

Максанова Л.А., Аюрова О.Ж.

УДК 541.6
ББК 24.7

Полимерные соединения и их применение: Учебное пособие/ Л.А.Максанова, О.Ж.Аюрова.-Улан-Удэ: изд.ВСГТУ, 2004- с.

В учебном пособии освещены наиболее распространенные высокомолекулярные соединения и материалы на их основе, как природного происхождения, так и синтетически полученные. Рассмотрены особенности строения макромолекул и реакции их получения, основные понятия о физико-химии полимеров и применение их в технике, в строительстве, машиностроении, в сельском хозяйстве, пищевой промышленности, быту, медицине, а также характеристика важнейших представителей полимеров, вопросы старения их и санитарно-гигиенические требования, предъявляемые к ним.

Полимерные соединения и их применение

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлениям «технология продуктов питания» (552400), «Производство продуктов питания растительного происхождения» (655600), «Технология продуктов специального назначения и общественного питания» (655700), «Пищевая инженерия» (655800), «Технология продуктов питания животного происхождения» (655900), «Биотехнология» (655500), «Товароведение и экспертиза товаров» (351100), «Технология и конструирование изделий легкой промышленности» (656100), «Технология и дизайн упаковочного производства» (656900), «Порошковая металлургия, композиционные и порошковые материалы, покрытия» (651300), «Технология художественной обработки материалов» (656700), «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» (653500), «Технология деревообработки» (656300).

Пособие может быть полезным для всех специалистов, работающих в различных отраслях промышленности.

Рецензенты: д.х.н., проф.Могнонов Д.М. – зам.директора Байкальского института природопользования СО РАН, д.т.н., проф. Хардаев П.К. – проректор ВСГТУ, д.т.н., проф. Ханхасаев Г.Ф. – зав.кафедрой ВСГТУ.

Улан-Удэ
2005

Введение

Каждая эпоха развития человечества всегда имела название, связанное с наименованием основного материала, из которого изготовлялись орудия производства: каменный век, бронзовый век, железный век. Время, в котором мы живем, все чаще называют веком полимеров, так как с каждым годом полимерные материалы все шире и уверенно проникают во все отрасли техники и быта человека.

Самыми распространенными химическими соединениями на земле являются неорганические полимеры, преимущественно соединения кремния (диоксид кремния, различные силикаты, алюмосиликаты), из которых построена земная кора. Органические высокомолекулярные вещества составляют главную часть сухой массы растительных и животных организмов.

К неорганическим полимерам относят неорганические высокомолекулярные соединения – кварц, слюда, тальк, асбест, графит, корунд, карбид бора, нитрид фосфора и др.

В своей практической деятельности люди использовали неорганические полимеры с незапамятных времен. Так, изделия из глины появились за 10-15 тыс. лет до нашей эры, изделия из стекла – за 3 тыс. лет. Однако они изучены значительно меньше, чем органические высокомолекулярные соединения из-за сложности строения неорганических полимеров.

Блестящие успехи органической химии и синтеза высокомолекулярных соединений и их изучение привели к созданию огромного количества разнообразных органических полимеров (пластмассы, синтетического волокна, синтетические каучуки).

Высокомолекулярные соединения имеют широкое применение во всех отраслях техники и быта человека. Они

используются как конструкционные материалы для создания машин, аппаратов, оборудования, самых различных деталей в самых разных отраслях.

Органические высокомолекулярные вещества являются основой, составляющей частью продуктов питания, пищевого сырья животного и растительного происхождения, искусственной пищи, строительных и многих других материалов различного назначения.

Они находят самое разнообразное применение в отраслях сельского хозяйства, строительного производства, машиностроения, пищевой промышленности и многих других. Из полимеров изготовляют пленки, тару, упаковочные, строительные, электротехнические изделия, материалы для покрытия теплиц, сооружений, спортплощадок, футбольных полей и т.д.

Потери при большом объеме производства продуктов питания, связанные с их транспортировкой, хранением и реализацией, приобретают огромные размеры. Применение полимерных материалов не только дает экономию за счет уменьшения потерь при транспортировке, хранении и реализации продуктов питания, но позволяет также коренным образом перестроить технологию пищевых производств, поднимая ее на новую более высокую ступень.

Применение полимерных материалов позволяет рационализировать упаковку многих продуктов питания, улучшить качество изделий, попадающих потребителю и существенно уменьшить потери. Например, использование синтетических фильтрующих тканей из волокна лавсан для очистки молока, отделения сыворотки в производстве творога и в процессах приготовления плавленых сыров, стуженного молока и твердых сыров дает большую экономию народному хозяйству при одновременном повышении качества продукта и улучшении условий и культуры производства.

На базе высокомолекулярных материалов существуют различные отрасли промышленности, возникают новые отрасли производства синтетического каучука, искусственных и синтетических волокон, пластических масс, пленок, лаков и красок, заменители кожи и электроизоляционных, строительных материалов и т.д.

Несмотря на их распространенность, доступность и тесную связь с жизнью человека, наука о полимерах выделилась в самостоятельную область знаний только в первой половине XX столетия. К середине прошедшего века выяснены строение и природа отдельных макромолекул, благодаря успехам, достигнутым органической, физической химией, развитию физико-химических методов исследования. Становление науки о полимерах связано с именами выдающихся ученых: А.М. Бутлерова, Г.Штаудингера, Н.Н.Семенова, С.С.Медведева, С.В.Лебедева, Х.С.Багдасарьяна, К.Циглера, Дж.Натта, У.Карозерса, Г.С.Петрова, В.В.Коршака, В.А.Каргина, их учеников и многих химиков и физиков.

Благодаря исследованиям ученых было установлено не только строение некоторых природных высокомолекулярных соединений, созданы принципиально новые типы полимеров, мало похожих на природные, но совмещающие в себе свойства органических и неорганических веществ. Получены стеклопластики и углеродные волокна, не уступающие по прочности стали, полимеры, превышающие по своей химической инертности благородные металлы и т.д. Можно сочетать в одном веществе любые желаемые свойства, что дает возможность высокомолекулярным соединениям постепенно проникать во все области промышленности, быта, медицины и др.

Изучение курса «Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе» позволяет ввести студентов в интереснейший мир больших молекул или «в мир обойденных

молекул» по словам крупнейшего химика XX века Г.Штаудингера.

Содержание курса дает возможность раскрыть закономерности протекания процесса получения высокомолекулярных соединений с заранее заданными свойствами, показать пути улучшения физико-механических, физико-химических показателей полимеров и материалов на их основе в связи с возросшими современными требованиями к ним в различных отраслях промышленности, особенно в пищевом производстве.

В учебном пособии рассматриваются вопросы изменения физико-химических, механических свойств, происходящих в различных условиях, при контакте полимеров с пищевыми продуктами, при применении и эксплуатации их в различных отраслях, а также явление старения полимеров, его предотвращение, санитарно-гигиенические требования к полимерам, вопросы утилизации использованных полимерных изделий.

Данное пособие написано на основе многолетнего опыта чтения курса в Восточно-Сибирском государственном технологическом университете студентам, обучающимся по направлениям «Технология продуктов питания», «Производство продуктов питания растительного и животного происхождения», «Технология продуктов специального назначения и общественного питания», «Товароведение и экспертиза товаров», «Пищевая инженерия», «Технология и дизайн упаковочного производства», «Технология и конструирование изделий легкой промышленности», «Производство строительных материалов, изделий и конструкций».

Авторы выражают глубокую признательность и благодарность профессорам Могнонову Д.М., Хардаеву П.К., Ханхасаеву Г.Ф. и сотрудникам кафедры и университета за ценные указания, советы.

Безусловно, работа не лишена недостатков, поэтому все критические замечания и пожелания читателей по содержанию учебного пособия автором будут с благодарностью приняты и рассмотрены.

I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ И РЕАКЦИИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

1. Высокомолекулярные соединения и их роль в природе и технике.

Молекулы огромного количества различных веществ по величине их молекулярных масс можно разделить на малые, средние и большие.

К низкомолекулярным соединениям относят вещества с молекулярной массой ниже 500, а вещества, обладающие большой молекулярной массой порядка $1 \cdot 10^4$ - 10^6 , называют высокомолекулярными. Молекулы высокомолекулярных соединений называют макромолекулами, а поведение и свойства их изучают в химии и физике высокомолекулярных соединений.

Многочисленные высокомолекулярные вещества проявляют особые физические свойства – большую деформируемость, способность образовывать растворы высокой вязкости, студни, гели, пленки, волокна и др.

Особые свойства высокомолекулярных соединений обусловлены, прежде всего, большой величиной их макромолекул, которая является причиной отличия этих веществ от низкомолекулярных соединений.

С точки зрения химического поведения нет различия между низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями. Также как у низкомолекулярных соединений бывают высокомолекулярные углеводороды (полиэтилен, полипропилен, каучук и др.), галогенпроизводные (поливинилхлорид, фторопласт и др.), спирты (поливиниловый спирт и др.), кислоты (полиакриловая, полиметакриловая и др.), эфиры (полиоксиметилен, лавсан и др.), амиды (капрон, нейлон, белки и др.), углеводы (крахмал, целлюлоза), и т.д.

Эти высокомолекулярные соединения дают те же характерные реакции, что и низкомолекулярные вещества соответствующего класса, но, несмотря на это в характере течения данных реакций имеются существенные отличия. Также методы исследования высокомолекулярных соединений во многом не похожи на те, которые применяются при изучении низкомолекулярных.

Поэтому основным содержанием химии и физики высокомолекулярных соединений является изучение тех особенностей в общих закономерностях, понятиях и методах исследования, которые вызваны большим размером макромолекул – гигантов. Высокомолекулярные соединения органического и неорганического характера так же как вода и воздух широко распространены на земном шаре.

Органические высокомолекулярные соединения являются основой живой природы. Живая природа развивается в окружении и взаимодействии с неорганическим миром, который построен в основном также из высокомолекулярных соединений. Важнейшие соединения, входящие в состав растений, являются высокомолекулярными веществами. Это крахмал, целлюлоза, белки, лигнин, пектиновые вещества и др. Высокомолекулярный полисахарид – крахмал является главной составной частью картофеля, пшеницы, овса, ржи, риса, ячменя, кукурузы и др. Ценные механические свойства древесины, хлопка, льна определяются в основном значительным содержанием в них другого высокомолекулярного полисахарида – целлюлозы. Полезные ископаемые – каменные бурые угли, торф также можно причислить к высокомолекулярным материалам, они представляют собой продукты геологического превращения растительных тканей (целлюлозы, лигнина).

В таблице 1 приведены составляющие высокомолекулярных соединений некоторых важнейших растительных материалов.

Таблица 1
Содержание высокомолекулярных соединений
в некоторых растительных материалах

	Содержание, в %на сухое вещество					
	<i>Целлюлоза</i>	<i>Крахмал</i>	<i>Лигнин</i>	<i>Прочие высокомолекулярные углеводы</i>	<i>Белки</i>	<i>Всего высокомолекулярных соед.</i>
1	2	3	4	5	6	7
Картофель	4,4	12-24	-	8,4	2,0	86,8
Пшеница	8-14	52-55 (67-75)	-	14,8	11-12	85-86
<i>Рожь</i>	2,6	54,0		10,7	9,9	75-80
Ячмень	4,3	48,1			10,3	70-72
Кукуруза	2,1	57,0 (65-82)		12	10,3	70-73
Рис	4-10,0	55,0 (до 82)		8	7,5	80-82
Горох	5,7	44,0			20,5	70-72
Соя	4,3	3,5			36,9	60-63
Морские водоросли	4-8	-	+	42-60		50-70
Древесина хвойная	56	-	27	14,8	-	97,8
Древесина лиственная	52	-	21,2	23,4	-	96,6
Хлопок	97-98	-	-	0,5-1	-	98-99
Лен	80-90	-	-	8-10	-	90-92

Поскольку ежегодно на земном шаре растительная масса возобновляется, то мир растений является гигантским источником производства высокомолекулярных соединений, в котором происходит биосинтез полисахаридов, лигнина и др.

В биологическом процессе получения этих соединений исходным сырьем является углекислый газ, который, будучи конечным продуктом окисления любых соединений углерода, непрерывно выделяется в атмосферу.

Углекислый газ в результате ассимиляции растениями претерпевает обратное превращение в сложные органические соединения. Фотосинтез, при котором происходит ассимиляция CO₂ и образование высших полисахаридов, суммарно выражается уравнением:



В результате такой реакции большое количество солнечной энергии в растениях трансформируется в труднорастворимую химическую энергию, которая аккумулируется в растительной массе, представляющей в основном высокомолекулярные соединения.

Энергия солнца, аккумулированная растениями, расходуется:

- в процессе усвоения питательных продуктов живыми организмами;

- в процессе сжигания или окисления растительной массы;

- в процессе геологического изменения (каменные бурые угли, торф) и других химических превращений.

В результате данных процессов происходит освобождение аккумулированной растениями энергии и образуется вновь углекислый газ. Таким образом, происходит круговорот углерода и сохраняется его баланс на земном шаре. Основной формой энергии, воспринимаемой живыми организмами, является химическая энергия, которую накапливают растения, обеспечивая существование жизни.

Высокомолекулярные соединения – белки являются главной составляющей частью всех веществ животного происхождения. Все ткани органов живого организма: кожа, волосы, кровь, мозг, мышечные, соединительные, роговые ткани, ткани внутренних органов, в основном, образованы из высокомолекулярных белковых веществ. В таблице 2 показано содержание белков в некоторых веществах животного происхождения.

Главное значение белков для человечества определяется их ролью в жизненных процессах. Функции белков крайне разнообразны. Мышечные белки - «исполнители работы», ферментные белки – катализаторы, строительные белки – структурные компоненты клеток и клеточных органелл, гормональные белки – регуляторы, иммунные белки – защитники организма от чужеродных веществ, транспортные белки доставляют низкомолекулярные вещества от одних органов и тканей к другим и т.д. «Жизнь – есть способ существования белковых тел» (Ф.Энгельс).

Таблица 2

Содержание белков в продуктах

а) животного происхождения

Виды продуктов и тканей	мясо	молоко	рыба	яйцо	кожа	шерсть	кровь	мозг	мышечные ткани
Содержание белков, % на сухое вещество	60-80	24	17-23	60	93-98	86-88	45	31-51	70-80

б) растительного происхождения

Виды продуктов	пшеница	кукуруза	рожь	ячмень	горох	бобы сои	семена масличных культур	капуста белокачанная	свекла
Содержание белков, % на сухое вещество	12-21	11-14	8-43	8-13	28-32	39,6	14-37	1,8	1,5

Таким образом, само существование растительного и животного организма возможно только в результате образования, превращения и распада высокомолекулярных белковых веществ и высших полисахаридов. Отсюда вся живая природа неразрывно связана с процессами образования и изменения высокомолекулярных соединений.

Для жизнеобеспечения живых существ и человека широко используются разнообразные материалы растительного и животного происхождения. Это – продукты питания – мясо, молоко, рыба, яйца, злаковые растения, картофель и др., а также материалы одежды – кожа, шерсть, натуральный шелк. Основной составляющей частью пищевых продуктов, материалов одежды являются высокомолекулярные соединения – белки и сложные углеводы.

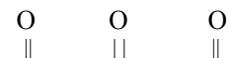
Важнейшую роль в жизнедеятельности животных и растительных организмов играют высокомолекулярные нуклеиновые кислоты. Рибонуклеиновые (РНК) и дезоксирибонуклеиновые (ДНК) кислоты представляют полиэферы

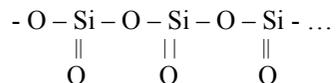
фосфорной кислоты и сахаров, содержащие различные остатки гетероциклических соединений. В длинных цепочках ДНК заложена программа для синтеза белков, неизменных участников всех химических процессов, протекающих в клетках. Молекулы ДНК через своих посредников РНК состоят из молекул двух десятков аминокислот миллиарды белковых макромолекул с самыми разнообразными функциями. Дезоксирибонуклеиновая кислота в комплексе с белками является материальным носителем наследственности. Таким образом, белки и нуклеиновые кислоты, являясь биоорганическими макромолекулами, обеспечивают жизнедеятельность всех организмов.

Другим природным органическим высокомолекулярным соединением, имеющим широкое техническое применение, является натуральный каучук, который получается из млечного сока тропического дерева – бразильской гевеи. Млечный сок (латекс) представляет собой водную дисперсию каучука, смол, белков и минеральных веществ.

Самыми распространенными соединениями на земле являются неорганические полимеры в виде песка, стекла, керамики, кварца, слюды, талька, асбеста, графита и др. Составная часть земной коры в основном представляют высокомолекулярные соединения оксидов кремния, алюминия и др. многовалентных элементов. Наиболее распространенными являются кремневый ангидрид $(\text{SiO}_2)_n$, в виде кварца, песка, горных пород, горного хрусталя, аметиста и др. Считают, что оксиды алюминия $[\text{Al}_2\text{O}_3]_n$ в виде минерала корунда, драгоценных минералов сапфира, рубина относятся к высокомолекулярным соединениям.

Силикаты – соли кремниевых кислот общей формулы $x \text{Э}_n\text{O}_m \cdot y \text{SiO}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$, где Э- атомы Na, Ca, Al, Mg и т.д. Атомы в цепи у силикатов соединены ковалентными связями, а цепи между собой – ионными связями:





Силикаты имеют слоистую и трехмерную кристаллическую структуру. К слоистым силикатам относятся тальк $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Mg}_6(\text{OH})_4$, разновидности природного асбеста – хризотил - асбест $\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{11})(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, слюда, алюмосиликаты – каолиниты, цеолиты и др. Цемент, бетон являются неорганическими высокомолекулярными соединениями. Высокомолекулярными соединениями считают разные модификации элементарного углерода – алмаз, графит, аморфный углерод. К углеродным полимерам относятся древесный и каменный угли, нефтяной и каменноугольный коксы, природный и искусственный графиты, углеродные прозрачные и непрозрачные стекла (алмазы). Они могут взаимно переходить друг в друга при высоких температурах и давлении.

Неорганические высокомолекулярные соединения еще мало изучены из-за сложности их строения, не удалось еще получить их в молекулярнодисперсном состоянии и нет возможности рассматривать физические и химические свойства их макромолекул.

Известно, что с увеличением молекулярной массы вещества подвижность их молекул уменьшается. Физические изменения веществ всегда связаны с перемещением молекул. А химические превращения невозможны без непосредственного контакта между молекулами реагирующих веществ, а также без перемещений, диффузионного проникновения одного компонента в массу другого и пр. Поэтому небольшие молекулы низкомолекулярных соединений, будучи значительно подвижнее макромолекул, гораздо легче подвергаются химическим и физико-химическим превращениям. В земных условиях только высокомолекулярные тела достаточно устойчивы к химическим и физическим изменениям. Исходя из этого, можно сделать вывод, что долговеч-

ность объектов живой и мертвой природы была бы ничтожной, если бы они состояли из низкомолекулярных соединений. Из высокомолекулярных соединений органические тела легче подвергаются изменениям, чем неорганические, а поэтому развитие и эволюция живой природы протекает интенсивнее развития и эволюции мертвой. Устойчивость неорганических высокомолекулярных тел очень велика, чтобы произошли какие-либо заметные изменения мертвой природы, требуются целые геологические эпохи.

Надо отметить, что устойчивость высокомолекулярных соединений, особенно органических, обусловлена не низким термодинамическим потенциалом, а малой подвижностью громоздких макромолекул и малой скоростью диффузионных процессов.

По мере увеличения числа атомов в молекуле возрастает число различных видов изомерии – структурной, стереоизомеров, конформаций. Так, для углеводорода $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ только число структурных изомеров составляет 1858, а для $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ достигает 366319 изомеров, но они низкомолекулярные. Теперь можно представить, какое огромное безграничное число изомеров имеет высокомолекулярное соединение. Отсюда можно объяснить бесконечное многообразие явлений природы, особенно жизненных явлений, так как подавляющее большинство природных процессов происходит за счет образования, изменения и превращения высокомолекулярных веществ.

В земных условиях непрерывно протекают разнообразные взаимные превращения низко- и высокомолекулярных соединений. Молекулы низкомолекулярных соединений благодаря своей подвижности легко перемещаются в пространстве, быстро вступают в контакт и взаимодействие друг с другом или с макромолекулами высокомолекулярных соединений, образуя, видоизменяя или расщепляя последние. Таким образом, молекулы низкомолекулярных соединений яв-

ляются источниками макромолекул в природе. Малая подвижность, сложные структуры макромолекул обуславливают длительное существование высокомолекулярных тел и их многообразие.

До настоящего времени из-за сложности и специфичности высокомолекулярных соединений не достаточно изучены конкретные пути и механизмы образования, изменения и распада макромолекул простейшего природного высокомолекулярного соединения.

Для своих нужд человек широко использует высокомолекулярные вещества как конструкционные материалы в различных отраслях промышленности, как топливо – источник энергии, как пищевые продукты, как вспомогательные, отделочные материалы и т.д. Многие отрасли промышленности занимаются переработкой высокомолекулярных материалов. Это – производство хлопчатобумажных, шерстяных и льняных текстильных волокон, натурального шелка, меховая и кожевенная, пищевая промышленность, деревообработка, целлюлозно-бумажная, резиновая промышленность, стекольная и керамическая промышленность, производство строительных материалов и др. Некоторые отрасли промышленности заняты расщеплением природных высокомолекулярных материалов с целью получения ценных пищевых продуктов и технических низкомолекулярных веществ. К ним относятся гидролизная промышленность (производство спирта гидролизом древесины), крахмально-паточные, пивоварение и другие бродильные производства. Также широкое развитие получают производства синтетических высокомолекулярных материалов. Такие отрасли промышленности как производство пластмасс, синтетического каучука, синтетических волокон, электроизоляционных материалов, клеев, лакокрасочная промышленность и др.

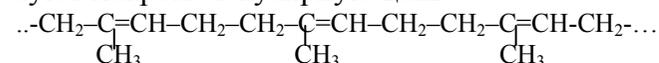
1.2. Основные понятия о высокомолекулярных соединениях.

Макромолекулы большинства высокомолекулярных соединений построены из одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов, которых называют элементарными звеньями. Такие высокомолекулярные соединения называют иначе полимерами, а низкомолекулярные вещества, из которых получают полимеры – мономерами.

Например, мономером крахмала является глюкоза $C_6H_{12}O_6$. Молекулы глюкозы, взаимодействуя многократно между собой, образует полимер общей формулы $[C_6H_{10}O_5]_n$, где элементарным звеном крахмала является ангидрид глюкозы. Так, элементарным звеном макромолекулы каучука $[C_5H_8]_n$, является остаток мономера – изопрена:



Молекулы изопрена, соединяясь между собой, образуют макромолекулярную цепь:



Число элементарных звеньев, входящих в состав макромолекулы, характеризуется степенью полимеризации и обозначают индексом n . Степень полимеризации связана с молекулярной массой полимера уравнением:

$$n = M/m,$$

где M и m – молекулярные массы соответственно полимера и мономера (элементарного звена). Молекулярная масса высокомолекулярного соединения равна произведению степени полимеризации на молекулярную массу мономера $M=n \cdot m$.

Величина степени полимеризации колеблется в широком интервале: от n , равного нескольким десяткам единиц, до n , исчисляемого сотнями тысяч и более. Полимеры с высокой степенью полимеризации считают высокомолекуляр-

ными соединениями, а с низкой степенью полимеризации – олигомерами. Однако не каждое высокомолекулярное соединение может считаться полимерным, поскольку существуют вещества с очень большой молекулярной массой, но в макромолекуле таких веществ нет чередования одинаковых элементарных звеньев. Поэтому их не называют полимерами. Например, некоторые белки нельзя считать полимерами, так как они представляют собой гигантские макромолекулы, состоящие из разных аминокислотных остатков.

Макромолекулы полимеров могут состоять из одинаковых по химическому строению молекул мономеров или из разных молекул мономеров. Полимеры, которые образованы из одинаковых молекул мономера, называют гомополимерами. Если в высокомолекулярном соединении элементарные звенья представляют собой остатки разных молекул мономеров, то такие полимеры называют сополимерами или смешанными полимерами. Полимерные соединения называют по названию мономера с прибавлением приставки «поли». Например, полимер, полученный из этилена, называют полиэтилен, из винилхлорида – поливинилхлорид, из акриловой кислоты – полиакриловая кислота и т.д.

Молекулы мономера, соединяясь между собой, образуют полимерные цепи различной структуры: линейные, разветвленные, пространственные (сетчатые).

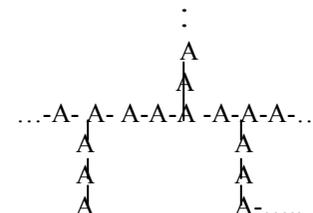
Линейные полимеры. Макромолекулы линейных полимеров образуют длинные цепи с очень высокой степенью асимметрии. Если остаток мономера обозначить буквой А, то линейный полимер можно изобразить следующим образом:



Линейный характер цепи имеют макромолекулы крахмала (амилоза – составная часть), целлюлоза, натуральный каучук, некоторые белки (казеин, зеин), многие синтетические полимеры.

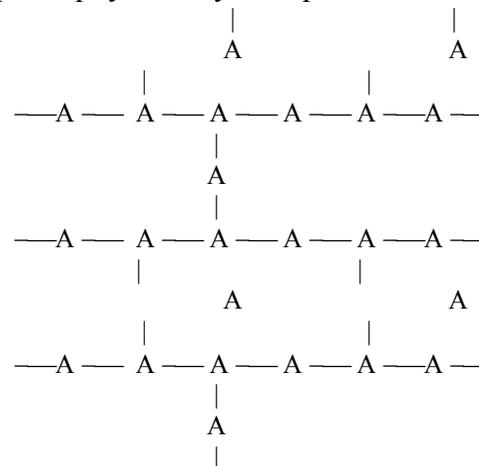
Макромолекулы *разветвленных* полимеров представляют собой длинные цепи (основная, или главная) с боковыми разветвленными. Число боковых ответвлений, а также отношение длины главной (основной) цепи к длине боковых цепей и взаимное расположение могут быть различными, оказывая существенное влияние на свойства полимера.

Схема разветвленной цепи:



К разветвленным полимерам относятся амилопектин крахмала, многие синтетические высокомолекулярные соединения.

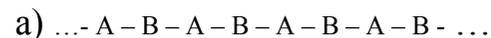
Пространственные (сетчатые) полимеры состоят из макромолекулярных цепей, соединенных друг с другом в трехмерную сетку поперечными химическими связями:



В пространственном полимере невозможно различить отдельные молекулы, так как все атомы его соединены между

собой в единую трехмерную сетку. Поэтому понятие «молекула» теряет свой обычный смысл. Из-за наличия прочной химической связи между цепями затрудняется их взаимное перемещение, поэтому полимеры не могут быть переведены в жидкое состояние без разрушения структуры. Пространственную структуру имеют белки шерсти, кварц $[\text{SiO}_2]_n$, алмаз $[\text{C}]_n$ и другие полимеры.

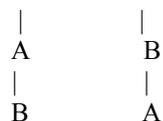
Сополимеры линейного, разветвленного, пространственного строения могут иметь разные структуры макромолекулярной цепи. Линейные сополимеры могут находиться в виде:



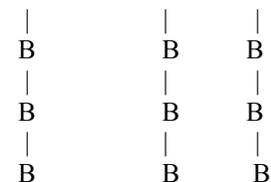
а также в виде блоксополимеров:



Разветвленные сополимеры находятся в виде смешанного:



а также в виде привитых сополимеров или графт-сополимеров:



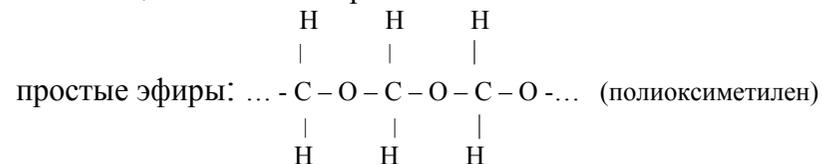
Все полимеры по строению главной цепи можно разделить на гомоцепные и гетероцепные.

Гомоцепные полимеры в своей основной цепи содержат одинаковые атомы. Например, полимеры, главные

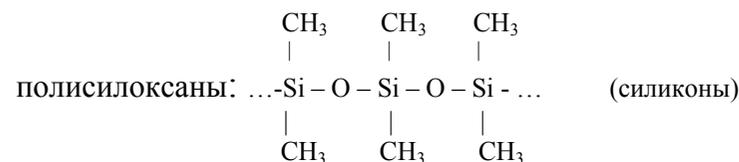
цепи которых состоят только из атомов углерода (карбоцепные) ...-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-..., кремния (полисиланы) ...-SiH₂-SiH₂-SiH₂-SiH₂-..., германия (полигерманы) ...-GeH₂-GeH₂-GeH₂-GeH₂-..., алюминия ...-Al-Al-Al-Al-... и др.



Гетероцепными называют полимеры, у которых главная цепь состоит из различных атомов. К ним относятся:



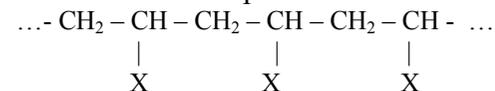
полиамиды: ...NH-CO- R₁-NH-CO-R₂-NH- CO-R₃- ... (белки)



1.2.1. Регулярность структуры

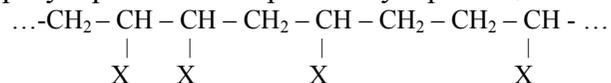
В зависимости от расположения в макромолекулярной цепи мономерных звеньев относительно друг друга могут образовываться различные структуры полимерных соединений – *регулярные* и *нерегулярные*.

Регулярность в цепи макромолекулы обуславливается присоединением мономерных молекул по схеме «голова к хвосту» (α, β-взаимодействие). Например, при полимеризации виниловых мономеров:



Иногда молекулы мономеров в некоторых участках цепи могут соединяться по схеме «голова к голове» или «хвост

к хвосту» (α,α или β,β -присоединение). Это ведет к нарушению регулярности в макромолекулярной цепи:

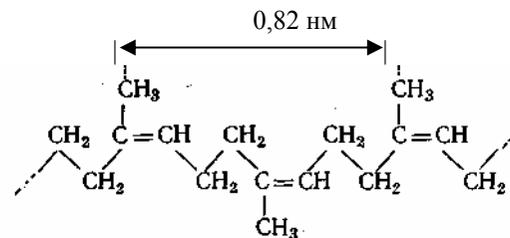


Такие полимеры называют нерегулярными. Нерегулярное строение имеют как линейные, так разветвленные полимеры и сополимеры. Нерегулярность в цепи разветвленных полимеров могут быть обусловлены разной степенью разветвленности, поскольку места присоединения боковой цепи, число ответвлений и длина могут быть различными.

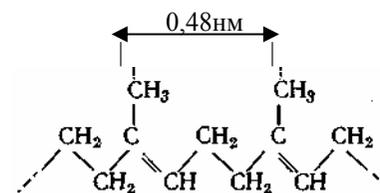
Нерегулярность макромолекулярной цепи характерна при беспорядочном чередовании мономеров различного химического строения. Таковыми являются сополимеры, полученные путем совместной полимеризации или поликонденсации.

Если регулярность макромолекулярной цепи элементарных звеньев соблюдается не только в плоскости, но и в пространстве, то такие полимеры называют *стереорегулярными* (стереоспецифическими). Регулярное расположение звеньев или заместителей в пространстве приводит к пространственной (конфигурационной) изомерии в виде геометрической (цис- и транс-изомерии) и оптической (D-, L-ряд).

Геометрическая (цис-, транс-форма) изомерия характерна для полимеров, которые содержат в главной цепи макромолекулы двойные связи. В цис-изомерах цепи атомов углерода располагаются относительно плоскости каждой двойной связи по одну и ту же сторону, а в транс-изомерах – по разные стороны. Примером таких полимеров являются макромолекулы натурального каучука и гуттаперчи:



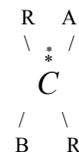
цис-изомер (натуральный каучук)



транс-изомер (гуттаперча)

Если в цепи макромолекулы таких полимеров диеновые остатки связаны беспорядочно в цис- и транс-положениях, то они *стереонерегулярны*.

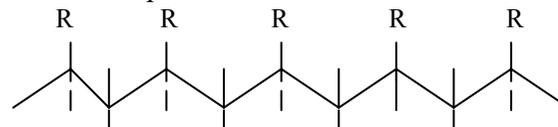
Полимеры с конфигурацией в D-, L-изомерии имеют в своей макромолекулярной цепи асимметрические атомы углерода:



Такие стереорегулярные полимеры делятся на изотактические и синдиотактические.

Изотактические полимеры характеризуются тем, что

все соседние асимметрические атомы углерода на протяжении макромолекулярной цепи, имеют одинаковые пространственные конфигурации (все D- или все L-формы). В общем виде можно изобразить:



На рисунке 1 показано схематическое изображение спирали изотактического полипропилена $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$. Черные шары – атомы углерода, а белые шары: маленькие – атомы водорода, большие – метильные группы. Слева – пространственное расположение атомов и групп. Справа: та же цепь внутри цилиндра, атомы водорода не показаны L-конфигурации.

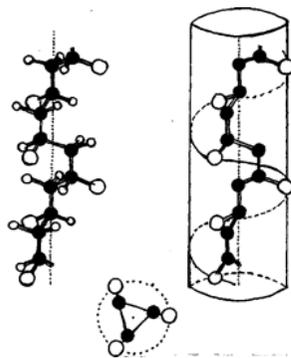
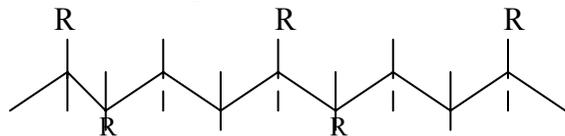
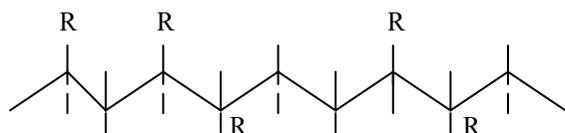


Рис. 1. Схема спирали изотактического полипропилена

Полимеры, у которых макромолекулы построены из звеньев с противоположной пространственной конфигурацией каждого следующего асимметрического атома углерода в цепи (чередующиеся D-, L-формы), называют *синдиотактическими*, которые имеют вид:



Полимеры, у которых в расположении заместителей в каждом звене макромолекулярной цепи нет определенной закономерности в расположении D,L-форм, считают *атактическими*:



1.2.2. Полярность полимера

Для макромолекул полимеров, состоящих из различных атомов, характерной особенностью является полярность, которая обусловлена разным сродством атомов к электрону. Так, ковалентная связь молекулы H-Cl и H-F полярна, вследствие того, что атом хлора или фтора имеет большее сродство к электрону, чем у атома водорода, что приводит к увеличению средней плотности электронного облака у атома галогена, чем у атома водорода. Такая молекула приобретает некоторый электрический, или дипольный момент D , численное значение которого определяют по произведению электрического заряда q на расстояние между зарядами l : $D=q \cdot l$.

Величина зарядов составляет около 10^{-10} эл.ст.ед., а расстояние между зарядами равно приблизительно 10^{-8} см, тогда дипольные моменты имеют величины порядка $10^{-10} \cdot 10^{-8} = 10^{-18}$ эл.ст.ед.·см (1 дебай). Значения дипольных моментов лежат в пределах от 0 до 10 дебай. У молекул, состоящих из одинаковых атомов и симметрично построенных молекул и дипольный момент равен нулю (H_2 , O_2 , Cl_2 , CH_4 , C_2H_6 и др.). Алифатические углеводороды построены симметрично, поэтому их дипольный момент равен нулю, и они неполярны. Молекулы, образованные из различных атомов (H_2O , HCl , CH_3COOH и др.), построены несимметрично, дипольные моменты их больше нуля. Например, дипольный момент воды равен $1,84 \cdot 10^{-18}$ эл.ст.ед.·см.

Макромолекулы в зависимости от состава и строения могут быть полярны, неполярны. Полимеры углеводородного ряда – полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиизопрен и др. неполярны. Наиболее полярными полимерами являются целлюлоза, крахмал, поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, полиметилакриловая кислота, полиакрилонитрил, которые содержат большое число полярных групп: $-OH$, $-COOH$, $-CN$. Менее полярны полимерные эфиры. Дипольный момент макромолекул равен векторной сумме ди-

польных моментов полярных групп, распределенных вдоль цепи. Поэтому значение дипольного момента макромолекулы в первую очередь определяются конформационной формой цепи.

Однако присутствие полярных групп в молекуле не всегда может характеризовать наличие полярности в молекуле в целом. Если полярные группы в молекуле расположены симметрично, то их электрические поля взаимно компенсируются, поэтому дипольный момент таких молекул равен нулю. Например, дипольный момент четыреххлористого углерода равен нулю. В молекуле политетрафторэтилена (фторопласта, тефлона), связь C-F полярна, но эти связи углерода и фтора расположены симметрично, поэтому электрическое поле полимерного звена симметрично и в целом макромолекула фторопласта неполярна, хотя содержит большое число полярных связей.

2. Классификация высокомолекулярных соединений.

Высокомолекулярные соединения могут быть образованы из многих элементов. Это зависит от его положения в периодической системе Д.И. Менделеева. Для образования полимера элемент должен иметь минимум две валентности, т.е. быть бифункциональным или более. Поэтому элементы первой группы, а также одновалентные элементы не способны образовывать полимеры. Устойчивость получаемых полимеров (гомоцепных или гетероцепных) зависит от прочности связи между атомами. Величины энергий связи между атомами представлены в таблице 3.

Из сравнения значений (табл.3) видно, что наиболее прочными являются связи между атомами углерода, наименее прочными – между атомами кислорода и азота. По-видимому, малая прочность связей между O-O и N-N, является причиной отсутствия полимерных соединений кисло-

рода и азота. Остальные элементы потенциально могут образовывать гомоцепные высокомолекулярные соединения. Величины связи между разными атомами в гетероцепных полимерных соединениях значительно выше, чем в гомоцепных полимерах. Поэтому полимеры, образованные в сочетании этих атомов, характеризуются высокой прочностью. Например, особенно прочные связи имеют бор с кислородом и азотом, кремний с кислородом, полимеры, которых являются высокопрочными, высокоплавкими веществами.

Таблица 3.

Энергия связи между атомами

Между одинаковыми атомами (гомоцепные полимеры)		Между разными атомами (гетероцепные полимеры)	
связь атомов	энергия связи, кДж/моль	связь атомов	энергия связи, кДж/моль
C-C	344,0	B-O	513,0
S-S	280,0	B-N	448,5
P-P	228,0	Si-O	384,0
Se-Se	215,0	B-C	382,7
Te-Te	210,7	P-O	351,3
Si-Si	193,5	C-O	339,7
Sb-Sb	180,6	C-N	283,8
Ge-Ge	168,6	As-O	277,3
As-As	167,7	Al-C	264,9
N-N	159,0	C-S	264,4
O-O	146,2	Si-S	261,9
		C-Si	247,7

Высокомолекулярные соединения в зависимости от содержания в своем составе тех или иных элементов делятся на органические, элементоорганические и неорганические.

Органическими полимерами являются соединения, макромолекулы которых состоят из атомов углерода, водорода, кислорода, азота, серы, галогенов. В таблице 4 пред-

ставлены мономеры и их полимеры в соответствии с классификацией, принятой в органической химии.

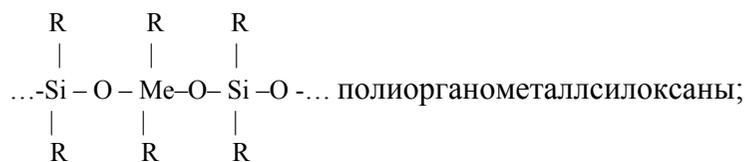
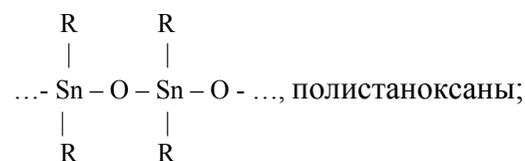
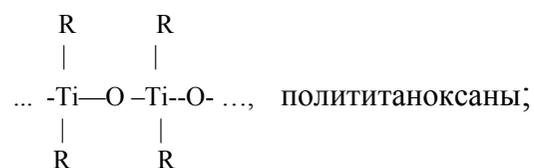
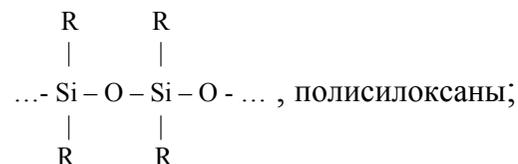
Таблица 4

Наиболее распространенные мономеры и их полимеры.

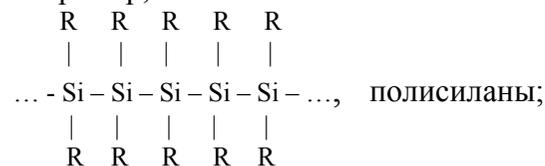
Мономера и название	Полимер и название
1	2
1. Карбоцепные полимеры	
CH ₂ =CH ₂ этилен	-[CH ₂ -CH ₂] _n - полиэтилен
CH ₂ =CH-CH ₃ пропилен	-[CH ₂ -CH(CH ₃)] _n - полипропилен
CH ₂ =CH-C ₂ H ₅ бутилен	-[CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)] _n - полибутилен
CH ₂ =CH(CH ₃) ₂ изобутилен	-[CH ₂ -C(CH ₃) ₂] _n - полиизобутилен
CH ₂ =CH-C ₆ H ₅ стирол	-[CH ₂ -CH(C ₆ H ₅)] _n - полистирол
CH ₂ =CH-CH=CH ₂ бутадиен	-[CH ₂ -CH=CH-CH ₂] _n - полибутадиен
CH ₂ =C-CH=CH ₂ изопрен	-[CH ₂ -C=CH-CH ₂] _n - полиизопрен
CH ₃	CH ₃
CH ₂ =C-CH=CH ₂ хлоропрен	-[CH ₂ -C=CH-CH ₂] _n - полихлоропрен
Cl	Cl
CH ₂ =CHCl винилхлорид	-[CH ₂ -CHCl] _n - поливинилхлорид
CH ₂ =CCl ₂ винилиденхлорид	-[CH ₂ -CCl ₂] _n - поливинилиденхлорид
CF ₂ =CF ₂ тетрафторэтилен	-[CF ₂ -CF ₂] _n - политетрафторэтилен
CF ₂ =CFCl трифторхлорэтилен	-[CF ₂ -CFCl] _n политрифторхлорэтилен
---	---
CH ₂ =CH аллиловый спирт	-[CH ₂ -CH] _n - полиаллиловый спирт
CH ₂ OH	CH ₂ OH
CH ₂ =CH виниловые простые	-[CH ₂ -CH] _n - поливиниловые простые
OR эфиры	OR эфиры
CH ₂ =CH виниловые сложные	-[CH ₂ -CH] _n - поливиниловые сложные
OCOR эфиры	OCOR эфиры
CH ₂ =CH акролеин	-CH ₂ -CH- полиакролеин
CHO	CHO
CH ₂ =CH метилвинилкетон	-CH ₂ -CH- полиметилвинилкетон
COCH ₃	COCH ₃
CH ₂ =CH акриловая кислота	-CH ₂ -CH- полиакриловая кислота
COOH	COOH
CH ₃	CH ₃
CH ₂ =C метакриловая	-CH ₂ -C- полиметакриловая
COOH кислота	COOH кислота

1		2	
CH ₂ =CH COOR CH ₃	акрилаты	-[CH ₂ -CH] _n - COOR CH ₃	полиакрилаты
CH ₂ =C COOR	метакрилаты	-[CH ₂ -C] _n - COOR	полиметакрилаты
CH ₂ =CHCN	акрилонитрил	-[CH ₂ -CH] _n - CN	полиакрилонитрил
CH ₂ =CH CONH ₂	акриламид	-[CH ₂ -CH] _n - CONH ₂	полиакриламид
CH ₂ =CHNH ₂	виниламин	-[CH ₂ -CH] _n -NH ₂	поливиниламин
CH ₂ =CH N	N-	-[CH ₂ -CH] _n - N	
H ₂ C C=O H ₂ C CH ₂	винилпиролитон	H ₂ C C=O H ₂ C CH ₂	поливинилпиролитон
HO[CH ₂] _m OH	двухатомные спирты	-O-[CH ₂] _m -O-	простые полиэферы
H ₂ C=O CH ₂ -CH O	метаналь оксид этилена	-[CH ₂ O] _n - -[CH ₂ -CH ₂ -O] _n -	полиоксиметилен полиэтиленоксид
HO-R-COOH O	оксикислота угольная	-[O-R-CO] _n -	сложные полиэферы
H-O-C-OH +HO-R-OH	кислота + двухатомный спирт	-[O-CO-O-R-O] _n -	поликарбонаты
HOArOH + HOOC-R-COOH	двухатомный фенол + двухосновная кислота	-[O-Ar-O-CO- -R-CO] _n -	полиарилаты
HOCO-R-COOH	двухосновная кислота	-[CO-R-CO-O] _n -	полиангидриды
HO-R-OH + +CH ₂ -CH ₂ O	двухатомный спирт+оксид этилена	O-R-O-CH ₂ -CH] _n OH	эпоксидные полимеры
NH ₂ -R-NH ₂ + HOCO-R-COOH	диамины+ двухосновная кислота	-[NH-R-NH- -CO-R ¹ -CO] _n -	полиамиды
O=C=NH-R- -NH=C=O + +HO-R ¹ -OH	диизоцианаты + двухатомный спирт	-[CO-NH-R-NH- -CO-O-R ¹ -O] _n -	полиуретаны

Элементоорганические полимеры могут быть:
 а) соединения, цепи которых состоят из атомов углерода и гетероатома (кроме атомов азота, кислорода, серы) таковыми являются:

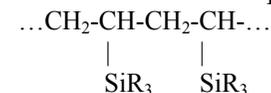


б) соединения, имеющие цепи неорганической природы. Например,



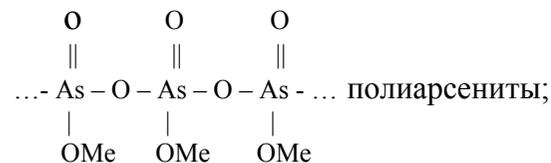
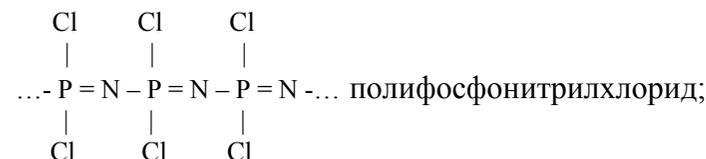
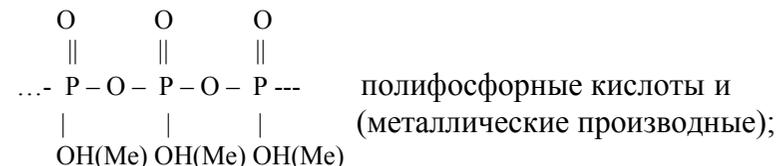
в) соединения из углеродной цепи с боковыми ответвлениями из гетероатомов (за исключением атомов азота, ки-

слорода, серы, галогенов). К ним относятся карбоцепные кремнийорганические полимеры:

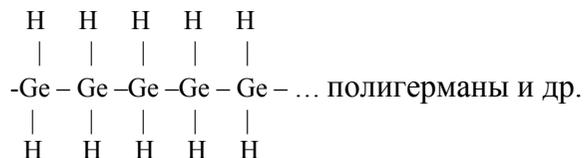
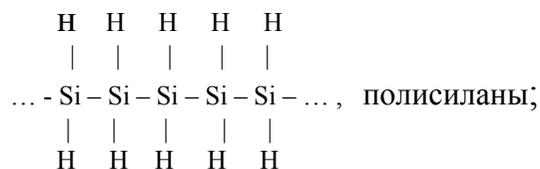


Макромолекулы неорганических полимеров в основном состоят из элементов IV-VI групп периодической системы Д.И.Менделеева. Неорганические полимеры еще очень мало изучены. Неорганическим полимером являются соединения на основе оксидов кремния $[\text{SiO}_2]_n$, алюминия $[\text{Al}_2\text{O}_3]_n$, силикатов, алюмосиликатов.

К полимерным неорганическим соединениям относятся:

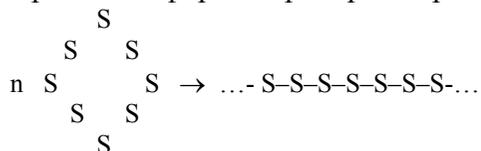


Гомоцепные неорганические полимеры представляют полисиланы, полигерманы и др.



Белый фосфор имеет форму тетраэдра P₄, при нагревании до 500⁰С переходит в полимерное состояние – красный фосфор. Более упорядоченное строение имеет черный фосфор, который получается нагреванием белого фосфора при 200⁰С и давлении 12000 ат.

Линейные полимеры легко образуют сера и селен. Ромбоэдрическая форма серы при нагревании:

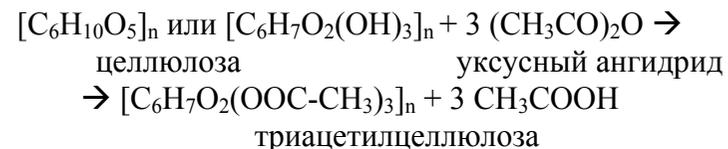


По происхождению высокомолекулярные соединения делятся на природные (натуральные), искусственные и синтетические.

Природными высокомолекулярными веществами является большая группа полимеров: белки и их разновидности, крахмал, гликоген, целлюлоза, пектиновые вещества, натуральный каучук, гуттаперча, слюда, кварц, асбест и др.

Искусственные полимеры получают из природных путем химической модификации. К ним относятся нитроцеллюлоза, ацетатное, вискозное волокна, хлоркаучук и др. Например, ацетатное волокно образуется в результате реак-

ции ацилирования целлюлозы ангидридами уксусной кислоты:



Промежуточные соединения – моно-, диацетилцеллюлозы.

Синтетические полимеры получают из низкомолекулярных соединений – мономеров. Такими являются полиэтилен, полипропилен, полистирол и многие другие.

По отношению высокомолекулярных соединений к нагреванию их делят на *термопластические* и *термоактивные*.

Термопластические полимеры при нагревании постепенно меняют свои свойства и при достижении определенной температуры они переходят в вязкотекучее состояние. Плавление происходит преимущественно в результате уменьшения сил межмолекулярного взаимодействия и увеличения кинетической энергии молекул. При охлаждении жидких термопластических полимеров наблюдаются обратные явления, и полимер из жидкого состояния постепенно переходит в твердое. Так как при этом химическая природа полимера не изменяется, то процесс плавления и процесс отверждения можно многократно повторять. К термопластическим полимерам относятся многие синтетические полимеры – полиэтилен, полипропилен, поликапролактан и др.

Термоактивные полимеры не восстанавливают свои свойства при нагревании и последующем охлаждении. Это связано с наличием свободных функциональных групп или неопределенных связей в макромолекулярной цепи полимера и в результате взаимодействия с другой макромолекулой возникают новые химические связи между ними, и по-

лимер приобретает сетчатую (пространственную или трехмерную) структуру.

Высокомолекулярные соединения в отличие от низкомолекулярных соединений обладают способностью проявлять при деформировании эластические свойства. Если низкомолекулярным соединениям характерны только упругая и пластическая деформация, то полимеры имеют еще и высокоэластическую деформацию. У каждого полимера эта деформация проявляется по-разному. Так, каучук деформируется на сотни процентов при нормальных условиях, а полиметилметакрилат (органическое стекло) подвергается деформации лишь при температуре более 80⁰С. Легко деформирующиеся полимеры при нормальных условиях считают эластомерами.

Полимеры, которые трудно деформируются, называют *пластомерами* (пластиками, пластмассы). Они широко применяются для изготовления деталей машин, полимерных стекол, товаров широкого потребления.

1.4. Особенности строения и свойств высокомолекулярных соединений

1.4.1. Полидисперсность полимеров.

Характерной особенностью высокомолекулярных соединений является наличие цепных молекул, имеющих последовательно связанных многочисленных атомов. Длинные цепные макромолекулы связаны различными связями вдоль цепи и между цепями. Вдоль цепи атомы соединяются между собой химическими связями длиной 0,1-0,15 нм, а между цепями происходит взаимодействие за счет слабых межмолекулярных сил на расстояниях порядка 0,3-0,4 нм. Такая особенность строения высокомолекулярных соединений обуславливает комплекс особых свойств и их отличие от низкомолекулярных веществ. Наиболее резко отличаются высокомолекулярные соединения от низкомолекулярных своими физическими свойствами, что определило выделе-

ние химии высокомолекулярных соединений в самостоятельную область науки.

Главной особенностью в свойствах полимерных веществ является совершенно новое понятие молекулярной массы и ее большая величина. Низкомолекулярные соединения имеют постоянную величину молекулярной массы.

Эта константа характеризует индивидуальность химического вещества. Изменение величины молекулярной массы говорит о переходе в другое вещество с другими свойствами. По мере увеличения молекулярной массы различие в физических свойствах высокомолекулярных соединений сглаживается, и полимеры теряют свою индивидуальность.

Высокомолекулярные соединения представляют собой смеси макромолекул с различной длиной цепи, иногда и различной структуры. Таким образом, в своем составе полимерное соединение имеет макромолекулы с разными величинами молекулярной массы. Такую неоднородность макромолекул по размерам и структуре характеризуют понятием *«полидисперсность»* по молекулярной массе, или *макромолекулярная полидисперсность*. Вследствие этого молекулярная масса высокомолекулярных соединений является величиной *среднестатистической*, а не постоянной (константой), характерной для низкомолекулярных веществ. Поэтому в химии высокомолекулярных соединений пользуются понятием средней молекулярной массы. Ряд полимерных веществ одинакового химического строения, которые отличаются только по молекулярным массам, называют полимергомологическим (полимергомологи). Линейные полимеры являются полимергомологами различной степени полимеризации и для них характерна полидисперсность по длине макромолекулярной цепи. Для определения полидисперсности разветвленных полимеров и сополимеров надо учитывать не только разные размеры основной цепи макромолекул, но и

степень разветвленности, длину боковых ответвлений, состав звеньев основной и ответвлений.

Степень полидисперсности макромолекул зависит от свойств исходных мономеров, из которых получают полимер, и условий протекания реакции полимеризации. При одинаковых условиях синтеза полимера степень полидисперсности определяется реакционной способностью конечных, промежуточных продуктов, поскольку в данном процессе синтеза полимера параллельно происходят разнообразные побочные реакции. В результате побочных реакций возникают боковые ответвления, происходит отщепление низкомолекулярных соединений с образованием двойной связи, новых функциональных групп, которые взаимодействуя с функциональными группами соседних макромолекул, ведут к получению разветвленных, пространственных структур полимера. Повышению степени полидисперсности способствуют увеличение количества катализатора или инициатора, вводимого в процесс образования полимера, а также повышение температуры реакции и присутствие растворителя или разбавителя.

Высокомолекулярные соединения невозможно разделить на химически индивидуальные вещества. Можно разделить на отдельные полимергомологи в виде нескольких фракций, каждая из которых значительно менее полидисперсна, чем исходный полимер. Фракционирование полимера проводят методами дробного растворения, дробного осаждения, ультрацентрифугированием, исследованием скорости диффузии, которая различна для макромолекул разной величины. Степень полидисперсности полимера определяют по величинам предельных значений средних молекулярных весов фракций и изображают кривыми распределения полимера по молекулярной массе (рис 2).

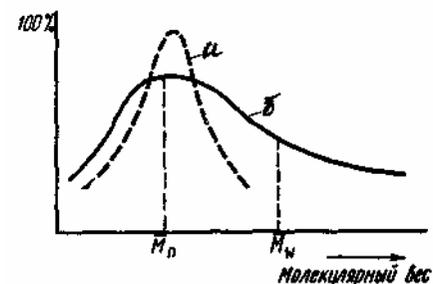


Рис.2 Кривые распределения по молекулярной массе

На рисунке изображены два полимера с различной полидисперсностью. Кривая *a* соответствует полимеру более однородному по молекулярной массе, чем полимер с кривой распределения *б*, имеющим одинаковую степень полимеризации.

Молекулярную массу полимеров в основном определяют в их разбавленных растворах. Для этого используют методы осмометрии, вискозиметрии, седиментации, светорассеяния, ультрацентрифугирования, диффузии.

Неоднородность характерна для полимеров не только по молекулярной массе, но и по химическому составу. Неоднородность по химическому составу связана с тем, что в макромолекулярной цепи может содержаться элементарные звенья различного состава. Химическая неоднородность присуща полимерам, имеющим функциональные группы - гидроксильные, карбоксильные, эфирные и др. в боковой цепи. Такую неоднородность имеют поливиниловый спирт, целлюлоза, ацетилцеллюлоза, нитроклетчатка и др. Например, в триацетате целлюлозы элементарные звенья в цепи имеют разное количество ацетильных групп, которое составляет в промышленном образце полимера 54-58 %, т.е. более трети элементарных звеньев цепи представляют моно-, диацетатные группы.

1.4.2. Межмолекулярное взаимодействие полимеров

По мере увеличения молекулярной массы понижается давление паров высокомолекулярных соединений и падает практически до нуля. Это связано с большим значением сил межмолекулярного взаимодействия макромолекулярных цепей полимера. Вследствие этого при нагревании высокомолекулярных соединений не наблюдается заметной летучести, а при достижении определенной температуры происходит деструкция макромолекулы, не достигнув температуры агрегатного перехода. Поэтому высокомолекулярные соединения нелетучи, неспособны переходить в газообразное состояние. Поэтому они находятся в двух агрегатных состояниях: твердое и жидкое.

Межмолекулярные силы полимеров, также как у химически связанных атомов в цепи, имеют электрический характер. В отличие от валентных сил они не обладают свойством насыщаемости и не связаны с переходом или смещениями электронов.

Межмолекулярные силы полярных макромолекул обуславливаются ориентационным эффектом, т.е. взаимодействием жестких диполей соседних молекул. Макромолекулы, имеющие постоянные дипольные моменты, могут притягивать неполярные молекулы, индуцируя диполи в них. Такой эффект характеризуется как *индукционный*. Он не велик. В молекулах также могут возникать *дисперсионный* эффект притяжения за счет взаимодействия мгновенных диполей, которые появляются в результате того, что электрон находится на некотором расстоянии от ядра. Вследствие постоянного движения электронов направление мгновенного дипольного момента непрерывно меняется, и при любом взаимном расположении ядер и электронов в атоме возникают противоположно заряженные полюса, которые обуславливают межмолекулярное притяжение.

Дисперсионные эффекты в отличие от ориентационных не зависят от температуры. Действие их усиливается при увеличении количества электронов, особенно валентных, а также при уменьшении связи электронов с атомными ядрами, что определяется большими значениями константы ионизации и поляризуемости молекул.

Ориентационные эффекты с повышением температуры значительно ослабевают за счет дезориентации над влиянием усиливающегося теплового движения молекул. В целом действие межмолекулярных сил быстро уменьшается по мере удаления молекул друг от друга.

Межмолекулярные силы во много раз меньше валентных (химических). При возрастании молекулярной массы вещества суммарный эффект межмолекулярных сил может стать весьма ощутимым, так как каждый атом является их источником. Поэтому у высокомолекулярных соединений, имеющих большие макромолекулы и огромное число атомов, суммарный эффект межмолекулярных сил может даже превосходить величину валентных сил. Такая возрастающая роль межмолекулярных сил у полимеров является одной из важнейших особенностей высокомолекулярных соединений, что качественно отличает их от низкомолекулярных веществ. Многие специфические свойства высокомолекулярных соединений: нелетучесть, растворимость с набуханием, высокая вязкость растворов, механические свойства, способность к образованию волокон и др. связаны с большой величиной энергии межмолекулярного взаимодействия. Величину этих сил судят по *энергии когезии*. Энергия когезии представляет собой полную энергию, необходимую для удаления молекулы из жидкого или твердого состояния. Она приблизительно равна теплоте испарения или сублимации при постоянном объеме и определяется на основе термодинамических данных. Энергия когезии увеличивается по мере возрастания молекулярной массы, когда она превышает энергию химиче-

ской связи, вещество при нагревании разлагается без испарения, чем и можно объяснить, что высокомолекулярные соединения не способны переходить в газообразное состояние, нелетучи.

Величина энергии когезии также зависит от химического строения молекулы и от наличия в ней тех или иных функциональных групп. Наиболее прочная связь между молекулами образуется из веществ, содержащих полярные группы.

Наличие в макромолекуле легко поляризуемой двойной связи, электроотрицательных атомов (O, Cl, N и др.), а также водородной связи (группы OH, COOH, CONH и др.) повышает силу сцепления межмолекулярного взаимодействия. Водородная связь, будучи значительно слабее валентных сил, но прочнее обычных межмолекулярных, оказывает сильное влияние на свойства некоторых высокомолекулярных веществ (целлюлоза, белки и др.). Если исключить образование водородной связи, заменить водород на CH_3 -остаток в OH, COOH, CONH-группах, то энергия когезии падает, что ведет к изменению свойств полимерных соединений (увеличение растворимости, снижение температуры плавления и т.д.).

Энергия когезии зависит от упорядоченности макромолекул, от плотности их упаковки и от регулярности строения полимерной молекулы.

1.5. Получение высокомолекулярных соединений.

Высокомолекулярные соединения выделяют из природных материалов, получают их в результате химических реакций низкомолекулярных веществ (мономеров) синтетическим путем, путем химических превращений самих полимеров.

1.5.1 Момеры

Момеры – исходные вещества для получения полимеров представляют собой низкомолекулярные соединения, молекулы, которых, взаимодействуя между собой, образуют макромолекулы. Таковыми являются молекулы, которые имеют в своем составе кратные связи, неустойчивые циклы, реакционноспособные функциональные группы не менее двух (см. табл.4). Сырьем для получения мономеров в основном является нефть, попутные газы нефтедобычи и природный газ, а также продукты переработки каменного угля и других видов твердого топлива (рис.3, 4, 5).

Полимеры, синтезируемые из мономеров, получают по реакциям полимеризации и поликонденсации.

Полимеризация является разновидностью реакции присоединения. Реакция присоединения большого числа молекул мономера между собой происходит за счет разрыва кратных связей, раскрытия циклов без выделения побочных продуктов, вследствие чего полимер и мономер имеет один и тот же элементарный состав.

Поликонденсацию можно рассматривать как частный случай реакции замещения, при которой происходит процесс образования высокомолекулярного соединения за счет способных к взаимодействию функциональных групп. При этом молекула каждого мономера должна содержать не менее двух функциональных групп. Реакция сопровождается с отщеплением низкомолекулярных побочных продуктов (вода, аммиак, HCl и др.). В результате этого состав высокомолекулярного соединения, полученного реакцией поликонденсации, будет отличаться от элементарного состава исходного мономера. Этим отличается процесс полимеризации от поликонденсации.

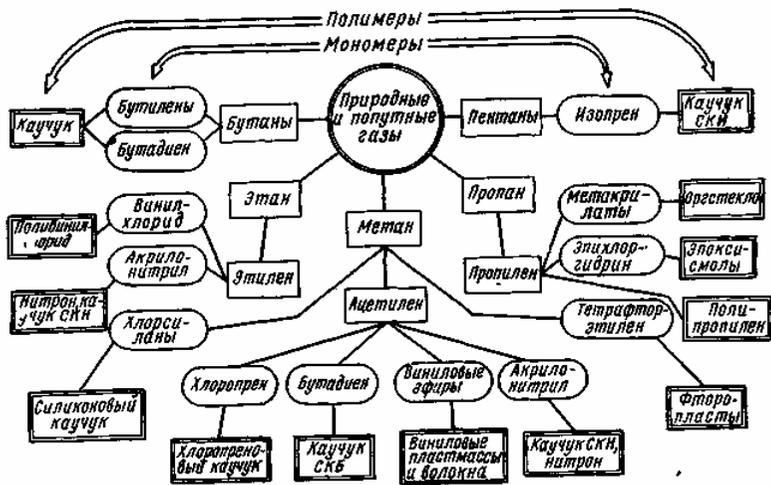


Рис. 3. Схема переработки углеводородных газов в полимеры

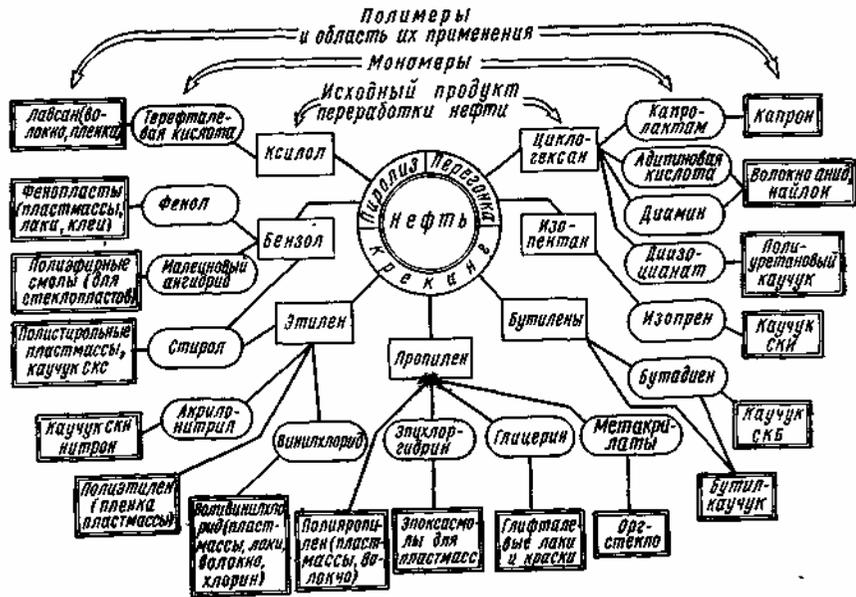


Рис. 4. Схема переработки нефти в полимеры

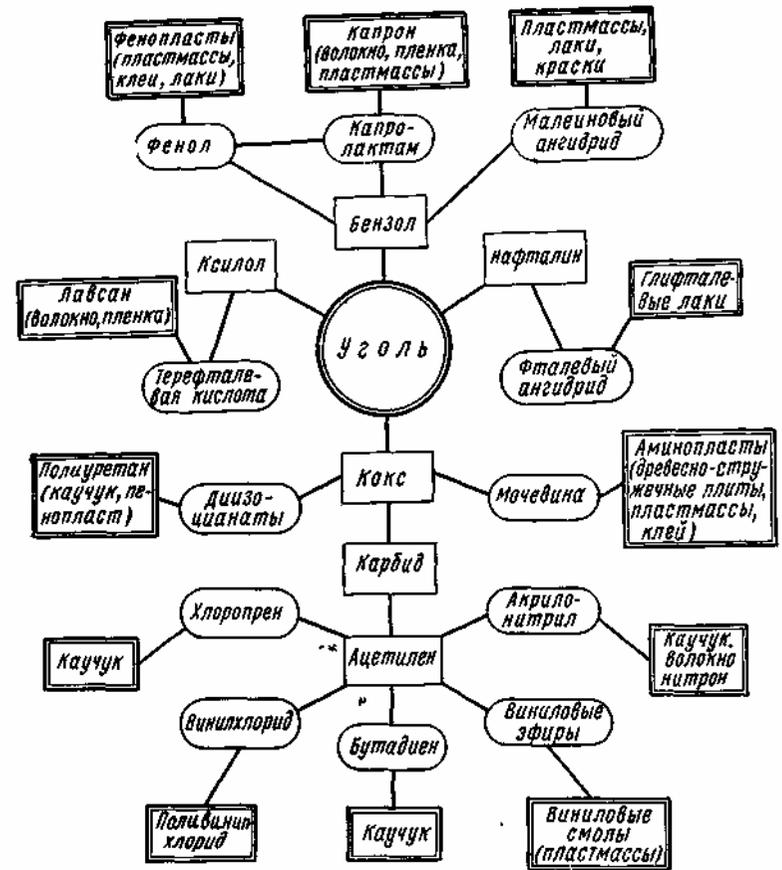


Рис. 5. Схема переработки каменного угля в полимеры

1.5.2. Полимеризация.

Процесс полимеризации состоит в последовательном многократном присоединении молекул мономеров друг с другом и в зависимости от механизма реакции полимеризация делится на цепную и ступенчатую.

Как и всякая химическая реакция, процесс полимеризации протекает с разрывом одних валентных связей и с воз-

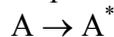
никновением новых. Разрыв связей может происходить гомолитически с возникновением свободных радикалов или гетеролитически с образованием ионов.

Цепная полимеризация.

Механизм реакции полимеризации разработан С.С.Медведевым, Х.С.Багдасарьяном и другими исследователями на основании теории цепных реакций, разработанной академиком Н.Н.Семеновым лауреатом Нобелевской премии.

Для реакции цепной полимеризации присуще то, что развитие кинетической цепи сопровождается ростом молекулярной цепи и промежуточные частицы нестабильны. Эти активные центры передаются другим мономерным звеньям, и после каждого присоединения количество активных центров остается постоянным, а длина растущей полимерной частицы увеличивается. Согласно теории цепной реакции процесс полимеризации протекает в три стадии:

1. Образование активного центра, инициирование:



2. Рост цепи: $A^* + A \rightarrow A_1^*$



} активные частицы

3. Обрыв цепи:



В зависимости от характера промежуточных активных частиц реакция цепной полимеризации делят на радикальную и ионную.

При *радикальной полимеризации* молекулы мономеров могут превращаться в свободные радикалы под влиянием тепла, световой и ионизирующей радиации, некоторых химических соединений (инициаторов) и др. В зависимости

от этого радикальная полимеризация делится на термическую, фото-, радиационную, инициированную и др.

Полимеризация в присутствии инициаторов является наиболее распространенной реакцией получения высокомолекулярных соединений. В качестве инициаторов используют в небольшом количестве (0,1-1%) неорганические и органические перекиси, гидроперекиси, азо-, диазосоединения и др., которые легко распадаются на свободные радикалы. Чаще всего для полимеризации применяют из перекисных соединений:



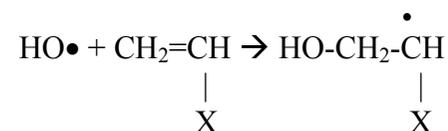
Радикальная полимеризация как процесс цепной реакции протекает в три элементарные стадии.

Рассмотрим процесс полимеризации виниловых мономеров в присутствии инициаторов, в частности, перекиси водорода:

1. Активация, или инициирование:

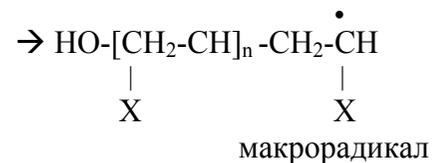
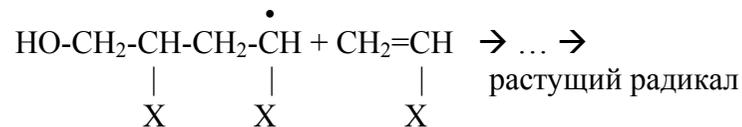
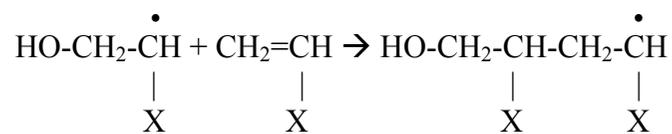
Перекиси легко распадаются при небольшом нагревании на свободные радикалы, например перекись водорода H_2O_2 или $HO-OH \rightarrow 2 HO\bullet$

Эти радикалы играют роль активных центров, присоединяясь к мономеру. Они вызывают рост цепи:



2. Рост цепи:

Реакция роста цепи осуществляется путем присоединения к свободным радикалам молекул мономера, и образование макрорадикала, также может происходить в последующем передача цепи:

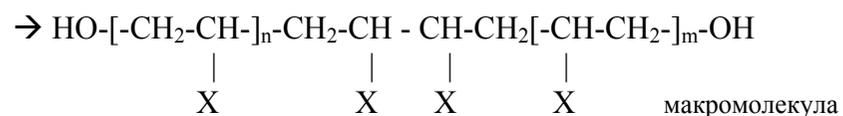
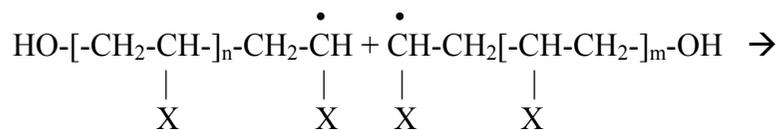


По мере израсходования молекул мономера, в реакционной среде концентрация активных макрорадикалов увеличивается и в какой-то момент происходит насыщение или дезактивация макрорадикалов.

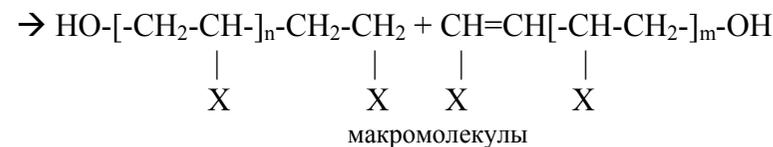
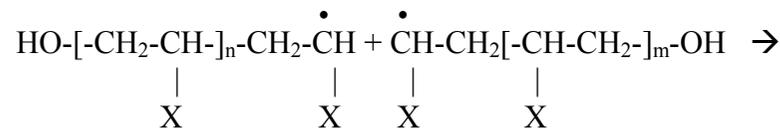
3. Обрыв цепи.

Обрыв реакционной цепи осуществляется путем рекомбинации свободных радикалов, макрорадикалов, по реакции диспропорционирования или в результате реакций передачи цепи.

а) Реакция рекомбинации происходит в результате взаимодействия двух макрорадикалов или растущего макрорадикала и свободного низкомолекулярного радикала



б) Реакция диспропорционирования может осуществляться в результате перехода атома водорода одного макрорадикала к другому, при этом образуется две макромолекулы, одна из которых имеет на конце двойную связь:



Обрыв растущей цепи возможен и в результате взаимодействия свободного радикала с молекулой низкомолекулярного соединения и, таким образом, прекращается рост цепи. Такие вещества называют ингибиторами (к ним относятся, например, гидрохинон, тринитробензол и др.). Химические соединения, которые являются только агентами передачи цепи, но не оказывают влияния на скорость полимеризации, но определяют молекулярный вес полимера, называют регуляторами полимеризации. Регуляторы вводят в реакционную смесь в строго дозированных количествах. Исходя из этого, видно, что на скорость реакции радикальной полимеризации и на свойства получаемого полимера большое влияние могут оказать примеси, растворители, присутствующие в реакционной среде, играя роль инициаторов, ингибиторов, регуляторов. Поэтому высокая степень чистоты мономера является определяющей при получении однородного полимера высокого качества.

Ионная полимеризация. Реакция получения полимеров, при которой активным центром является ион углерода, называют ионной полимеризацией. Положительный ион углерода есть карбониевый ион или карбокатион (C⁺), соот-

ветственно реакцию полимеризации называют карбониевой, или катионной. Отрицательно заряженный ион углерода (C⁻) – карбанион, а реакция полимеризации – карбанионная, или просто анионная. Для превращения углерода в ион применяют различные катализаторы, и поэтому ионная полимеризация называется также каталитической.

Катионная полимеризация. Процесс получения полимеров протекает в три стадии:

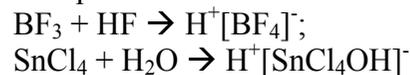
1. Превращение мономера в активную форму – катион:

- а) образование активных центров;
- б) переход мономера в катион.

2. Рост цепи. К карбониевому иону присоединяются мономеры с образованием высокомолекулярных катионов посредством цепного процесса.

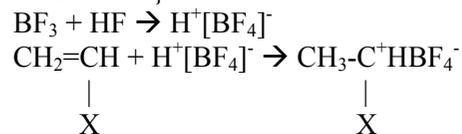
3. Обрыв цепи. Разрушение или превращение макроиона с образованием макромолекулы.

Катализаторами катионной полимеризации применяют чаще всего галогениды металлов, т.е. катализаторы Фриделя-Крафтса. Наиболее широко применяемые соединения: AlCl₃, BF₃, SnCl₄, TiCl₄ и др., а также неорганические кислоты. Катализаторы катионной полимеризации активируются сокатализаторами – водой, галогенводородами и др. соединениями. Например, при полимеризации мономеров в присутствии катализаторов и сокатализаторов первой стадией является образование комплексной кислоты:



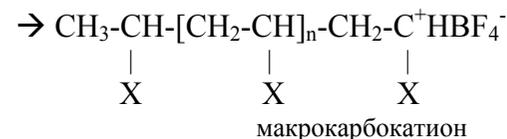
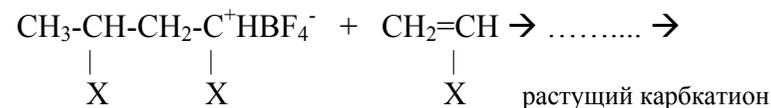
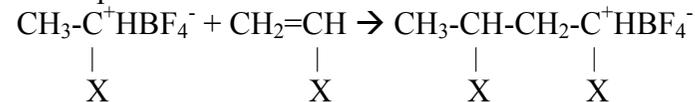
Так, механизм катионной полимеризации виниловых мономеров:

1. Активация:

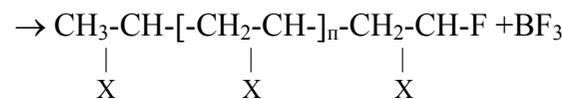
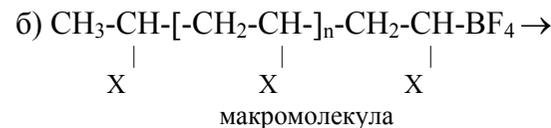
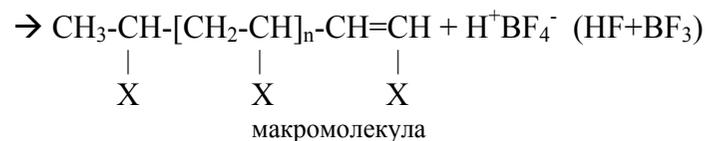
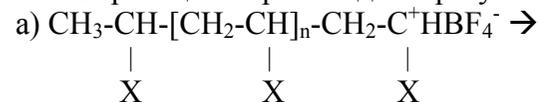


Присоединение протона идет согласно правилу Марковникова В.В.

2. Рост цепи состоит из множества элементарных актов присоединения молекулы мономера к растущей ионной паре:



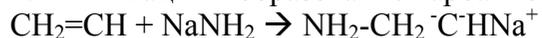
3. Обрыв цепи происходит в результате ряда реакций:



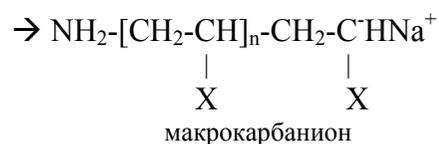
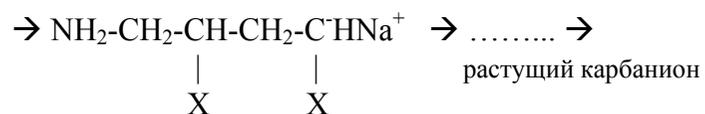
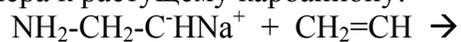
Анионная полимеризация. В качестве катализаторов анионной полимеризации применяются щелочные металлы, их гидриды, амиды, металлоорганические соединения, некоторые щелочи и др.

Например, полимеризация виниловых мономеров в присутствии амида натрия в жидком аммиаке:

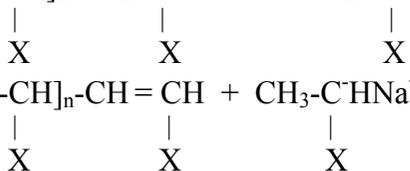
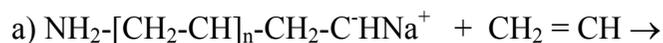
1. Активация – образование карбаниона



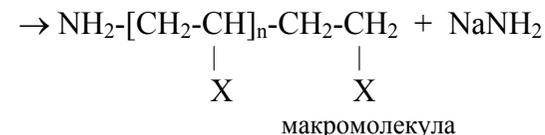
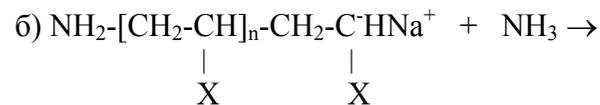
2. Рост цепи идет за счет присоединения молекул мономера к растущему карбаниону:



3. Обрыв цепи происходит в результате передачи цепи через молекулы мономера или присутствующих веществ (NH_3):



макромолекула



В ряде случаев, когда скорость обрыва цепи в ионной полимеризации путем передачи цепи мала, могут образоваться так называемые «живущие» полимеры, т.е. полимеры, из которых после завершения процесса синтеза сохраняются на концах активные группы и при введении новых порций мономера или других реагентов способны к дальнейшему росту макроионов. «Живущих» полимеров чаще образуются при анионной полимеризации. С их помощью можно получить привитые, блок-сополимеры.

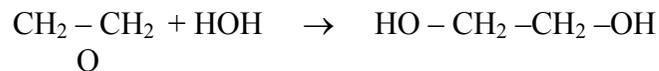
Скорость процесса ионной полимеризации и степень полимеризации полученного полимера зависят от природы мономера, катализатора, сокатализатора, растворителя, от условия проведения процесса – температуры, концентрации реагирующих веществ.

Ступенчатая полимеризация. Процесс получения полимера в результате реакции постепенного присоединения молекул мономера друг к другу за счет миграции какого-либо подвижного атома от одной молекулы к другой называют ступенчатой полимеризацией. Альдегиды, кетоны, некоторые гетероциклические соединения полимеризуются по ступенчатому механизму. Ступенчатую полимеризацию иногда называют гидролитической, поскольку активный центр образуется в результате взаимодействия мономера с водой.

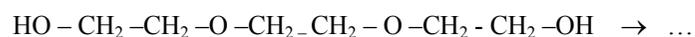
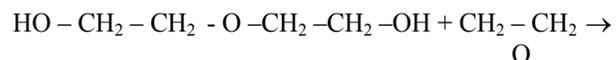
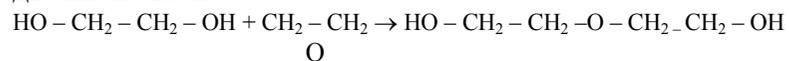
Примеры ступенчатой полимеризации

Полимеризация окисления этилена:

1. Образование активного центра

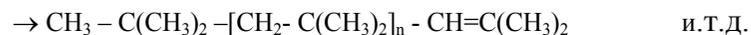
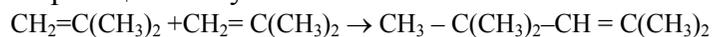


2. Рост цепи идет за счет переноса атома водорода активного центра к молекуле мономера и разрушение цикла или двойной связи



растущая цепь ... $\rightarrow \text{HO} [\text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{CH}_2} - \text{O}]_n - \text{H}$
макромолекула

Полимеризация изобутена:



По ступенчатому механизму протекает процесс полимеризации циклических эфиров, альдегидов, лактамов, тиоэфира, дисульфидов и др.

Механизм реакции ступенчатой полимеризации на всех этапах близок процессу поликонденсации, т.е. эти закономерности этих процессов близки между собой.

Влияние условия проведения на процесс полимеризации.

На свойства полимера, получаемого путем полимеризации, кроме вида инициаторов, катализаторов и их концентрации, существенное влияние оказывают температура, давление процесса синтеза. С повышением как температуры, так и давления значительно увеличивается скорость полимеризации. Изменения температуры влияет также на

строение образующихся полимеров. Так, полимеризация бутадиена при повышенных температурах приводит к образованию циклического димера, а не цепных макромолекул. Полимерные цепи бутадиена образуются при температуре ниже 60°C. Выявлено, что большинство мономеров при более низких температурах образует полимеры с высокой молекулярной массой. Высокая температура приводит к увеличению степени разветвленности полимера.

Повышение давления позволяет понизить температуру полимеризации, что дает возможность получить полимеры с более высоким молекулярным весом, а также ускорить процесс протекания.

Способы проведения процесса полимеризации.

Процесс полимеризации проводят различными способами:

1. Полимеризация в блоке или массе.
2. Полимеризация в растворе.
3. Эмульсионная полимеризация.
4. Суспензионная (гранульная) полимеризация.

Полимеризация в блоке или массе. Блочную полимеризацию проводят в массе жидкого мономера при определенной температуре и давлении. Если полимер растворяется в мономере, то постепенно по мере протекания процесса вязкость раствора увеличивается и превращается в сплошной монолитный блок полимера. Готовый полимер может иметь форму сосуда в виде блока, стержня, трубки и т. д. Таким путем получают прозрачное органическое стекло. Если полимер нерастворим в мономере, то продукт получается в виде порошка или пористого тела.

Блочной полимеризацией можно получать полистирол, полиалкилметакрилат, поливинилацетат, полибутадиен и многие другие. Использование этого метода в технике ограничено, поскольку он обладает рядом недостатков. Полимеры, полученные таким способом, отличаются большой полидисперсностью, что связано повышением вязкости реакци-

онной массы и затруднением отвода теплоты реакции полимеризации. В результате этого в реакционной массе возникают местные перегревы, что снижает среднюю степень полимеризации при широких распределениях по молекулярным массам. Часто при этом происходят передачи цепи через молекулу полимера, и макромолекула приобретает разветвленную структуру. Местные перегревы обуславливают различное давление паров мономера в различных местах реакционной массы и это создает в блоке полимера внутреннее напряжение.

При блочной полимеризации наблюдается значительная усадка полимеризующейся массы, что уменьшает точность отливки. Это связано с различной плотностью полимера и исходного мономера. Эти недостатки можно уменьшить или сократить путем проведения процесса полимеризации при низких температурах и небольшой скоростью.

При получении полимера, нерастворимого в мономере полимеризация в блоке проводится как непрерывный процесс с удалением полимера из реакционной среды. Таким способом получают поливинилхлорид, полиакрилонитрил.

Полимеризация в растворе. Процесс проводится в основном в органических растворителях в присутствии инициаторов, катализаторов, регуляторов двумя путями:

а) В растворителе растворяется мономер и образующий полимер. Такой раствор можно использовать непосредственно в виде лака, клеев и различного рода пропиток. Такой способ часто называют «лаковым»

б) Мономер растворяется в применяемом растворителе, а полимер нерастворим в нем. По мере образования полимера выпадает в осадок, который отделяют из реакционной среды.

Полимеризация в растворе имеет ряд преимуществ по сравнению с блочной полимеризацией: проведение перемешивания раствора улучшает теплообмен и получаемый по-

лимер более однороден по молекулярной массе, хотя имеет не очень большую величину. Небольшая молекулярная масса полимера связана с протеканием реакций передачи цепи через молекулы растворителя особенно активно, если последние содержат подвижные атомы или атомные группировки. Такие растворители играют роль регулятора (телогена), полимеризацию называют теломеризацией.

Если полимер нерастворим в растворителе, и процесс передачи цепи не имеет существенного значения, то можно получить высокомолекулярные соединения со сравнительно большой молекулярной массой. Так, при ионной полимеризации метилметакрилата в 50%-м растворе метанола в воде можно получить полимер со степенью полимеризации порядка 2000.

Эмульсионная полимеризация проводится в жидкости, не растворяющей ни мономер и ни образующий полимер. Мономер диспергируется в жидкости, чаще в воде, и подвергается полимеризации в виде эмульсии. Полученный продукт представляет собой раствор, схожий на латекс натурального каучука, часто эмульсионную полимеризацию называют «латексной». Эмульсии термодинамически неустойчивы, для повышения ее устойчивости добавляют эмульгаторы, которые представляют поверхностно-активные вещества, адсорбирующие на поверхности раздела двух фаз (мономер-растворитель). В качестве эмульгаторов применяется вещества, содержащие полярную группу и достаточно большой углеводородный остаток. Таковыми являются соли высших карбоновых кислот (мыла), алкилсульфокилот и др. Реакция полимеризации происходит в мицеллах мыла, содержащих растворенный в них мономер. В конце полимеризации реакционная среда представляет собой синтетический латекс. При нагревании и добавлении электролитов (кислоты, соли) к латексу происходит коагуляция с выпадением полимера в виде порошка. Латексные полимеры удобны для пригото-

ния резиновых смесей, с которыми легко смешиваются наполнители, другие ингредиенты. Они широко применяются для формования волокна, пропитки, в производстве водных красок (с добавлением красителей), в качестве клеев и др.

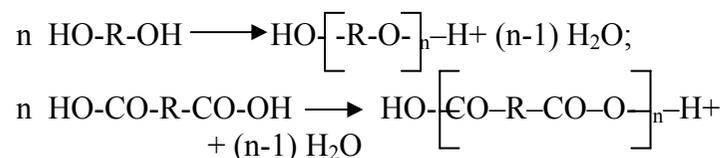
Суспензионная полимеризация проводится также как эмульсионная, но только вместо эмульгаторов используют гидрофильные полимеры, как крахмал, желатин, поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, а также стабилизаторы в виде тонкодисперсной глины, окиси алюминия, талька и др. Стабилизаторы адсорбируются на поверхности капель, образующихся при перемешивании дисперсии мономера и воды, и препятствуют их слиянию. Капли достаточно большие (в диаметре 0,1-5 мм), полимеризация происходит внутри них, образуя шарообразные частицы в виде гранул, бисер, которые легко оседают при прекращении перемешивания. Суспензионная (или бисерная, гранульная, жемчужная) полимеризация, по существу является разновидностью блочной полимеризации, гранулы представляют «микроблоки». При эмульсионной и суспензионной полимеризации за счет протекания процесса в мицеллах, микроблоках, интенсивность перемешивания исключает перегревы, что облегчает отвод тепла, обеспечивает получать полимеры с высоким молекулярным весом, с малой полидисперсностью, а также высокомолекулярные соединения со стереорегулярной структурой.

1.5.3. Поликонденсация

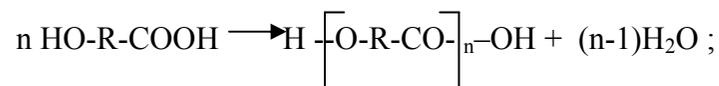
Реакция получения высокомолекулярных соединений путем полконденсации идет за счет взаимодействия между собой мономеров, имеющих би-, более функциональных групп. Поликонденсация характерна для веществ, содержащих в своем составе не менее двух функциональных групп: группы OH, подвижные водороды, NH₂, COOH, галогены и другие. Функциональность мономеров оказывает влияние на строение и свойства получаемых полимеров. При поли-

конденсации бифункциональных соединений получают линейные или циклические высокомолекулярные продукты, а из три-, тетрафункциональных соединений – полимеры разветвленных структур и пространственного строения. Реакции поликонденсации мономеров протекают следующими путями:

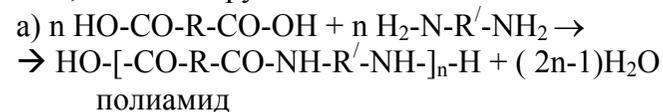
1. Взаимодействием молекул мономеров с одготипными функциональными группами. Примерами таких реакций являются синтез простых полиэфигов, полиангидридов:



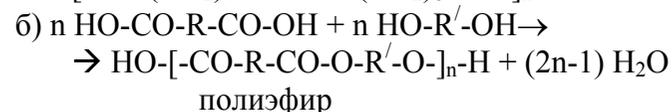
2. В результате реакции взаимодействия молекул с разнотипными функциональными группами. Таких как оксикислоты и их галогенангидриды, аминокислоты и их галогенангидриды. Например:



3. Из смеси соединений с разнородными функциональными группами. Так реагируют многоосновные кислоты, их хлорангидриды с ди-, триаминами, двух трехатомными спиртами, угольной кислоты с дифенолами, изоцианаты с аминами и спиртами. Примерами таких полимеров являются нейлон 6-6, лавсан и другие:

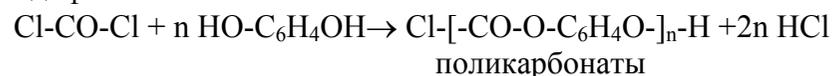


Найлон 6-6 представляет собой полиамид адипиновой кислоты гексаметилен диамина:

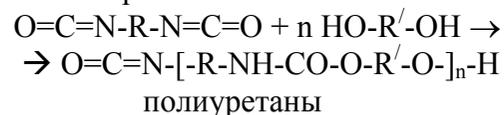


Лавсан получают из терефталевой кислоты и этиленгликоля, и является полиэфиром - полиэтилентерефталат: $\text{H}[-\text{O-CO-C}_6\text{H}_4\text{CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}]_n\text{-H}$

в) Полиэфиры - поликарбонаты получают из угольной кислоты и их производных (хлорангидридов, диэфиров) и дифенолов:

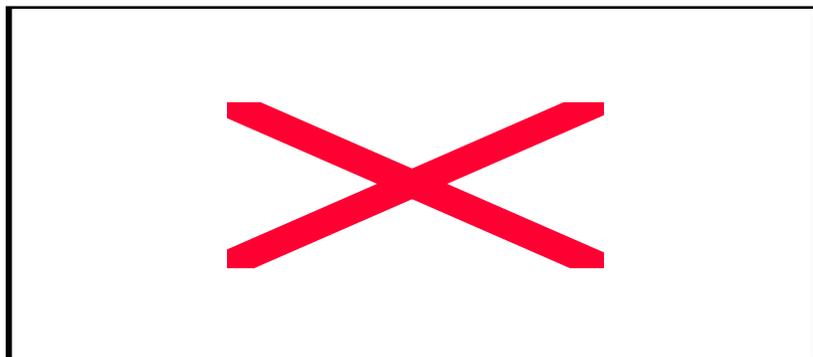


г) Взаимодействием диизоцианата с диаминами или двухатомными спиртами:



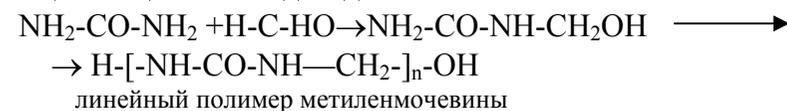
4. Поликонденсация с присоединением - процесс взаимодействия фенолов, анилинов, мочевины, меламина с альдегидами.

Так, фенол реагирует с формальдегидом с предварительным присоединением, затем с отщеплением воды:



Резол при дальнейшем нагревании легко переходит в разветвленную структуру, в полимер с редкой пространственной сеткой (резитол), а затем в полимер с частой пространственной сеткой - в твердый продукт-резит.

Взаимодействие мочевины, меламина и других азотсодержащих веществ с альдегидами:



Линейный полимер может переходить в трехмерную структуру.

Поликонденсация - равновесный обратимый процесс. Процесс полконденсации ускоряется в присутствии катализаторов: минеральные кислоты, кислые соли, окислы металлов, щелочные, галогениды металлов, щелочи.

Поскольку поликонденсация является обратимым процессом, то при некоторых условиях устанавливается равновесие, при котором образуется полимер с определенным молекулярным весом. Молекулярная масса (20-50 тыс.) полимера полученного поликонденсацией, как правило, имеет меньшую величину, чем продукты полимеризации. Для получения полимера с более высоким молекулярным весом необходимо соблюдать строго эквивалентные соотношения исходных мономеров и удалять низкомолекулярные побочные продукты из реакционной среды, сдвигая равновесие в сторону образования высокомолекулярного продукта. Избыточное количество одного из исходных мономеров всегда приводит к образованию низкомолекулярных продуктов.

Повышение температуры и концентрации мономеров оказывает благоприятное действие реакции полконденсации, а также способствует обратной реакции - деструкции. Реакция деструкции обусловлена взаимодействием полимерных молекул с низкомолекулярными продуктами поликонденса-

ции, мономерами, еще не вступившими в реакцию или находящимися в избытке.

Повышение температуры ускоряет ряд нежелательных побочных реакций: декарбоксилирование, окисление аминогрупп, отщепление аммиака, воды и т.д., что ведет к исчезновению концевых функциональных групп и к прекращению роста полимерной цепи, а также приводит к деструкции высокомолекулярных соединений. Эти процессы способствуют к уменьшению молекулярного веса полимера.

Способы проведения поликонденсации.

Реакцию полимеризации практически проводят в расплаве, растворе, эмульсии, суспензии, в твердой и газовой фазах и на границе раздела фаз в присутствии катализатора и без него. Наиболее распространенными методами является *поликонденсация в расплаве*. Мономеры, катализаторы загружают в реактор и нагревают смесь до температуры, превышающей температуру плавления полимеров на 10-20⁰С. Для предотвращения протекания побочных реакций (окисление, деструкция, декарбоксилирование и др.) процесс проводят в инертной среде и заканчивают обычно в вакууме (для более полного удаления выделяющихся побочных веществ). Например, полиамид 6-6 (наylon) получают в автоклаве из нержавеющей стали в отсутствие воздуха при температуре 200⁰С.

Другим распространенным способом получения полимера является *поликонденсация в растворе*. При поликонденсации в растворе достигается полное удаление побочных продуктов реакции, улучшает гомогенизацию реакционной массы, увеличивает скорость реакции, обеспечивает более простой отвод теплоты, выделяемой в процессе конденсации. В настоящее время поликонденсацией в растворе получают полиуретаны, поликарбонаты, некоторые полиэфиры и полиамиды.

Эмульсионная поликонденсация является одним из гетерофазных способов получения высокомолекулярных соединений. В качестве дисперсной среды используют воду.

1.5.4. Особенности процессов полимеризации и поликонденсации

Полимеризация

1. Элементарный акт происходит в результате реакции присоединения первичной активной частицы к мономеру с разрывом π-связи
2. В каждом последующем акте вновь образуется активный центр. Продуктом реакции является активная макромолекулярная частица.
3. Уменьшение количества мономера в процессе полимеризации происходит мгновенно, полимер образуется уже на начальной стадии реакции. Молекулярная масса полученного полимера в дальнейшем не изменяется.
4. Увеличение длительности протекания реакции полимеризации приводит к возрастанию количества выхода полимера. Длительность процесса не влияет на молекулярную массу полимера.

Поликонденсация

1. Элементарный акт связан с взаимодействием двух молекул би-, полифункциональных соединений.
2. В каждом элементарном процессе происходит исчезновение двух активных центров (функциональных групп каждого из мономеров)
3. Уменьшение количества мономера происходит постепенно, наибольшее количество его уменьшается на начальной стадии. Молекулярная масса полимера возрастает по мере протекания реакции.
4. Увеличение длительности процесса поликонденсации приводит к возрастанию молекулярной массы полимера до определенного предела. Длительность процесса не оказывает влияния на выход полимера.

Литература:

1. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1981.
2. Лосев И.П., Гростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. –М.: Химия, 1971.
3. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. –М.: Химия, 1976.
4. Анохин В.В. Химия и физико-химия полимеров. –Киев: Вища. Шк., 1987.
5. Дувакина Н.И., Чуднова В.М. и др. Химия и физика высокомолекулярных соединений. –Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1984.
6. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.: Химия, 1964.
7. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. –М.: Мир, 1974.
8. Коршак В.В., Виноградова С.В. Равновесная поликонденсация. –М.: Наука, 1968.
9. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. –М.: Наука, 1972.
10. Энциклопедия полимеров. –М.: Советская энциклопедия, 1972, т.1, 1974, т.2, 1977, т.3
11. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. Изд. АН СССР, 1959.
12. Химия биологически активных природных соединений. Под ред. Н.А. Преображенского и Р.П. Евстигнеевой, М.: Химия, 1976.
13. Роговин З.А. основы химии и технологии химических волокон. –М.-Л.: Химия, 1974.
14. Волькенштейн М.В. Молекулы и жизнь. – М.: Наука, 1965.
15. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. –М.-Л.: Химия, 1965.
16. Мономеры. Сб. статей. Под. ред. акад. В.В. Коршака. –М.: ИЛ. - 1953.
17. Справочник химического состава пищевых продуктов, кн.2. Под. Ред. Скурихина И.М., Волгарева М.Н. -М.: Агропромиздат. -1987.
18. Стоун Ф., Грехем У. Неорганические полимеры. –М.: Мир. - 1965.
19. Бартенев Г.М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. –М.: Стройиздат. -1974.
20. Максанова Л.А. Основы химии полимерных соединений. – Улан-Удэ. -1998.

II. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О ФИЗИКО-ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

II.1. Гибкость макромолекулярной цепи.

Физико-химические, механические, электрические и другие свойства высокомолекулярных соединений и их поведение в различных условиях согласно теории химического строения А. М. Бутлерова будут определяться строением макромолекул. Одним из наиболее важных свойств является гибкость макромолекулярных цепей. Макромолекулы имеют большое число внутренних степеней свободы, которые обусловлены вращением простых σ -связей с сохранением валентного угла. Одна часть молекул может повернуться относительно другой вокруг направления этой ординарной связи, как направление оси вращения. Однако такое внутреннее вращение в молекулах не происходит совершенно свободно. Для осуществления поворота атомов и групп вокруг С-С связи, необходимо затрачивать определенную энергию. Этому вращению препятствует взаимодействие между соседними обрамляющими цепь атомами или группами, а также между атомами или группами соседних участков других макромолекул.

Рассмотрим внутреннее вращение на простейших молекулах этана (рис. 6) и 1,2-дихлорэтана (рис. 8). Несмотря на равноценность атомов водорода и их предельное симметричное расположение, внутреннее вращение С-С связи этана сопровождается изменением потенциальной энергии молекулы (рис. 7), т.е. вращение заторможено. Величина этой энергии, или изменение потенциальной энергии (U) молекулы являются функцией угла поворота φ , описывается уравнением: $U = 1/2 U_0 (1 - \cos\varphi)$, где $1/2 U_0$ - амплитуда потенциальной энергии ; φ -угол поворота.

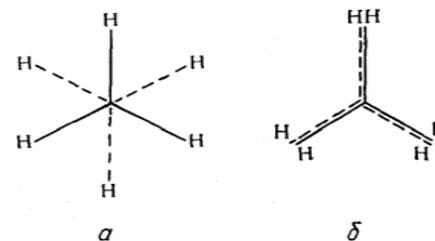


Рис. 6. Конформация молекулы этана
а- транс-форма; б- цис-форма

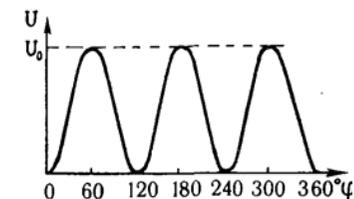


Рис. 7. Изменение потенциальной энергии при внутреннем вращении этана. Минимум энергии соответствует транс-форме

На рис. 7 показана зависимость потенциальной энергии от угла поворота для симметричных молекул этана.

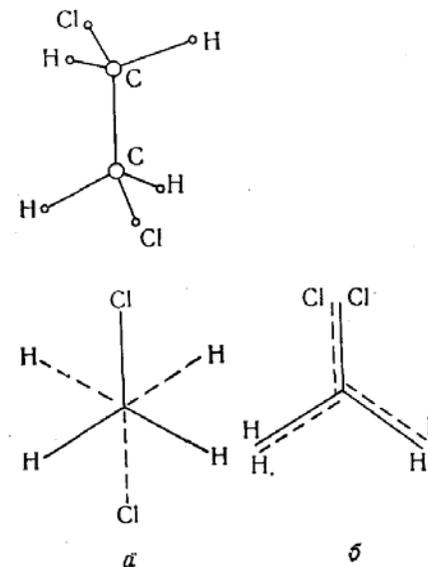


Рис.8. Конформация молекулы дихлорэтана:
а - транс-форма; б – цис-форма

Более сложные конфигурации имеют несимметричные молекулы относительно оси вращения, например, в соеди-

нениях типа X-CH₂-CH₂-X, такие как 1,2-дихлорэтан, н-бутан, янтарная кислота и т. д. (рис. 8).

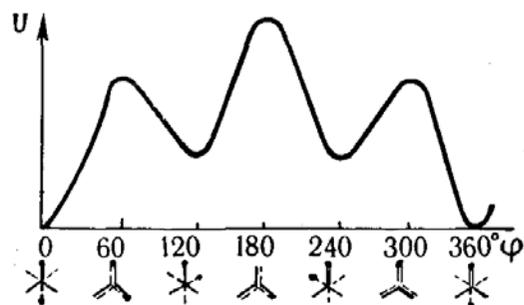


Рис. 9. Изменение потенциальной энергии при внутреннем вращении 1,2-дихлорэтана. Внизу – проекции молекулы, соответствующие разным углам поворота

Наличие двух электроотрицательных и взаимоотталкивающих атомов хлора в 1,2-дихлорэтаноле или –COOH- группы в случае янтарной кислоты, а также объемных CH₃ – групп в н-бутаноле и др. значительно увеличивает потенциальную энергию цис-формы по сравнению с этаноле. Изменение внутренней энергии молекулы при повороте группы CH₂Cl относительно друг друга происходит более сложной зависимости (рис. 9). На этом рисунке приведены проекции молекулы дихлорэтанола на плоскость, перпендикулярную оси вращения. Молекулы дихлорэтанола в проекциях с углом поворота 0; 120; 240; 360° и т. д. наиболее устойчивы, а переход через положение 180° наиболее затруднен. Смесь молекул дихлорэтанола с разными углами поворота в наиболее устойчивых положениях являются *поворотными изомерами*. Переход от одного поворотного изомера в другой происходит за счет энергии теплового, механического или другого внешнего воздействия на молекулу, или называют такое изменение конформационным превращением.

Такое же представление о внутреннем вращении молекул можно предположить для полимерных соединений (В.

Кун, Г. Марк и Е. Гут). В макромолекуле происходит свободное вращение звеньев цепи относительно друг друга. Однако надо иметь в виду, что на энергию активации вращения поворот частей молекулы полимера вокруг определенной связи требует больших энергий вследствие огромных размеров самих макромолекул. Исходя из этого видно, что поворот вокруг какой-нибудь одной связи в макромолекуле вызывает пространственные перемещения значительного числа близлежащих атомов. Эти перемещения в той или иной степени будут влиять на величину потенциального барьера вращения. Изменение потенциального барьера макромолекул зависит от угла поворота ϕ , как показано на рис 10.

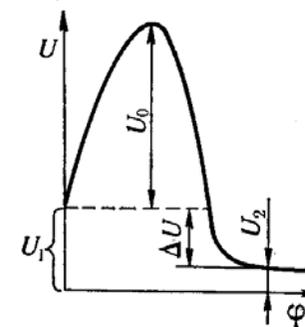


Рис. 10. Энергия активации вращения полимерной цепи в зависимости от угла поворота звена

Если одно положение звена цепи характеризуется потенциальной энергией U_1 , а другое положение, которое приобретает в результате теплового движения, энергией U_2 , то энергия перехода из одного положения в другое равна разности $\Delta U = U_2 - U_1$. Эту разность между значениями энергии начального и конечного состояний называют *термодинамической гибкостью* макромолекулярной цепи. ΔU характеризует гибкость цепи полимера. Величину потенциальной энергии U_0 , необходимой для преодоления энергии меж- или внутримолекулярного взаимодействия химически не связанных боковых групп, называют *кинетической гибкостью*.

Термодинамическая и кинетическая гибкости могут не совпадать: при высокой термодинамической гибкости цепи скорость поворотов звеньев может быть не велика, т. е. цепь может вести себя, как жесткая. Гибкость полимерной цепи зависит в основном от величины потенциального барьера внутреннего вращения, т. е. химической природы полимера, размера заместителей, регулярности строения, молекулярной массы, густоты пространственной сетки, температуры.

Как показано в работах С.Е. Бреслера и Я. И. Френкеля, величина потенциального барьера зависит от взаимодействия между атомами, образующими одну макромолекулу внутримолекулярное взаимодействие), и между атомами соседних макромолекул (межмолекулярное взаимодействие). В обоих случаях атомы химически не связаны между собой. При сближении между молекулами действуют силы отталкивания и силы притяжения. При взаимном удалении или сближении молекул существует некоторое расстояние между ними, на котором силы притяжения уравновесят силы отталкивания и молекулы окажутся в равновесии.

Меж- или внутримолекулярное взаимодействие чаще всего определяется физико-химическими силами - вандерваальсовыми: дипольного, индукционного, дисперсионного взаимодействия, а также водородной связью. На примере полипептидов или полиамидов можно показать проявление любого типа физико-химического взаимодействия между макромолекулами (рис. 11).

Если макромолекулы несут на себе заряды, т.е. являются ионами, то между ними происходит электростатическое притяжение или отталкивание – *ионное взаимодействие*.

Дипольное или ориентационное (кисомовское) взаимодействие возникает при наличии постоянных диполей в полярных полимерах (рис.11, а).

Такое взаимодействие характерно для полярных групп внутри одной макромолекулы, например, в белках, в коллагене кожи и др. Величина дипольного взаимодействия находится в пределах 40 Дж. *Деформационное* или *индукционное* (дебаевское) взаимодействие происходит между диполем и электронейтральной (неполярной) молекулой или частичкой, поляризующейся под действием диполя (полярной молекулой). Поляризация происходит в результате смещения электронов в неполярной молекуле или частичке и образуется наведенный диполь в ней (рис.11, б). Величина такого взаимодействия немного меньше дипольного.

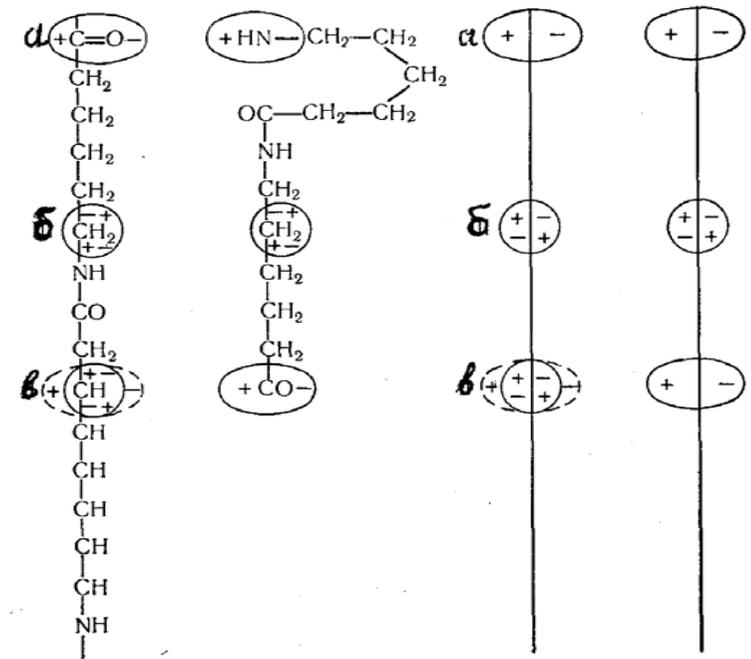


Рис.11. Схема вандерваальсовых сил взаимодействия: а - дипольного, б - деформационного, в - дисперсионного.

Дисперсионное (лондоновское) взаимодействие характерно между двумя электронейтральными частичками (рис.11, в) любых молекул. Сущность взаимодействия неза-

ряженных частичек объясняется таким образом: каждая незаряженная частичка является ядром, состоящим из протонов, вокруг которых вращается электронное облако. В момент, когда электронное облако в обеих частицах находится в одном и том же крайнем положении, между протонами одной частички и электронами другой возникает слабое взаимодействие, а затем положение меняется (рис.12). Величина дисперсионного взаимодействия составляет в пределах до 4-5 Дж.

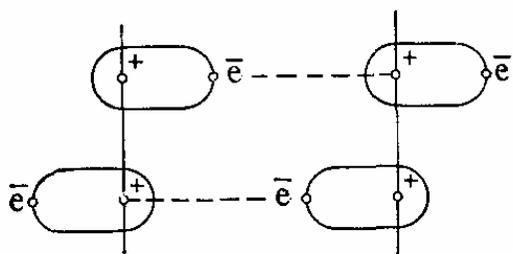


Рис. 12 Схема дисперсионных сил взаимодействия

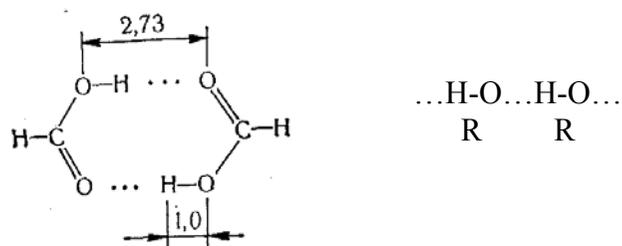


Рис. 13 Схема образования водородной связи

Водородная связь занимает промежуточное положение между химическим и нехимическим взаимодействием. Она обусловлена особенностью строения атома водорода. Отдав единственный свой электрон, ион водорода превращается в маленькую положительно заряженную частичку - голый протон, который обладает большой проникающей способностью к электроотрицательным частичкам ки-

слорода, азота, галогенов и др. (рис. 13). Величина водородной связи находится в пределах десятков джоулей как у деформационных сил взаимодействия.

В реальности макромолекулы окружены другими подобными себе молекулами полимера, естественно между ними существуют различные виды межмолекулярного взаимодействия, которые отражаются на степени заторможенности вращения. Учет всех взаимодействий макромолекулярной цепи представляет собой большую сложность, поэтому для количественных расчетов учитывается только внутримолекулярное взаимодействие химически не связанных между собой атомов или атомных группировок одной и той же цепной молекулы полимера.

Внутримолекулярное взаимодействие делят на два вида:

а) взаимодействие ближнего порядка, т. е. взаимодействие атомов или групп атомов, находящихся по соседству или на малом расстоянии друг от друга;

б) взаимодействие дальнего порядка, т. е. взаимодействие атомов или группы атомов, расположенных в цепи на значительных расстояниях друг от друга, при условии, когда цепь свернута в клубок и звенья, находящиеся на дальнем расстоянии, могут случайно сблизиться.

Взаимодействием ближнего порядка обусловлено торможение свободного вращения. Потенциальная энергия макромолекулы при повороте одной части молекулы относительно другой изменяется из-за внутримолекулярного взаимодействия. Вид кривой зависит от химического строения полимера. Для любой цепной молекулы можно построить кривые зависимости $U=f(\varphi)$, какие приведены выше (см. рис. 7 и 9).

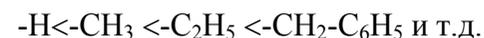
II.1.1. Влияние различных факторов на гибкость цепи макромолекул.

На гибкость макромолекулярной цепи оказывают влияние: величина потенциальной энергии вращения, молекулярная масса, размер и полярность заместителей, боковой цепи, их частота, частота пространственной сетки, температура, конфигурация и конформация макромолекул.

При отсутствии в полимерных цепях больших по размеру заместителей и заместителей, содержащих полярные группы или атомы, способных образовывать водородные связи, то потенциальные барьеры вращения вокруг одинарных связей имеют небольшие значения. Таковыми являются полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен и др. Если ввести в макромолекулярную цепь полярные заместители, то внутри-, межмолекулярные взаимодействия резко увеличиваются, соответственно возрастает потенциальный барьер, и вращение становится более заторможенным. Существенную роль играют количество, частота их расположения вдоль цепи, а также степень полярности. Такие полимеры характеризуются большим значением потенциального барьера и трудностью изменения конформации макромолекулы и они отличаются большей жесткостью. Например, поливиниловый спирт, поливинилхлорид, полиакрилонитрил и др. При редком расположении полярных групп вдоль цепи их взаимодействием можно пренебречь. Так, макромолекулы полибутадиенстирольного каучука, полихлорпрена, полибутадиенакрилонитрила и др. обладают большой гибкостью.

В полимерах гетероцепного ряда - полиэфиры, полиамиды, полиуретаны и др. потенциальные барьеры вращения вокруг связей невелики, их макромолекулы должны отличаться большой гибкостью. Но их гибкость значительно уменьшается за счет возникновения водородной связи между звеньями соседних цепей. Примером служат целлюлоза, полипептиды и др. На гибкость полимерной цепи оказыва-

ют влияние размер и масса боковых заместителей. У полимеров с большими заместителями изменение конформации цепи требует значительных затрат времени и энергии. Так, вращение звеньев у полистирола происходит с большим трудом, поэтому его полимерная цепь отличается малой гибкостью. Гибкость в цепи понижается с боковыми заместителями:



С увеличением длины цепи, т.е. молекулярной массы полимера величина потенциального барьера не изменяется, а число возможных конформаций возрастает. Это связано тем, что величина потенциального барьера вращения определяется взаимодействием атомов соседних близко лежащих звеньев. Другие звенья этой цепи, расположенных на расстоянии порядка нескольких звеньев, практически не оказывают влияние. Поэтому даже при большой величине потенциального барьера цепь с высокой молекулярной массой может принимать различные свернутые конформации.

Если у полимера между звеньями соседних молекул возникает редко расположенное сильное межмолекулярное или химическое взаимодействие (слабосшитый полимер), то подвижность большинства звеньев остается неизменной. Гибкость цепи такого полимера остается почти такой же, как и соответствующего линейного полимера. С увеличением числа поперечных связей гибкость цепей уменьшается, а для полимеров с большой частотой пространственной сетки цепи могут полностью потерять гибкость, образуя единую макромолекулярную структуру.

На гибкость макромолекулярной цепи оказывает определенное влияние и температура. Если величина потенциального барьера вращения больше кинетической энергии цепи $mV^2/2$, то звенья цепи могут совершать лишь крутильные колебания, амплитуда которых будет возрастать с увеличением температуры. Когда кинетическая энергия равна или

больше потенциального барьера, звенья цепи начинают вращаться. При увеличении температуры вращение цепи становится менее заторможенным, при этом величина потенциального барьера вращения мало изменяется с повышением температуры.

Регулярность строения молекулярной цепи оказывает определенное влияние на величину межмолекулярного взаимодействия или потенциального барьера. Полимеры с изотактическим строением молекулярных цепей обладают более сильным межмолекулярным взаимодействием или большим значением потенциального барьера, чем у синдиотактических и, особенно, атактических.

II.2. Агрегатные и фазовые состояния полимеров.

Состояния высокомолекулярных соединений определяют свойства полимерных тел. Различают агрегатные и фазовые состояния веществ. Так, низкомолекулярные вещества могут иметь три агрегатные состояния в зависимости от внешних условий: твердое, жидкое и газообразное. Различие между ними связано с разными значениями энергии межмолекулярного взаимодействия и энергии теплового движения. Если энергия взаимодействия между молекулами превышает энергию их теплового движения, то вещество имеет твердое агрегатное состояние. Для твердого состояния характерны небольшие расстояния между молекулами, т.е. молекулы плотно упакованы. Для них практически отсутствуют поступательное и вращательное движение молекул. Молекулы вещества или группы атомов имеют некоторые колебательные движения около неподвижных центров равновесия (частота составляет около 10^{13} - 10^{14} колебаний в секунду). Малая подвижность молекул способствует сопротивлению твердого тела изменению формы - его твердости.

Если энергия взаимодействия между молекулами намного меньше энергии их теплового движения, то вещество будет находиться в газообразном состоянии. Для них характерно поступательное, вращательное и колебательное движение молекул, их движения хаотичны. Расстояния между молекулами в газе достаточно большие и плотность упаковки молекул очень мала.

При равных или соизмеримых значениях энергии взаимодействий между молекулами и энергии их теплового движения вещество находится в жидком агрегатном состоянии, занимая промежуточное положение между газом и твердым веществом. Жидкости двигаются подобно газам, а по плотности упаковки приближаются твердым веществам. Молекулы жидкости, имея значительную подвижность, легко перемещаются, их центры равновесия непрерывно изменяют положение, поэтому они легко меняют форму, обладают текучестью при действии небольших усилий. Таким образом, агрегатные состояния отличаются друг от друга характером движения молекул и плотностью их упаковки.

Различие в подвижности молекул обуславливают различные свойства вещества, в частности, разный механизм диффузии, которые широко распространены в биологических системах, в пищевом производстве и др. Для жидкого и газообразного состояний характерен так называемый групповой механизм диффузии, заключающийся в том, что молекулы перемещаются вместе с соседними молекулами, которые могут одновременно раздвигаться и предоставлять место другим молекулам. В твердых телах диффузия осуществляется только путем элементарных перескоков атомов на соседние свободные места, которые всегда имеются в теле вследствие несовершенства строения реальных кристаллов. Поэтому диффузия в твердых телах протекает значительно медленнее, чем в жидкостях и газах. Молекулы в твердых телах, как было отмечено выше, передвигаются с места на

место сравнительно редко, больше они находятся в колебательном движении относительно некоторых неподвижных центров, точек или узлов. Если эти центры или узлы могут быть распределены в пространстве на расстоянии, значительно превышающем размеры молекул, в определенном порядке, зависящем от характера межмолекулярного взаимодействия, то вещество находится в твердом кристаллическом состоянии. При наличии относительного порядка на расстоянии, соизмеримом с размерами молекул, и на расстояниях больше их размеров отсутствует порядок узлов или центров, вещества относят к твердым аморфным стеклообразным телам.

Для понимания фазового состояния веществ, надо рассмотреть понятие “фаза”. Есть структурное и термодинамическое понимание термина фаза (для низкомолекулярных веществ эти понятия совпадают). В термодинамике под понятием фаза считается часть системы, которая имеет границу раздела и отличается от других частей термодинамическими свойствами (температурой, давлением и др.). Фаза должна обладать достаточным объемом, чтобы характеризовать ее показателями давления, температуры и других термодинамических свойств. Фазы должны отделяться друг от друга. По структуре фазы различаются порядком во взаимном расположении молекул и в зависимости от этого порядка они делятся на кристаллическое, жидкое и газообразное состояния.

Кристаллическая фаза по структуре имеет правильное расположение молекул в пространстве на расстояниях, немного превышающих размеры молекул, т.е. проявляет “дальний порядок” расположения молекул. Одно и то же кристаллическое вещество может иметь различные кристаллические фазы, что обусловлено разной симметрией кристаллов, связанной с характером упорядоченности молекул.

Жидкая фаза характеризуется “ближним порядком”, т.е. такой порядок, который соблюдается на соизмеримых с размерами молекул расстояниях, а на расстоянии больше размеров молекул этот порядок отсутствует.

Газовая фаза не имеет никакого порядка в расположении молекул.

Вещества, которые находятся в жидком и газообразном состоянии, считаются аморфными.

Исходя из этого, не всякое твердое вещество по агрегатному состоянию является кристаллическим по фазовому состоянию. Так, если жидкость переохладить так, чтобы она утратила способность к течению, то полученное вещество будет твердым стеклообразным по агрегатному состоянию, но жидким по фазовому состоянию, поскольку порядок в расположении частиц в стекле сохранится таким же, как и в жидкости. Примером такого состояния являются студни, гели и др. Так же одному и тому же фазовому состоянию может соответствовать несколько агрегатных состояний. Например, жидкому фазовому состоянию может соответствовать два агрегатных: жидкое и твердое (стеклообразное) состояние.

Для газов фазовое и агрегатное состояния практически совпадают.

Переход из одного фазового состояния в другое называют *фазовым*. Он связан с изменением термодинамических показателей вещества и взаимного расположения молекул. Различают фазовые переходы первого и второго рода. Фазовый переход первого порядка происходит с поглощением и выделением тепла, т.е. скачкообразным изменением внутренней энергии и удельного объема. Это процессы плавления, испарения, сублимации и др. Фазовый переход второго порядка идет плавно, без изменения внутренней энергии и удельного объема, без поглощения и выделения тепла. В высокомолекулярных соединениях агрегатное и фазовое со-

стояния характеризуются с особенностью, связанные с большой молекулярной массой и высокой температурой кипения. Полимеры до достижения температуры кипения разлагаются. Поэтому газообразное состояние как агрегатное, так фазовое высокомолекулярные соединения не имеют, они находятся в жидком и твердом состояниях.

Аморфные полимеры в твердом агрегатном состоянии в зависимости от температуры могут находиться в двух физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом (последнее не характерно для низкомолекулярных веществ). Такое разделение твердого состояния на стеклообразное и высокоэластическое связано с тем, что в высокоэластическом состоянии полимер может значительно деформироваться, тогда как стеклообразное твердое тело имеет очень малую величину деформации. Но, с другой стороны, в высокоэластическом состоянии полимер не способен к течению и поэтому не является жидкостью. Способность к таким большим обратимым деформациям обусловлена гибкостью цепных молекул, что возможно только для длинных макромолекул. Поэтому высокоэластичное состояние является промежуточным между твердым стеклообразным и жидким.

Таким образом, для высокомолекулярных соединений характерны три физических состояния: стеклообразное, высокоэластичное и вязкотекучее и два фазовых состояния: кристаллическое и жидкое. Полимеры в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях относятся к жидкому фазовому состоянию.

Переход из одного равновесного состояния в другое, например, твердое состояние происходит путем кристаллизации и стеклования. Кристаллизация - это процесс перехода из состояния ближнего порядка в состояние дальнего порядка, т. е. процесс образования новой фазы. Следовательно, кристаллизация является фазовым переходом первого

рода. При стекловании происходит переход легко подвижной жидкости в твердое состояние без изменения фазы, т.е. с сохранением ближнего порядка, поэтому процесс стеклования не является фазовым переходом. Процесс кристаллизации происходит при строго определенной температурной точке. Ниже этой температуры вещество, находящееся в равновесном состоянии, является кристаллическим. Однако в неравновесном состоянии при температуре ниже температуры кристаллизации это же вещество может находиться в виде жидкости, так называемая переохлажденная жидкость, которая при малейшем изменении внешних условий переходит в кристаллы. Жидкости в охлажденном или переохлажденном состоянии имеют высокую вязкость и низкую энергию теплового движения, это препятствует упорядочиванию молекул для образования кристаллической решетки. При таком состоянии вязкости жидкости может иметь величину 10^{13} пз, близкую значению вязкости твердого тела. При этом жидкость отвердевает, не образуя кристаллической решетки, т.е. вещество переходит в стеклообразное состояние, застекловывается. Температура, при которой аморфное вещество стеклует, называется температурой стеклования. Все свойства вещества изменяются постепенно в некоторой области температуры, теряя свойства твердого тела. Поэтому температура стеклования имеет не строго определенное значение, а среднюю величину.

II.3. Структура полимеров

Структура молекул вещества в основном определяет целый комплекс свойств любого тела. Под структурой вещества понимают форму и взаимное расположение в пространстве частиц тела.

При изучении агрегатных и фазовых состояний и упорядоченности высокомолекулярных соединений обнаруживаются особенности их, связанные с большим размером их молекул. При рассмотрении расположения макромолекул в

полимерах можно отметить их большую длину и гибкость. Поэтому в полимерах в качестве структурного элемента может выступать либо отдельная макромолекула, либо отдельные ее участки (сегменты, звенья) большие или меньшие – это зависит от гибкости макромолекулы.

Если макромолекула при структурообразовании остается неизменной, то ее можно рассматривать как структурную единицу. В таком полимере понятие о «ближнем» и «дальнем» порядке относится ко всей макромолекуле. Если макромолекула изменяет свою форму при структурообразовании, то структурной единицей будут считаться отдельные участки (звенья, сегменты) молекулярной цепи. Тогда понятия о «ближнем» и «дальнем» порядке будут относиться к сегментам, а не к целой макромолекуле. Существование двух структурных единиц в полимерах обуславливает уточнение величин расстояний в «ближнем» и «дальнем» порядке. Если упорядоченность в полимерах соблюдается на расстоянии соизмеримом с размерами структурных элементов, то имеем «ближний» порядок. Для двух видов структурных единиц в полимерах эти расстояния будут разными так, для звеньев или сегментов будут значительно меньше, чем для макромолекулы. Значит, одно и то же расстояние будет большим для звеньев или сегментов и малым для макромолекулы. Поэтому при наличии упорядоченности в полимерах надо отметить к какому из этих элементов относится «ближний» или «дальний» порядок. «Дальний» порядок звеньев в одном измерении может находиться в длинной цепи макромолекулы, которая имеет регулярное строение, что является обязательным условием для кристаллизации полимера. Однако для образования кристаллического полимера необходимым условием является наличие «дальнего» порядка не только в элементах, но и в цепях в трех измерениях. Для аморфных полимеров характерен «ближний» порядок в расположении структурных элементов.

На рис. 14 показаны три возможные расположения структурных единиц полимерных цепей по Китайгородскому А. И. (овальной формой показана проекция звена цепи полимера):

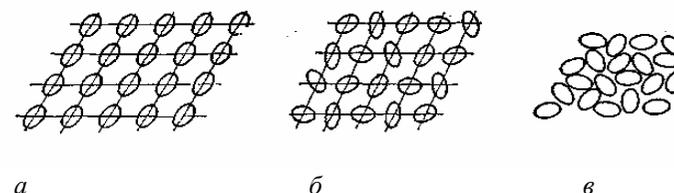


Рис. 14. Поперечное сечение пачки с различными степенями упорядоченности макромолекул и их звеньев:

a - дальний порядок в расположении цепей и звеньев в трех измерениях;
б — упорядоченное размещение центров звеньев при беспорядочной ориентации самих звеньев; *в* - «жидкостное» расположение цепей

а) полимеры имеют кристаллическую решетку при наличии «дальнего» трехмерного порядка как в расположении цепей, так и в расположении звеньев. Структуру участков упорядоченности можно определить параметрами элементарной ячейки также, как для кристаллов низкомолекулярных соединений;

б) в полимерах возможна высокая степень упорядоченности при отсутствии кристаллической решетки, то есть упорядоченное расположение центров сечений звеньев при беспорядочной ориентации сечений, или иначе оси цепей образуют правильную решетку, а звенья расположены беспорядочно;

в) в полимерах оси цепей не образуют правильные решетки, и звенья расположены беспорядочно как в жидкости, т.е. макромолекулярные цепи имеют «дальний» порядок расположения вдоль каждой цепи и «ближний» расположения самих цепей.

Исходя из этого, следует, что у полимеров высокая степень упорядоченности может происходить в результате кристаллизации или взаимной ориентации цепей при отсутствии

ориентации звеньев. Такие виды упорядоченности соответствуют двум фазовым состояниям полимера: кристаллическому и аморфному. При этом в кристаллическом состоянии «дальний» порядок в расположении цепей и звеньев может быть не очень совершенным, а в аморфном состоянии «ближний» порядок в расположении цепей может быть весьма совершенным. Но совершенный «ближний» порядок принципиально может отличаться от мало совершенного «дальнего» порядка.

Процесс кристаллизации полимеров является фазовым переходом. Таким является переход полимеров из состояния «б» на рис. 14 в состояние «а», а переход от состояния «в» к состоянию «б» не является фазовым переходом. При этом происходит ориентация цепей без изменения ориентации звеньев, и полимер остается аморфным.

Аморфные линейные полимеры в зависимости от температуры имеют три физических состояния: стеклообразное, высокоэластическое, вязкотекучее. Для *стеклообразного* состояния характерно колебательное движение атомов, входящих в состав цепи, около положения равновесия. Практически отсутствуют колебательные движения звеньев и перемещение цепи в целом. *Высокоэластическое* состояние имеет колебательное движение звеньев (крутильное колебание), в результате которого цепь полимера приобретает способность изгибаться. Для *вязкотекучего* состояния характерна подвижность всей макромолекулы, как целого. Переход полимера из одного физического состояния в другое происходит при некотором диапазоне температур. Температура перехода имеет среднее значение – температура стеклования (T_c) и температура текучести (T_T). При температуре ниже и выше температуры стеклования полимер находится в одном и том же фазовом состоянии – аморфном.

II.3.1. Надмолекулярные структуры в высокомолекулярных соединениях.

Полимерные цепи могут существовать в многочисленных конформационных формах. Крайними формами их являются глобулы и выпрямленные линейные макромолекулы. В полимерах, имеющие глобулярную форму, макромолекулы, в результате тепловых флуктуаций возможно образования роевых зародышей, форма («ближний» порядок) которых приближается к форме шара. В случае выпрямленных макромолекул область «ближнего» порядка будет иметь вид тонкого, но длинного пучка (пачки) макромолекул. Внутри этого пучка макромолекулы будут расположены более или менее параллельно друг относительно друга. Внутри таких упорядоченных зародышей наблюдается порядок и ориентация макромолекул, но они не имеют четких границ и при тепловом движении молекул возникают и исчезают. Предположение о том, что макромолекулы представляют гибкие длинные образования, которые находятся в непрерывном тепловом движении и в виде беспорядочно перепутанных нитей, было подвергнуто серьезному пересмотру. Считалось, что макромолекулы каучукподобных и полимеров в высокоэластическом состоянии находятся в полном беспорядке, перепутаны друг с другом и структура представляет собой просто молекулярный войлок. А кристаллический полимер рассматривается как цепи, в которых сосуществуют кристаллические, аморфные области. При этом в аморфных областях участки цепей могут взаимно перепутываться.

Академик В.А. Каргин и др. выдвинули современные представления об упорядоченном строении полимерных тел, заключающем в следующем:

- хаотически перепутанные гибкие цепные молекулы не могут упаковываться достаточно плотно, тогда как в реальности полимеры имеют высокую плотность упаковки.

- легкость фазовых превращений, которые происходят при нагревании или охлаждении полимеров, совершенно несовместима с представлениями о перепутанных цепях.

- невозможно построить модель полимера, в которой цепи выходили бы из упорядоченной области, перепутывались и затем снова образовывали упорядоченную область.

Картина упорядоченного строения полимерных тел основана на существовании, как в аморфных, так и в кристаллических полимерах *надмолекулярных структур*. Под этим термином понимают внутреннюю структуру, взаимное расположение в пространстве и характер взаимодействия между структурными элементами, образующими полимер.

Для аморфных полимеров характерны два пути образования надмолекулярной структуры в виде *глобул* и *пачек*. В разбавленных растворах макромолекулы могут иметь форму клубков - *глобул*. Для образования клубков макромолекулярная цепь должна обладать достаточной гибкостью и силы внутримолекулярного взаимодействия, т.е. чем выше взаимодействие между атомами или группами атомов, которые входят в макромолекулы, по сравнению с окружающей средой, тем больше вероятность образования глобул. При постепенном испарении растворителя из разбавленного раствора при низких температурах можно получить полимерное вещество, состоящее из шарообразных клубков – глобул. Размеры глобул отличаются разнообразием, это связано с тем, что отдельные глобулы могут сливаться друг с другом, образуя глобулярные частицы, в состав которых могут входить десятки и сотни макромолекул. Слияние глобул чаще всего наблюдается при повышении концентрации раствора или при переведении полимера в высокоэластическое состояние. Образование глобулярных частичек является более вероятным процессом, чем образование мономолекулярных глобул. Мономолекулярные глобулы образуют при-

родные белки (инсулин, гемоглобин, лактоглобулин и др.). Глобулярное состояние присуще фенолформальдегидным полимерам, поливинилхлориду, полиэпоксидам, некоторым высокоэластичным полимерам, как силиконовые каучуки и др.

Глобулярные частички довольно устойчивы и служат для образования более сложных структур, но, тем не менее, эта способность глобулярных полимеров ограничена. Глобулярные структуры оказывают сильное влияние на механические свойства полимеров, которые находятся в стеклообразном состоянии, но имеют небольшую вязкость и прочность по сравнению с полимерами с выпрямленными молекулами. Разрушение глобулярных полимеров идет по границам разделов между глобулами. Глобулы при нагревании выше температуры стеклования, а также по мере увеличения концентрации растворов полимеров, начинают разворачиваться, макромолекулы выпрямляются. При этом участки смежных клубков укладываются параллельно, создавая новую надмолекулярную структуру – пачки.

Пачки могут образовываться путем контактирования первичных линейных макромолекул, благодаря их гибкости и возникновению межмолекулярного взаимодействия. Способность гибких цепей укладываться в пачки обусловлена легкостью изменять свою конформацию и перемещаться по частям. Большое межмолекулярное взаимодействие (особенно при наличии полярных групп) способствует образованию пачек макромолекул, что является причиной жесткости цепи. Упорядочение цепи в пачках может быть более или менее совершенным (рис.15, а, б). В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский считают, что пачка макромолекул – это статистическое образование, состоящее из многих рядов цепей, в которых молекулы расположены одна за другой, но концы их расположены в разных местах пачки, как видно на рис.15.

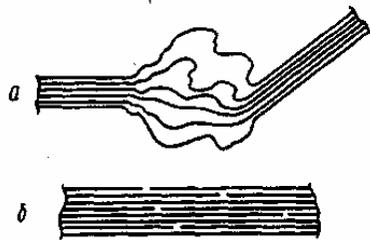


Рис. 15. Схемы пачек макромолекулы: *а* – менее упорядоченные пачки с аморфными участками; *б* – более упорядоченные цепи в пачках

Длина пачки во много раз превышает длину одной макромолекулы, что отличает их от мицеллы. Пачки макромолекулярных цепей являются простейшими первичными надмолекулярными структурами, присущими для некристаллизующихся и кристаллизующихся полимеров. Пачки макромолекулярных цепей достаточно устойчивы, особенно при температуре ниже точки стеклования, и при контакте с соседними пачками могут создавать более крупные образования – фибриллы с поперечными размерами в интервале 4–12 нм, как самостоятельные элементы фибриллярной структуры. При температуре выше температуры стеклования макромолекулы в пачках приобретают достаточную подвижность, и происходит слияние пачек (подобно слиянию глобул). Слияние пачек макромолекул приводит к образованию *полосатых структур* (рис. 16). Такие структуры характерны для эластомеров (каучуки и др.).

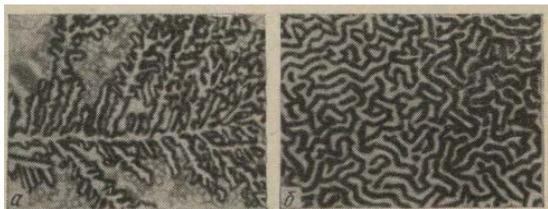


Рис. 16. Различные структуры из пачек: *а* – дендриты; *б* – полосатая структура.

Размеры пачек макромолекул могут колебаться в достаточно широких пределах, достигая 200–600 нм в зависимости от условий получения полимера. Внутри таких крупных образований возникает напряжение, под действием которого пачки изгибаются, образуя при этом геометрически правильной формы частицы. По внешнему виду частицы напоминают кристаллы, однако они остаются аморфными, образование их происходит без фазовых изменений, если пачки построены из нерегулярных макромолекулярных цепей. Образование и слияние глобул и пачек в более крупные структуры возможны при достаточной молекулярной подвижности.

Исходя из этого видно, что даже для аморфных полимеров характерны разнообразные надмолекулярные структуры. Эти структуры являются более простыми по сравнению с упорядоченными макромолекулами, находящимися в кристаллическом состоянии полимеров. При образовании пачки из макромолекулярных цепей регулярного строения процесс упорядочения, начавшийся в аморфной фазе, продолжается и завершается кристаллизацией, которая имеет много высших форм упорядоченности. Образование одной из таких форм происходит следующим образом: регулярные гибкие макромолекулы при соответствующих термодинамических условиях располагаются внутри пачки так, чтобы образовать пространственную решетку. Закристаллизовавшаяся пачка имеет поверхность раздела и свободную поверхностную энергию. Такие пачки являются частицей новой кристаллической фазы. Параллельное расположение пачек и их взаимный контакт уменьшает свободную поверхностную энергию в системе, но огромные размеры пачек и высокая вязкость полимера в действительности не позволяет произойти такой идеальной укладке пачек. Поэтому пачка, закристаллизовавшись вдоль определенного участка, поворачивается самопроизвольно на 180° , далее кристаллизуется следующий участок пачки и так

продолжается многократно, складываясь в «ленты» (рис.17б).

Такой поворот происходит через строго определенные промежутки, для каждого полимера характерны свои значения. Так, для полиэтилена этот промежуток равен 10-20нм. В местах поворота пачки кристаллическая структура нарушается, при этом происходит некоторое увеличение свободной энергии системы, термодинамически такой поворот выгоден. Увеличение внутренней энергии (+ ΔU) здесь может компенсироваться увеличением энтропии (+ ΔS) в результате разупорядочивания системы. Как известно, направленность процесса, в конечном счете, обусловлена изменением свободной энергии (ΔF):

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S.$$

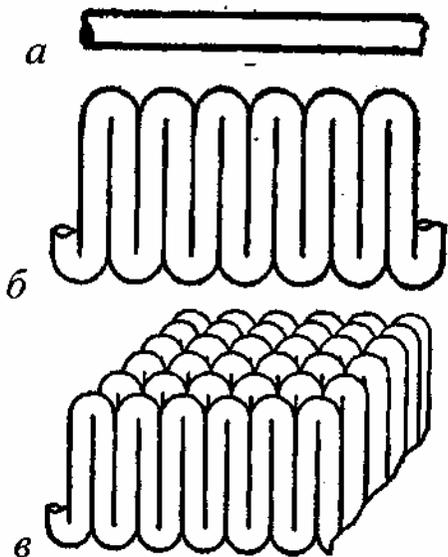


Рис. 17. Схемы пачек полимера: а - выпрямленная пачка; б - сложенная в «ленту» пачки; в - пластины, составленные из «лент»

Поворот пачки и укладка ее в «ленту» также приводит к снижению свободной поверхностной энергии, что уменьшает запас внутренней энергии тела. Это уменьшение вместе с отрицательным членом $T\Delta S$ может превысить изменение + ΔU за счет разупорядочения в пачке в местах изгибов и обеспечить отрицательное значение ΔF , а следовательно, и термодинамические условия, благоприятствующие образованию «ленты».

«Ленты» обладают все еще достаточно большой избыточной энергией. Стремление к уменьшению поверхностного натяжения приводит к складыванию «лент» в плоские образования. «Ленты» с плоскими сторонами примыкают друг к другу, образуя *пластины или ламели*. Отдельные ленты объединяются друг с другом таким образом, что сегменты макромолекул располагаются перпендикулярно этой плоскости (рис.17в). Толщина плоскости или пластины и промежутки между поворотами пачки имеют величины одного порядка, для полиэтилена они составляют 10-12нм.

Исходя из термодинамических соображений, толщина плоскости определяется величиной изменения поверхностного натяжения при образовании ленты, теплотой кристаллизации и другими факторами. Дальнейшее уменьшение внутренней энергии системы происходит за счет наложения плоскостей друг на друга или сдвига плоскостей относительно друг друга, образуя спиралевидную структуру. При определенных условиях кристаллизации даже можно получить монокристаллы. Такие монокристаллы могут быть образованы из многих полимеров, как показаны в работах А. Келлера, П. Тилла, Е. Фишера и др. Получены монокристаллы полиоксиметилена, полиэтилена, полипропилена, полистирола, поливинилхлорида, полиакриловой кислоты, гуттаперчи, многих полиэфиров и полиамидов (рис. 18).

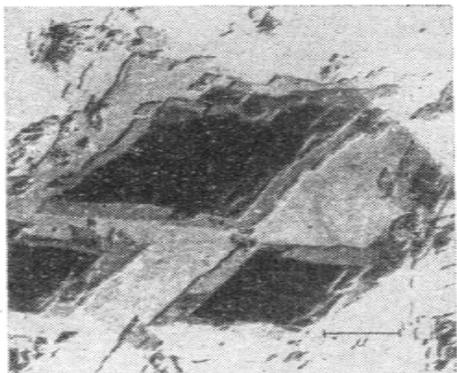


Рис. 18. Монокристаллы полимера

Помимо пластинчатого или ламелярного механизма кристаллизации для полимеров возможен так называемый фибриллярный тип образования надмолекулярной структуры. Фибриллярный механизм заключается в том, что кристаллизация происходит внутри пачки и закристаллизование пачки располагается вдоль фибрилл. Фибрилла является протяженным агрегатом параллельно упакованных цепей со сложной внутренней структурой и более и менее четкими боковыми границами. Фибриллы отличаются от пачек более сложными структурными элементами. Для них характерны: наличие достаточно четких боковых границ, периодичность чередования кристаллических и аморфных участков и преимущественная ориентация макромолекул вдоль большой оси фибриллы. Такое внутреннее строение фибрилл определяют механические, термомеханические свойства ориентированных полимеров. Чередование кристаллических и аморфных участков в полимерах с фибриллярной структурой связана высокая прочность и одновременно их гибкость.

Образование фибриллярных надмолекулярных структур более высокого порядка характерно для биологических систем. Биологические фибриллярные структуры отличают-

ся строгой периодичностью. Для белковой молекулы кератина присуще многостадийное образование спирально - фибриллярной структуры. Молекулы кератина имеют конформацию спирали, но получить их отдельно можно только в определенных условиях. Это связано со спонтанной агрегацией отдельных молекул с образованием тройной спирали. Такую систему из трех спиральных цепей, закрученных в спираль, называют *протофибриллой*. В свою очередь протофибриллы, агрегируясь, превращаются *микрофибриллу*, которая состоит из двух протофибрилл, окруженных внешним кольцом из девяти протофибрилл. Значит, микрофибрилла содержит одиннадцать протофибрилл. В состав протофибрилл, микрофибрилл входят белковые молекулы, содержащие небольшое количество цистина (серосодержащая аминокислота), поскольку белки с большим содержанием цистина не способны образовывать регулярную кристаллическую структуру и существуют в аморфном состоянии, являясь связующим веществом для микрофибрилл.

Микрофибриллы находятся в виде пучков, образуя с помощью связующих, макрофибриллы. Макрофибриллы располагаются параллельно оси шерстяного волокна. Связующее вещество белка заполняет пространство между микро- и макрофибриллами и таким образом связывает всю систему. Подобная схема образования фибриллярных структур по принципу сборки, по-видимому, характерна для всех биологических фибриллярных систем. В ориентированных полимерах фибриллы являются наибольшими структурными элементами (рис. 19, 20).

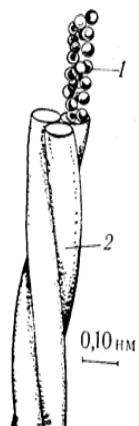


Рис. 19. Протофибрилла:
1- α -спираль; 2-трехспиральная спираль из полипептидных цепей

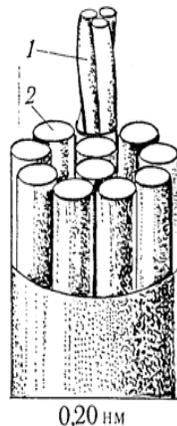


Рис.20. Микрофибрилла:
1- α -спираль;
2- протофибрилла.

Один и тот же полимер может образовывать различные надмолекулярные структуры в зависимости от условий кристаллизации. Чаще всего из-за изменившихся условий кристаллизация останавливается на одной из промежуточных стадий в виде пачек «лент», лепестков, пластин, фибрилл и др. В этом случае плоскости, объединяясь, друг с другом образуют менее совершенные структуры - *сферолиты*. Выигрыш во внутренней энергии при этом достигается при минимальной перестройке всей структуры, что является важным условием при наличии громоздких и мало подвижных плоскостей. С термодинамических позиций сферолиты менее выгодны, чем монокристаллы, но зато они выгоднее с точки зрения кинетики процесса. Совершенный сферолит представляет собой сферический симметричный агрегат, образованный из радиально расположенных фибрилл или сферолит кольцевого типа, построенного из лент скрученных винтообразно (рис. 21).

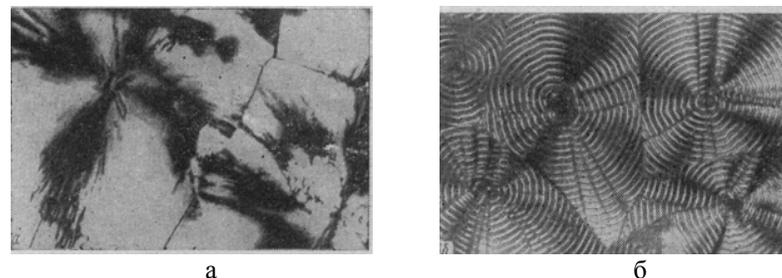


Рис. 21. Различные типы сферолитов: а — радиальный; б — кольцевой

Сферолиты являются наиболее распространенным типом крупных структур в полимерах и могут иметь самые разные размеры, колеблясь от десятых долей микрона до нескольких миллиметров и более.

В реальности молекулы полимеров не всегда могут быть уложены в пачки, наряду с пачками могут быть и глобулы. При кристаллизации пачек часть полимера, находящегося в глобулярном состоянии, остается аморфной и может быть отделена от закристаллизованных пачек.

Надмолекулярные структуры полимеров по В.А.Каргину разделены на четыре группы:

- 1) глобулярные структуры, характерные для аморфных полимеров;
- 2) полосатые структуры, присущие для полимеров в эластическом состоянии;
- 3) фибриллярные структуры, характерные для хорошо упорядоченных аморфных полимеров;
- 4) крупные структурные образования в кристаллических полимерах – сферолиты, кристаллы.

Способность некоторых полимеров кристаллизоваться из их расплавов говорит о наличии у них и в жидком состоянии определенной упорядоченности, т.е. образование надмолекулярных структур в расплавах и растворах полимеров.

Исходя из вышеизложенного видно, что полимеры особенно способные к кристаллизации могут образовывать

многочисленные разнообразные надмолекулярные структуры. Один и тот же полимер в зависимости от условий кристаллизации, может иметь различные надмолекулярные образования. Поскольку физические, механические и другие свойства определяются структурой полимера, то в зависимости от структуры можно варьировать эти свойства в широких пределах. Хотя свойства в основном зависят от молекулярного строения полимера, его физические, механические характеристики определяются надмолекулярной структурой. Поэтому изучение свойства полимера без знания его структуры, способа ее образования и разрушения невозможно.

4. Физические состояния высокомолекулярных соединений.

4.1. Виды деформации полимеров.

Деформация – изменение формы тела под действием внешних сил. Деформация подразделяется на *обратимые* и *необратимые (остаточные)*. Для обратимой деформации характерно полное восстановление первоначальной формы после устранения внешних сил. Такую деформацию называют *упругой* или *эластичной*, сами материалы – упругими или эластичными. Для необратимой или остаточной деформации характерно сохранение приобретенной формы после прекращения действия внешних сил и такую деформацию считают пластичной, а тела – пластичными. Встречаются одновременно обе деформации, при этом после снятия внешнего воздействия первоначальная форма тела восстанавливается не полностью – процесс носит частично обратимый характер. Возможен переход упругой деформации в пластическую при наличии достаточно больших сил и температур, что дает возможность для формования различных изделий. Для полимеров характерны сле-

дующие виды деформаций: упругая, высокоэластическая, пластическая (остаточная). Упругая и высокоэластическая деформации теоретически являются обратимыми, а пластическая, или остаточная – необратима. При упругой деформации воздействие внешних сил на тело определяется не только величиной, но и их направлением и поперечным сечением деформируемого образца. Обычно внешнее воздействие на тело связывают не самими силами, а напряжением σ , представляющим собой отношение силы F к поперечному сечению S образца:

$$\sigma = F/S.$$

Различают два вида напряжения: нормальное: σ_n и касательное σ_k (тангентальное). Напряжение σ_n характерно при деформации растяжения и сжатия, σ_k – при деформации сдвига (скола).

Упругая деформация (ϵ_y) связана с деформирующим напряжением по закону Гука:

$$\epsilon_y = \frac{x - x_0}{x_0} = \frac{\sigma}{E},$$

где x_0 – начальное значение некоторой величины, характеризующей форму или размеры образца до деформации; x – значение величины образца после деформации; σ – напряжение; E – модуль упругости.

В зависимости от вида деформации модуль упругости имеет различное наименование. При продольном растяжении E называют модулем Юнга. Модуль упругости находится в определенной зависимости от величины межмолекулярных сил притяжения. Упругая деформация сопровождается изменением расстояния между молекулами и удалением их на расстояние, не превышающее силы межмолекулярного взаимодействия, поэтому при растяжении объем твердого тела увеличивается, а при сжатии – уменьшается. Вот почему при

упругом растяжении тело охлаждается, а при сжатии выделяется тепло.

Для твердого тела важной характеристикой является предел упругости - наибольшее напряжение, при котором сохраняется еще упругая, обратимая деформация. Несколько иное поведение у реальных полимеров, представляющих полидисперсную систему.

Для них присуще изменение деформации во времени даже под действием напряжений, меньших предела упругости. Предел упругости уменьшается с увеличением времени воздействия напряжения и перегруппировки частиц совершаются необратимо при более низких значениях напряжения. Упругую деформацию определяют по уравнению

$$\varepsilon_y = \sigma/E,$$

где σ - приложенное к полимеру напряжение, E - модуль упругости.

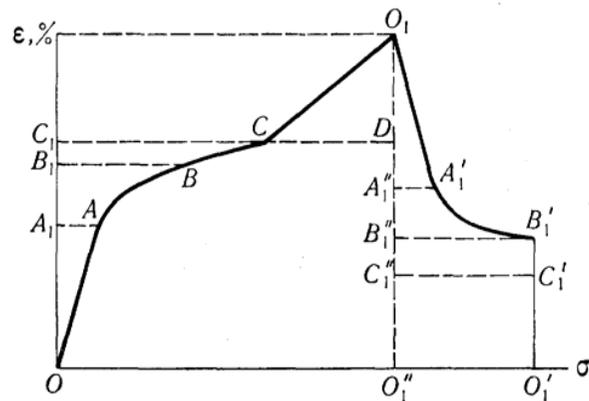


Рис. 22. Общая кривая деформации полимеров

Графически эта зависимость изображена на рис. 22. Участок прямой OA подчиняется закону Гука и протекает со скоростью звука (на оси ординат изображен участком OA_1). При снятии нагрузки структура полимера, которая со-

ответствует упругой деформации, теоретически должна восстанавливаться. На рис. показана отрезком прямой O_1A_1' , величина, которого при полном восстановлении должна быть равной отрезку прямой OA , но из-за полидисперсности полимера O_1A_1' всегда меньше OA .

Тела, обладающие упругими свойствами, делят на две группы. Тела, входящие в первую группу, проявляют сильное сопротивление изменению формы и обратимо мало деформируются. Таковыми являются вещества, имеющие аморфное и кристаллическое строение. Вторую группу составляют вещества, которые легко изменяют свою форму и обратимо деформируются на многие десятки, сотни процентов. К таким телам относятся газы, каучуки, резины. В твердых телах молекулы, атомы, ионы, образуя кристаллические решетки, располагаются таким образом, что силы взаимного притяжения уравновешиваются с силами взаимного отталкивания.

При действии внешних сил на тело это равновесие нарушается. Если внешние силы стремятся отдалить друг от друга атомы, молекулы, ионы, то возникают противодействующие им силы притяжения между этими частицами. А если же внешние силы стремятся их сблизить, то возникают силы отталкивания. Таким образом, работа внешних деформирующих сил расходуется на преодоление внутренних сил взаимодействия, т.е. упругость твердого тела носит *энергетический характер*. Так как энергия взаимодействия в кристаллах очень велика, то при приложении значительных внешних усилий они деформируются очень мало, т.е. обладают малой упругой деформацией. Такой же деформацией обладают стеклообразные тела. Упругость имеют не только твердые вещества. Например, при сжатии газа в закрытом сосуде его давление увеличивается, значит, и газ оказывает сопротивление внешним сжимающим силам. Таким образом, газ является упругим телом – имеет объемную упругость, что

обусловлено тепловым движением молекул, т.е. упругость газа носит *кинетический характер*.

Природой упругих сил определяется величина модулей упругости. Большой величиной модулей упругости обладают вещества, имеющие упругость энергетического характера (металлы, минералы и др.) Если упругость тела имеет кинетическую природу, то величина модуля упругости очень мала (газы, полимеры в высокоэластическом состоянии).

Природа упругих сил оказывает влияние на температурную зависимость модуля и на тепловой эффект деформации.

Величины модулей упругости различных материалов кг/мм²

Сталь -	20000-22000	Полиэтилен-	153-560
Платина-	16000-17000	Фторопласт –	410
Медь-	10400	Натуральный шелк –	650
Цинк-	8000-13000	Нитроцеллюлоза –	130-250
Кварц-	8000-10000	Эбонит -	36-50
Стекло-	4500-8000	Кожа -	12-40
Нейлон-	2850-7750	Каучук –	0,2-2
Полипропилен-	1300-5700	Газ при н.у. –	0,01

При повышении температуры в кристаллическом веществе увеличиваются колебательные движения ионов или атомов относительно их положения равновесия, при этом изменяются расстояния между ними и ослабевают силы взаимодействия частиц. Значит, при повышенной температуре надо затратить меньшее усилие для достижения той же величины деформации. Таким образом, модуль упругости в кристаллах с повышением температуры уменьшается.

Повышение температуры в газах приводит к интенсивному тепловому движению молекул и увеличению дав-

ления. Это означает, что модуль упругости газа с повышением температуры возрастает.

Кристаллические вещества при упругой деформации поглощают тепло (охлаждаются), а после снятия деформирующих сил и возвращения тела к исходному состоянию происходит нагревание образца. При сжатии газа наблюдается нагревание его, а при снятии внешних сил газ расширяется с поглощением тепла.

Высокоэластическая деформация – особый вид деформации присущий только высокомолекулярным соединениям. Она имеет малую величину, модули упругости и большие обратимые деформации.

По своей природе высокоэластическая деформация отличается от природы упругой деформации твердых тел и необратимых деформаций жидкостей.

Гибкие макромолекулярные цепи имеют различные конформационные формы, среди них наиболее вероятны свернутые цепи. При выпрямлении цепей (деформации) тепловое движение звеньев (сегментов) цепи противодействует внешним силам, но это противодействие не очень велико. Цепи при небольших напряжениях распрямляются, изменяя свои конформации, при этом происходит большое удлинение образца, а при снятии нагрузки цепи сворачиваются и возвращаются к исходной форме, восстанавливая первоначальную длину образца. Отсюда следует, что высокоэластическая деформация обратима. При этом в идеальном случае происходит перемещение только структурных элементов (сегментов, звеньев) цепей при отсутствии заметных движений всей макромолекулярной цепи, т.е. отсутствие течения.

Высокоэластическая деформация полимеров не связана с изменением средних расстояний между частицами, как у упругой деформации твердых тел. Также она не связана с необратимым перемещением центров тяжести макромолекул друг относительно друга, как у пластических деформаций.

При высокоэластической деформации происходит поворот сегментов гибких цепных полимерных молекул без изменения среднего расстояния между цепями и без сдвига центра тяжести всей макромолекулы. Значит, высокоэластическое состояние является вязкотекучим по отношению к сегментам и твердым по отношению к макромолекулам в целом.

На графике общей кривой деформации (см. рис.22) высокоэластическая деформация изображается участком ABC, а при снятии напряжения – участком $A_1'B_1'$. Участок $A_1'B_1'$ меньше ABC, это связано с тем, что высокоэластическая деформация, являясь обратимой теоретически, в реальности делится на два вида:

а) АВ при снятии нагрузки $A_1'B_1'$ – мгновенная высокоэластическая деформация с малыми периодами релаксации;

б) ВС (при снятии нагрузки $B_1'C_1'$) – запаздывающая высокоэластическая деформация с большими периодами релаксации (имеет необратимый характер остаточная (пластическая) деформация).

Высокоэластическую деформацию можно выразить по уравнению:

$$\varepsilon_{\text{в.э.}} = \left(\frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \right) \cdot \tau, \text{ где } \sigma - \text{напряжение, } E - \text{модуль упругости, } \tau - \text{время эксперимента, } \eta - \text{вязкость системы, соответствующей запаздывающей высокоэластической деформации.}$$

Развитие деформации цепной макромолекулы происходит в результате поворота неориентированных участков цепи. Для поворота или изменения участков требуются определенное время. Поэтому высокоэластическая деформация отстает от изменения внешнего напряжения.

Помимо этого, процесс перегруппировки сегментов сопровождается преодолением межмолекулярного, а при скрученных макромолекулах и внутримолекулярного взаи-

модействия. Отсюда, высокоэластическая деформация – это способность полимера в высокоэластическом состоянии деформироваться до больших значений относительного удлинения, а при снятии нагрузки – сокращаются до исходных размеров образца. Однако, подобная высокоэластическая деформация в чистом виде возможна только тогда, когда скорость поворота звеньев или сегментов и скорость перемещения макромолекул (что приводит к необратимым деформациям) настолько отличаются, что необратимой деформацией по сравнению с высокоэластической можно пренебречь.

Исходя из вышеизложенного видно, что полимер может обладать высокоэластической деформацией при наличии достаточно большой гибкости макромолекул и высокой скорости изменения их конформационных форм. Отсюда, для характеристики высокой эластичности полимеров необходимо знать природу и степень гибкости макромолекул, а также скорость изменения конформации (скорость релаксационных процессов).

Высокоэластическая деформация линейных полимеров неравновесна. В состоянии полного равновесия система линейных макромолекул не может быть напряженной, поскольку для них наиболее вероятным состоянием является скрученная, а не вытянутая ее форма. Очевидно, что после того, как высокоэластичный полимер будет растянут, вытянувшиеся при этом макромолекулы будут иметь стремление к возвращению в прежнее скрученное состояние в результате перемещения цепей молекул относительно друг другу, то есть течения материала, а внутреннее напряжение практически упадет до нуля. При этом полимер переходит в другое равновесное состояние, и его высокоэластическая деформация исчезнет. Для создания равновесной высокоэластичной деформации проводят установление поперечных химических связей между линейными цепями макромолекул, то есть

осуществляют структурирование высокоэластического полимера путем вулканизации, дублирования и т.д.

При наличии небольшого числа химических связей в единице объема полимера его рассматривают как редкую пространственную сетку, состоящую из гибких составных частей, в результате чего такая сетка способна к большим обратимым деформациям. Такие поперечные химические связи исключают обратимые перемещения макромолекул друг относительно друга, то есть исключают течение в полимере. Пространственно-сшитые высокоэластические полимеры составляют сравнительно небольшую группу технически важных полимеров. Большинство высокоэластичных полимеров состоит из линейных цепных макромолекул, обладающих большими обратимыми высокоэластическими деформациями.

Отсюда, сущность высокой эластичности полимера с молекулярной точки зрения состоит в распределении свернутых длинных гибких цепей под действием приложенной нагрузки и в их возвращении к первоначальной форме после снятия нагрузки.

Пластическая (остаточная) деформация.

Необратимые деформации можно разделить на два вида: вязкое течение и пластическую деформацию. Вязкое течение характеризуется тем, что устанавливается определенная скорость деформации при сколь угодно малых напряжениях.

Пластическая деформация возникает и развивается только тогда, когда приложенное внешнее напряжение превысит некоторый предел, называемый пределом пластичности $\sigma_{пл.}$. В применении этих понятий к полимерам они смешиваются, и любые необратимые деформации полимерных материалов называют пластическими. Предел пластичности зависит от природы полимера и условий испытания. Пластическая деформация характеризуется удалением отдель-

ных звеньев (сегментов) или даже молекулярных цепей друг от друга на расстояние, превышающее силы межмолекулярного взаимодействия. На общей деформационной кривой (рис. 22) она изображается участком CO_1 и вместе с запаздывающей высокоэластической деформацией BC называется кажущейся остаточной деформацией, а при снятии нагрузки — участки $B_1^1 C_1^1$ и $C_1^1 O_1^1$.

Пластическая деформация определяется уравнением:

$$\varepsilon_{пл} = \frac{\sigma}{\eta_2} \cdot \tau, \text{ где } \sigma - \text{напряжение, } \tau - \text{время, } \eta - \text{вязкость системы, соответствующей пластической деформации.}$$

Общий вид деформационной кривой имеет:

$$\varepsilon_{общ.} = \varepsilon_y + \varepsilon_{в.э.} + \varepsilon_{пл.} = \frac{\sigma}{E} + \left(\frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma}{\eta_1} \right) \cdot \tau + \frac{\sigma}{\eta_2} \cdot \tau$$

Необратимая деформация твердых тел связана перегруппировкой частичек, изменением порядка в их расположении, но при этом расстояние между частичками сохраняется неизменным, т.е. при изменении формы тела не наблюдается изменений внутренней энергии.

При этой деформации отсутствуют силы, которые могли бы вернуть частички тела в их первоначальное положение. Развитие необратимых деформаций происходит во времени и скорость развития их зависит от величины внутреннего трения. В уравнении кривой деформации необратимая деформация соответствует выражению:

$$\left(\frac{\sigma}{\eta_1} + \frac{\sigma}{\eta_2} \right) \cdot \tau$$

4.2 Физическое состояние полимеров.

Полимеры находятся в твердом или жидком агрегатном состоянии. Твердому агрегатному состоянию соответствуют два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное (стек-

лообразное). Жидкое фазовое состояние имеет два агрегатных состояния: твердое (стеклообразное) и жидкое (расплав). Большинство широко распространенных полимеров находятся в жидком фазовом состоянии. Гибкость длинных цепных молекул обеспечивает не только огромное разнообразие морфологических структур, наличие агрегатных и фазовых состояний, но и различные физические состояния аморфного полимера: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Полимерное вещество переходит из одного физического состояния в другое при изменении температуры, которая оказывает существенное влияние на запас средней тепловой энергии макромолекул. При одной и той же температуре полимеры могут находиться в разных физических состояниях. Так, при комнатной температуре полистирол – хрупкое тело, а резина способна к большим обратимым деформациям. При изменении температуры полимерное вещество способно деформироваться и принимать форму, характерную для изделия из полимера. На этом основана переработка полимерных материалов в изделия путем отливки, каландрования, шприцевания, штамповки и др. Изменение температуры влияют на все механические свойства полимеров: механическую прочность, деформируемость, способность развивать обратимые и необратимые деформации, сопротивление утомлению при многократных деформациях, износ. Изменение показателей полимеров характерно различному состоянию их в определенных температурных пределах.

Основной задачей оценки свойств полимеров (вообще материалов) является установление зависимости между напряжением – σ , деформацией – ϵ , скоростью деформации – ν , модулем упругости – E , температурой – T и давлением – P . Соотношения между ними выражаются уравнениями состояния полимеров – $f(\delta, \epsilon, \nu, E, T, P)$.

Важнейшей характеристикой полимера является термомеханическая кривая, которая отражает зависимость деформации от температуры, – деформации, развивающейся при постоянно заданной нагрузке в течение определенного промежутка времени. Термохимические кривые снимаются на специальных приборах – консистометрах, на весах Каргина, или на приборах Журкова, Александрова и др. На таких кривых (рис.23) вырисовывается три области состояния полимера, соответствующие различному характеру изменения деформации с температурой.

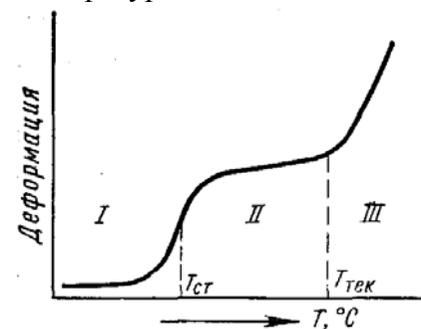


Рис. 23. Типичная термомеханическая кривая для некристаллического полимера

I – Область стеклообразного состояния полимера до температуры стеклования – T_c . Полимер в этой области ведет себя, как жесткое твердое тело, характеризуется большим модулем упругости $E=1 \cdot 10^9$ Па. Деформация его очень мала (1-5%) и величина ее пропорциональна температуре, подчиняется закону Гука. Многие полимеры при температуре ниже температуры стеклования имеют некоторое сходство (прозрачность, хрупкость и др.) с обыкновенным силикатным стеклом. Поэтому переход полимера в эту область часто говорят, что он стеклуется.

II - Область между температурой стеклования и температурой текучести характеризует высокоэластическое состояние полимера. Полимер характеризуется боль-

шой величиной деформации и меньшим модулем упругости ($10^5 - 10^6$ Па). Деформация обратима, незначительно изменяется в зависимости от температуры. Эта деформация характерна только для полимеров и проявляется за счет поворота отдельных их сегментов. Она отличается гибкостью молекулярных цепей.

III - Область выше температуры текучести (T_e) - полимер находится в вязко-текучем состоянии и течет как вязкая жидкость. В этой области модуль полимера резко убывает, а деформация резко возрастает, она становится необратимой, проявляя пластическую (остаточную) деформацию. Деформация осуществляется за счет перемещения отдельных сегментов или целиком макромолекулярных цепей относительно друг друга.

Твердое и вязкотекучее состояния присущи низкомолекулярным веществам. Отличительной особенностью полимеров является появление у них очень большого температурного интервала $T_T - T_C$ между твердым и вязкотекучим состояниями. У низкомолекулярных веществ переход между этими состояниями происходит резко при температуре плавления или в сравнительно узком диапазоне температур (рис.24).

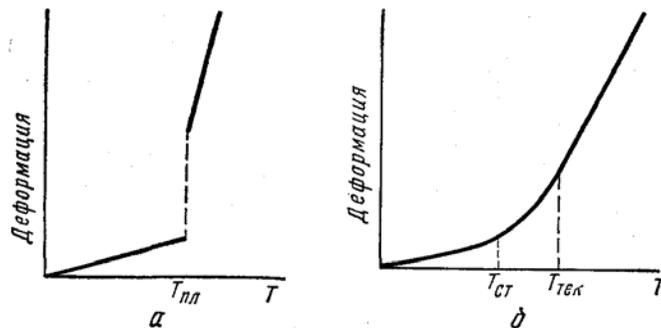


Рис. 24. Кривые термической деформации для низкомолекулярных веществ: а — кристаллическое вещество; б — аморфное вещество

Появление нового физического состояния между $T_T - T_C$ — высокоэластическое состояние характерно только для полимеров (каучуков, резиновых изделий).

4.3 Высокоэластическое состояние полимеров.

Высокоэластическое состояние высокомолекулярных соединений характеризуется относительно высокой подвижностью звеньев (сегментов) макромолекулярных цепей. При этом макромолекулы могут иметь самые разнообразные конформационные формы, соответствующие различным положениям звеньев в пространстве. Крайними формами могут быть полностью выпрямленные и полностью скрученные макромолекулы, а между ними существует множество конформаций с разной степенью изогнутости макромолекулярных цепей. Число конформаций у полимеров очень велико вследствие огромного количества валентных связей, вокруг которых происходит вращение атомов цепи.

При наличии свободного вращения звеньев макромолекулярных цепей вокруг простых химических связей можно считать, что энергетически все конформации одинаково выгодны, макромолекула принимает любую из этих конформаций и находится практически всегда в скрученном состоянии. При деформировании высокоэластического полимера происходит изменение степени изогнутости его макромолекул до огромных значений, а после прекращения деформирующей нагрузки полимерные цепи самопроизвольно под влиянием теплового движения возвращаются к исходному состоянию, принимая первоначальные размеры. Высокоэластическому состоянию полимерам присуща высокая гибкость. Гибкость цепи связывается с перераспределением отдельных звеньев за счет их поворотов, при которых преодолеваются потенциальные барьеры внутреннего вращения. Чем легче происходит это перераспределение, чем меньше

высота барьера. Каждой конформации соответствует определенная форма цепи – вытянутая, свернутая с определенной степенью изогнутости. При повышении температуры ускоряется переход одной формы в другие, что приводит к повышению гибкости цепи.

М.В. Волькенштейн рассматривает, что различные конформации цепных макромолекул как поворотные изомеры с одной и той же энергией. По данной теории считают, что линейная макромолекула представляет собой не как случайно закрученную цепочку, а как своеобразную “смесь поворотных изомеров”. В молекулярной цепочке осуществляется не любые повороты сегментов вокруг связей, а отдельные повороты на определенные углы, которые приводят к появлению относительно устойчивых изомеров. Высокоэластичность цепи будет определяться разностями энергий поворотных изомеров.

Таким образом, изменение конформации цепных макромолекул возможно как за счет свободного вращательного движения сегментов вокруг химических связей, так и перехода от одних поворотных изомеров к другим. В реальных высокомолекулярных соединениях, по-видимому, действуют оба механизма изменения конформации макромолекул, и доля каждого из них зависит от характера взаимодействия молекул полимера. Роль межмолекулярного взаимодействия в них очень велика. С ним связана временная зависимость высокоэластической деформации.

При действии любого напряжения на полимер в высокоэластическом состоянии возможно необратимое перемещение одних цепных макромолекул по отношению к другим, что может привести к течению полимера, т.е. деформированный полимер в этом состоянии является в принципе неравновесной системой, в которой происходят самопроизвольные изменения. Однако вследствие больших размеров макромолекул и сильного межмолекулярного взаимодейст-

вия вязкость полимера настолько велика, что процесс течения практически не проявляются. В данном случае скорость течения по сравнению со скоростью выпрямления и свертывания макромолекулярной цепи настолько мала, что можно ею пренебречь. При приближении температуры к T_T текучесть полимера повышается, что связано с ускорением теплового движения, при котором разрушаются межмолекулярные силы.

4.4. Релаксационные процессы.

Слово “релаксация” в прямом смысле означает “ослабление”. Под этим термином понимают процесс установления статистического равновесия в физической или физико-химической системе. Всякий самопроизвольный процесс, который происходит в той или иной системе, по законам термодинамики в конечном итоге приводит систему в состояние равновесия при заданных внешних условиях. Если изменить эти условия, то в системе сразу же начнется процесс перехода в новое состояние равновесия, которое соответствует изменившимся внешним условиям.

Процессы, обусловленные переходом от одного равновесного состояния к другим равновесным во времени результате теплового движения кинетических единиц системы называют релаксационными. Например, если мгновенно увеличить объем, в котором находится газ, то газ заполнит свободное пространство. Но это заполнение не мгновенно, а в течение определенного промежутка времени. Время заполнения свободного объема газом зависит от скорости движения молекул, которая определяется энергией теплового движения. Отсюда, чем выше температура, тем быстрее газ придет в равновесие. При одной и той же температуре быстрее в равновесие придет тот газ, молекулы которого имеют меньшие размеры, так как они движутся с большей скоростью, чем большие по размеру молекулы, то есть вещества, имею-

щие низкую вязкость. Таким образом, при одной и той же степени отклонения разных систем от состояния равновесия быстрее придет к равновесию та система, у которой либо выше температура, либо меньше вязкость. К релаксационным процессам относятся, процессы выравнивания неравномерно распределенной концентрации растворенного вещества в результате диффузии, ориентации молекул диэлектрика в электрическом поле или обратного перехода ориентированных диполей к хаотическому распределению после удаления внешнего электрического поля или процесс развития высокоэластической деформации и др.

При исследовании переходов из одного равновесного состояния в другое, то есть релаксационных процессов большую роль играет скорость того или иного внешнего воздействия на систему и скорость их изменения. Допустим, внешним воздействием является периодически изменяющаяся сила, а изучаемым свойством – деформация полимера. Если время для достижения определенной деформации (соответственно приложенной силе) меньше времени действия силы, то при увеличении или уменьшении силы тело успевает деформироваться и все время будет находиться в равновесии. Если же время достижения заданной деформации соизмеримо времени действия силы, то кроме исходной и конечной равновесных деформаций тела, будет наблюдаться и ряд промежуточных, неравновесных деформаций. Значит, тело, деформируясь, проходит последовательно через ряд неравновесных состояний, и в различные моменты времени величины деформации будут разными. В этом случае деформация отстает от изменения приложенной к образцу силы. В данных условиях при действии силы на тело деформация его не успевает развиться полностью, и ее величины будут меньше равновесных. При разгрузке силы образец не успевает сократиться полностью, и в каждый момент времени величины деформации будут больше чем ве-

личины в равновесном состоянии. Отсюда следует, что при неравновесной деформации кривые нагрузка-деформация (удлинение) и разгрузка-деформация (удлинение) не совпадают (рис.25).

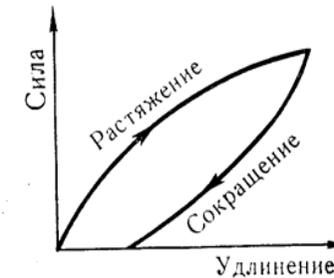


Рис. 25. Петля гистерезиса

На графике такая зависимость имеет вид петли, и называют «петлей гистерезиса». Таким образом, релаксационные процессы характеризуются явлением гистерезиса, и свойства их зависят от времени и скорости изменения внешнего воздействия.

Как уже было указано, особенность строения высокомолекулярных соединений заключается в том, что в них содержится два вида структурных элементов, звеньев (сегменты) цепи и сами цепи макромолекулы. Эти элементы значительно отличаются друг от друга своими размерами, соответственно, и неподвижностью. Размеры звеньев по величине близки размерам низкомолекулярных соединений.

Если бы звенья не были связаны в цепи, их подвижность вследствие теплового воздействия была бы такой же, как у молекул низкомолекулярных жидкостей. Поскольку звенья химически связаны в очень длинные цепи, их подвижность сильно ограничена. Наличие сил межмолекулярного взаимодействия требует затраты определенного времени на изменение конформации макромолекул, что и обуславливает релаксационные явления в эластомерах. Длительность

релаксации в них зависит от природы сил межмолекулярного взаимодействия, упорядоченности макромолекул и температуры. В полимерах перегруппировка макромолекул под действием внешних сил осуществляется медленно. Для достижения равновесия в полимерах необходимо часы, сутки или месяцы.

Время достижения состояния равновесия определяется τ - временем релаксации, оно для различных систем различно. Для обычных низкомолекулярных жидкостей длительность достижения равновесия примерно составляет 10^{-8} – 10^{-10} с. Для полимеров в высокоэластичном состоянии звенья цепей достаточно подвижны, поэтому перегруппировки звеньев могут осуществляться с заметной скоростью. Время, необходимое для таких перегруппировок, время релаксации звеньев цепи, составляет 10^{-4} – 10^{-6} с, т.е. на 4-6 порядков больше, чем время релаксации в низкомолекулярных образцах.

Для полимерного материала существует такой диапазон температур, в котором время релаксации и время деформации соизмеримы по величине. В такой промежуточной области температур наблюдается резкая зависимость деформации от времени воздействия силы. Если время действия силы больше, чем время релаксации τ , деформация успевает развиваться, а если оно меньше τ , высокоэластическая деформация не успевает развиваться. Так, при каких-то определенных значениях температуры и времени воздействия силы в материале развивается деформация, близкая по величине к равновесной. А если при этой же температуре и меньшем значении времени воздействия силы, то величина деформации очень мала и полимер теряет высокоэластичность и ведет себя как жесткий, упругий материал.

Таким образом, высокоэластическая деформация представляет собой релаксационный процесс, основанный на

том, что величина деформации зависит от соотношения между временем релаксации и временем деформации.

Релаксационные процессы имеют очень важное практическое значение, поскольку в условиях эксплуатации многие полимерные материалы претерпевают различные физико-химические, механические воздействия - многократные деформации очень высокой частоты, ударные нагрузки - мгновенную деформацию и др. В таких случаях равновесная эластическая деформация не успевает развиваться и материал находится в неравновесном состоянии. Результаты статических испытаний не могут отражать эксплуатационных свойств. Материалы должны быть испытаны в условиях близких к эксплуатационным.

4.5. Стеклообразное состояние высокомолекулярных соединений.

Гибкость макромолекулярных цепей обуславливает не только появление высокоэластического состояния с его специфическими свойствами, но и ряд особенностей в структуре и физико-химических свойствах полимеров, находящихся и в других физических состояниях.

При охлаждении полимеров, находящихся в виде расплавов, растворов или в высокоэластичном состоянии, перегруппировка или изменение конформации макромолекул сильно затрудняется в результате резкого увеличения времени релаксации звеньев цепи. Поэтому при резком охлаждении в определенном температурном интервале полимеры не успевают образовывать кристаллическую структуру, могут просто отвердеть или застекловаться. *Стеклование* - это процесс перехода легко подвижной жидкости в твердое состояние без изменения фазы, то есть с сохранением ближнего порядка, значит, стеклование не является фазовым переходом.

Охлаждение любой жидкости, в том числе высокомолекулярной, приводит к изменению ее объема, что связано с

изменением структуры жидкости. Наличие межмолекулярного взаимодействия в жидкостях обуславливает “ближний” порядок в расположении молекул, который может нарушаться тепловым движением молекул. При изменении температуры для перегруппировки молекул необходимо определенное время - время релаксации - τ . Время релаксации зависит от величины межмолекулярного взаимодействия и температуры и выражается уравнением: $\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U}{RT}}$, U - величина потенциального барьера, определяющего величину межмолекулярного взаимодействия (энергия активации); RT -энергия теплового движения молекул при абсолютной температуре T , газовая постоянная R ; $\tau_0 = 1/\nu_0 \approx 10^{-13}$ с – период собственных колебаний молекул, ν_0 – частота колебаний в секунду. Как видно из уравнения, время релаксации экспоненциально зависит от температуры. Из этого следует, что, начиная с некоторой температуры, перегруппировка молекул не происходит, и “ближний” порядок в жидкости остается без изменения. Это означает, что в определенном интервале температур в жидкости прекращаются процессы перемещения молекул течение, то есть жидкость приобретает признаки твердого тела. Стеклование происходит при сохранении «ближнего» порядка. Это показывает, что энергия теплового движения не может преодолеть энергию межмолекулярного взаимодействия в такой степени, чтобы можно было изменить взаимное расположение элементов структуры в пространстве. При дальнейшем охлаждении такой жидкости изменения в структуре будут отставать от изменения температуры, что приведет к образованию неравновесной структуры жидкости, которую можно устранить только нагреванием. Среднее значение интервала температур, в котором молекулы жидкости не способны к перегруппировке, называют температурой стеклования T_c .

Потерю текучести жидкости при стекловании можно рассматривать как возникновение фиксированных межмо-

лекулярных связей или углов, которые приводят к прекращению теплового движения соседних молекул. Это более реально при наличии сильно полярной жидкости.

Благодаря большой молекулярной массе и специфике теплового движения макромолекул переход их в стеклообразное состояние имеет свои особенности. Поскольку макромолекулы совершают тепловое движение звеньями, то для того, чтобы прекратить их перемещение, необходимо зафиксировать каждое звено. Полимерная молекула, зафиксированная в одной точке, в отличие от низкомолекулярных молекул, сохраняют свою подвижность, но при этом движение всех сегментов макромолекул становится ограниченным. Поэтому для перевода полимера в стеклообразное состояние необходимо, чтобы расстояние между фиксированными узлами межмолекулярных связей было соизмеримо с величиной сегментов (звеньев).

Длина сегмента является мерой гибкости цепи, то есть чем меньше сегмент, тем гибче макромолекула. Поэтому для стеклования полимера с более гибкими цепями необходимо присутствие многочисленных межмолекулярных связей в макромолекуле. Это можно достичь при очень низких температурах. Примером являются каучуки. Температура стеклования каучуков намного ниже (-70°C), чем температура стеклования полистирола или полиметилметакрилата.

Температура стеклования зависит от молекулярной массы и химического строения полимера. Исследования показали, что температура стеклования с увеличением молекулярной массы повышается сначала быстро, затем медленно, и начиная с некоторого значения, она не зависит от молекулярной массы. Она в основном будет определяться гибкостью цепных макромолекул и химическим строением цепи. В первую очередь, температура стеклования существенно зависит от полярности полимеров, влияющей на межмолекулярное взаимодействие и на гибкость цепи. Неполарные по-

лимеры из-за сравнительно невысоких потенциальных барьеров вращения гибкость макромолекул сохраняется до низких температур. Такие полимеры имеют низкие температуры стеклования. Например, T_c полиэтилена, полиизобутилена равна минус 70°C .

Если ввести в макромолекулярную цепь полярных групп, то температура стеклования существенно повышается за счет увеличения межмолекулярного взаимодействия. При этом большую роль играет концентрация полярных групп и их расположение в цепи. Увеличение количества полярных групп вызывает повышение температуры стеклования. Определенную роль играет характер расположения полярных групп. Несимметричное расположение полярных групп делает макромолекулу жесткой и температуру стеклования высокой. Если полярные группы расположены симметрично, то электрические поля их взаимно компенсируются, макромолекулы становятся гибкими, значит, имеют низкие температуры стеклования. Например, у полярных полимеров - целлюлозы, полиакрилонитрила и др., полярные группы расположены несимметрично, и температуры стеклования имеют высокие значения, выше температуры их разложения. А температура стеклования фторопласта (политетрафторэтилена), у которого все полярные группы расположены симметрично, $T_c = -150^{\circ}\text{C}$.

Температура стеклования зависит также и от размеров заместителей и степени разветвленности. Чем больше размер заместителей, ответвлений, тем больше затруднено вращение звеньев, тем меньше гибкость цепи, значит, выше температура стеклования. Так, полистирол из-за большого заместителя – фенила $T_c = +100^{\circ}\text{C}$, линейные полиизобутилены обладают более низкими температурами стеклования, чем разветвленные полибутadiены.

Процесс стеклования полимеров сопровождается резким изменением многих физических и механических

свойств, таких, как объем, плотность, теплоемкость, электропроводимость, диэлектрическая постоянная и др. При охлаждении гибких макромолекул звенья, легко перемещаясь в пространстве, обеспечивают повышенную плотность всего образца. Это сближают гибкие полимерные цепи с низкомолекулярными стеклами, имеющими очень высокую плотность упаковки. Резко уменьшается диффузия различных газов, паров при прохождении через материалы в стеклообразном состоянии. В случае низкомолекулярных стекол и стекол полимеров с гибкими цепями значения диффузии соизмеримы. Полимеры с жесткими молекулами не успевают при охлаждении перестроить свою структуру, поэтому процесс стеклования в них проходит менее резкими скачками тех или иных свойств. Так, происходит уменьшение удельного объема образца, но при этом последний имеет значительную «рыхлость упаковки» и диффузия газов через него резко уменьшается, но величина ее существенно выше, чем в случае низкомолекулярных стекол. Такие полимеры могут сорбировать значительное количество паров и газов.

При стекловании полимеров, как и в случае низкомолекулярных веществ, происходит резкое изменение хода зависимости многих свойств от температуры. Так, на термомеханической кривой (рис. 23) наглядно видно изменение деформируемости образца. Удельный объем высокоэластического полимера при охлаждении довольно быстро уменьшается в результате перестройки структуры полимера и более компактного расположения звеньев цепи, а так же за счет уменьшения межмолекулярных расстояний. После стеклования удельный объем уменьшается только вследствие уменьшения межмолекулярных расстояний. Такие же перегибы на кривых «свойства - температура» наблюдается для коэффициента расширения, теплоемкости и для ряда других свойств.

Понижение температуры ниже температуры стеклования полимера приводит к дальнейшему уменьшению тепло-

вого движения тех звеньев цепей, которые еще обладали некоторой подвижностью. Для того, чтобы вызвать некоторую небольшую деформацию застеклованного полимера необходимо сообщать ему все большее количество механической энергии. Величина механической энергии, которая нужна для активации звеньев и изменения конформации макромолекул, может в какой-то момент оказаться выше предела прочности, и полимер разрушится, как хрупкое тело при ничтожной величине деформации. Температура, при которой происходит такое разрушение, называется *температурой хрупкости*. Отсюда видно, что температура хрупкости должна быть ниже, чем температура стеклования, но говорить об абсолютной величине интервала между этими температурами. Величина интервала в большей степени зависит от скорости действия нагрузки. При значительном повышении скорости приложения нагрузки температура хрупкости может стать больше, чем температура стеклования.

При нагревании застеклованного полимера, сразу после превышения температуры стеклования образец начинает размягчаться и переходит в высокоэластическое состояние. Температуру перехода в данном случае лучше называть не температурой стеклования, а температурой размягчения, что отражает одинаковой физической смысл этих понятий.

4.6. Вязкотекучее состояние высокомолекулярных соединений.

В вязкотекучем состоянии полимеры напоминают жидкость, они способны необратимо течь под действием иногда сравнительно небольших внешних напряжений. Жидкостям характерен «ближний» порядок в расположении молекул, т.е. каждая молекула жидкости окружена плотным кольцом других молекул, которые находятся в среднем на расстоянии диаметра самой молекулы. Молекула пытается

своим колебательным движением выйти из окружения. Когда энергия самой молекулы достаточна, чтобы раздвинуть соседние молекулы или они сами случайно разойдутся на достаточное расстояние, тогда может появиться свободное пространство, и молекула перейдет на это место. Здесь молекула будет продолжать свое колебательное движение, пока не возникнут благоприятные условия для перехода в другое место. Так, по подсчетам Я.И. Френкеля, молекулы воды за одну секунду изменяет свое место 10^{10} – 10^{11} раз, делая между двумя переходами с места на место около 100 колебаний. Таким образом, переход молекул жидкости с одного места на другое возможен тогда, когда вблизи их имеется свободное пространство и когда их энергия достаточна для преодоления взаимодействия с окружающими молекулами (энергетический барьер). Если влияние внешних сил отсутствует, то переходы в разных направлениях равновероятны. При действии внешних сил молекулы легче преодолевают энергетический барьер, и возникает перемещение молекул жидкости в том направлении, в каком действуют силы. Это перемещение молекул жидкости вызывает изменение формы всей жидкости, что является течением вязкой жидкости.

С увеличением молекулярной массы жидкости энергия активации ее возрастает прямо пропорционально размеру молекулы. Поэтому переход макромолекулы из одного положения в другое или течение полимеров имеет особый характер. Действительно, энергия активации вязкого течения увеличивается пропорционально степени полимеризации. Однако опытные данные показали, что так происходит до определенного значения молекулярной массы, затем энергия активации вязкого течения уже не зависит от степени полимеризации. Последнее свидетельствует о независимости элементарного акта перехода в процессе течения от длины макромолекулы. Это можно объяснить, допуская, что в элементарном акте перехода участвует не вся макромолекула, а

только отдельные звенья (сегменты). Отсюда, перемещение всей макромолекулы происходит в результате последовательного перемещения ее сегментов. Одновременное перемещение всей макромолекулы как единого целого невозможно, так как энергия, необходимая для отрыва макромолекулы от ее соседей, превышает энергию химических связей в главной цепи.

Исходя из этого видно, что вязкое течение в полимерах есть направленное под действием внешних сил последовательное перемещение отдельных звеньев цепи, в результате которого перемещается центр тяжести всей макромолекулы, то есть форма и размеры полимерных цепей необратимо изменяются. При течении происходит перемещение жидкости друг относительно друга, тем легче, чем меньше их трения друг о друга, чем ниже вязкость жидкости.

Последовательное перемещение сегментов макромолекулы связано с распрямлением цепей, изменением конформаций полимера, следовательно, с высокоэластической деформацией. Отсюда, процесс вязкого течения полимеров неразрывно связан с высокоэластической деформацией, что не характерно для низкомолекулярных жидкостей. Для изучения вязкотекучего состояния полимеров необходимо разделение деформации течения и высокоэластической деформации. Такое разделение трудно и сложно провести, поэтому вязкотекучее состояние высокомолекулярных соединений недостаточно исследовано.

При достаточно высоких температурах относительные перемещения цепей как единого целого настолько облегчаются, что наступает так называемое *истинное течение* - переход полимера из высокоэластического состояния в вязкотекучее, что отражено на термомеханической кривой участком III (рис. 23). Переход сопровождается резким увеличением деформации.

Температура перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее - температура текучести T_T . Температура текучести представляет собой среднее значение температур той области, в которой возникает истинное течение полимера. Она зависит от режима деформации, от молекулярной массы полимера, гибкости его цепи, полимолекулярности и полярности.

В.А.Каргин и Т.И.Соголова впервые провели изучение влияния молекулярного веса на температуру текучести. Термомеханические кривые полимеров одного полимергомолога показали, что низкомолекулярные полимергомологи находятся только в двух состояниях: стеклообразном и жидком, причем температуры стеклования и текучести совпадают. По мере увеличения молекулярного веса эти температуры расходятся на T_c и T_T , на кривой появляются три участка. При дальнейшем увеличении молекулярного веса температура стеклования остается постоянной, а температура текучести повышается, разность $T_T - T_c$ тем больше, чем больше молекулярный вес полимера.

Высокомолекулярные полимеры с гибкими цепями имеют низкие температуры стеклования и высокие температуры текучести, обладают широким температурным интервалом эластичности (от -70^0 до $+250^0$ C). Полимеры с большим молекулярным весом и жесткими цепями характеризуются высокими температурами стеклования и небольшим интервалом эластичности (от 100^0 до 150^0 C). С увеличением молекулярного веса температура текучести аморфных линейных полимеров всегда повышается, что надо учитывать при переработке их в изделия.

Полимолекулярность полимеров сказывается на термомеханических кривых, для них они приобретают некоторый «размытый» характер. Это объясняется тем, что полимеры с различными молекулярными массами переходят в вязкотекучее состояние при разных температурах.

Полярность полимерных цепей также влияет на температуру текучести, так как взаимодействие между полярными группами цепей сильнее, чем между неполярными, и вязкость полярных полимеров выше. Поэтому полярные полимеры обладают более высокой температурой текучести. Вязкоупругое состояние полимеров имеет очень большое практическое значение, которое заключается в том, что оно позволяет перерабатывать в изделия большинство высокомолекулярных соединений, осуществлять процесс формирования различных изделий.

4.7. Кристаллическое состояние высокомолекулярных соединений.

Любые вещества как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные вещества при кристаллизации не образуют строго упорядоченные структуры. Кристаллические решетки всегда дефектны и степень дефектности зависит от внешних условий при процессе кристаллизации и последующего существования образовавшего кристалла. Степень дефектности особенно велика в полимерных кристаллах, поэтому приходится говорить о количественных соотношениях упорядоченных и неупорядоченных частях в них. Из-за существования таких неоднородных частей в кристаллических полимерах и их соотношении физико-механические свойства резко могут отличаться у одного того же высокомолекулярного соединения.

Упорядоченные и неупорядоченные части в кристаллических полимерах не являются различными фазами. Это делает невозможным физическое разделение заданных частей, поскольку пачка или другие подобные образования не являются закристаллизованными нацело и содержат дефекты структуры, которые по своим размерам могут рассматриваться как неупорядоченные аморфные части. Переход от упорядоченной к неупорядоченной части не может совер-

шаться скачком, а происходит последовательным чередованием частей большей и меньшей упорядоченности. Содержание кристаллической части в полимерах (полиэтилен, полиэфиры, полиамиды) составляет 50-75%. Высокое содержание аморфной части в кристаллических полимерах объясняется тем, что кристаллическая часть возникает вследствие упорядочения сегментов макромолекулы, а не всех макромолекул в целом. Макромолекула в пачке, пластине или фибрилле имеет ряд чередующихся аморфных и кристаллических участков (рис. 26).



Рис. 26. Упорядоченные и неупорядоченные участки в закристаллизованной пачке

Кристаллизация в пачке может начаться одновременно в нескольких местах, и каждая возникшая кристаллическая часть будет расти навстречу другой, но часто не до полного соприкосновения. Между этими частями будет неупорядоченный участок. По мере роста кристаллических частей процесс кристаллизации будет все больше затрудняться. Полимер способен кристаллизоваться при соблюдении ряда условий:

- а) макромолекула должна обладать стереорегулярной структурой;
- б) должна быть определенная конформация цепей, способной создавать наиболее плотную упаковку, обеспечивая требуемый фазовый переход;

в) полимер должен иметь гибкую цепь, что возможно в высокоэластичном состоянии или в растворе.

При кристаллизации макромолекулы, агрегируясь, создают простейшие образования в виде линейных пачек, которые образуют регулярные пространственные решетки, подобно низкомолекулярным соединениям при их кристаллизации. Дальнейший процесс образования высших форм кристаллической структуры (сферолиты, фибриллы, пластины и др.) существенно отличается от кристаллизации низкомолекулярных соединений. Образование более крупных, чем закристаллизованная пачка, кристаллических структур в полимерах осуществляется не путем присоединения отдельных макромолекул кристаллизующегося полимера к растущей грани кристалла, а наложением более крупных структурных единиц (закристаллизованных пачек, фибрилл, пластин). Таким образом, структурообразование в полимерах является многоступенчатым процессом.

Процесс кристаллизации в полимерах связан с комплексом релаксационных процессов. Поскольку полимеры имеют широкий спектр времени релаксации, достичь термодинамического равновесия в кристаллических полимерах очень трудно, т.е. они практически термодинамически неравновесны. Отсюда, структура и степень упорядоченности существенно зависят от условий проведения кристаллизации, меняя их можно получать разнообразные надмолекулярные структуры.

Существование разнообразных форм надмолекулярной структуры в полимере обуславливает широкую область плавления и тем самым возникновения ступенчатого характера процесса плавления. При определенных условиях процесс плавления может переходить не полностью, а частично, при этом отдельные формы надмолекулярных структур могут остаться без изменения. Такое большое разнообразие протекания процессов кристаллизации и плавления обу-

славливает самые разные физико-механические свойства одного и того же полимера.

При переработке кристаллического полимера, в результате глубокой перестройки надмолекулярной структуры, происходит изменение и физико-механических свойств. Поэтому переработка полимера в изделия требует знания процессов кристаллизации и выбора оптимальных режимов.

Большое влияние на механические свойства полимеров в кристаллическом состоянии оказывают вид и размеры надмолекулярных образований. Так, увеличение размеров сферолитов уменьшает разрывное удлинение и понижает прочность. Если размер сферолита меньше, тем лучше механические свойства. Для получения высококачественных изделий из кристаллических полимеров необходимо уметь управлять процессами развития различных форм надмолекулярных образований, выбрать наиболее стабильную структуру, которая не будет изменяться при эксплуатации изделий из таких полимеров.

Литература:

1. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. - М.: Высшая школа, 1981 – 656с.
2. Лосев И.П., Тростьянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. – М.: Химия, 1971 – 615 с.
3. Стрелихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1976 – 441с.
4. Анохин В.В. Химия и физикохимия полимеров – Киев: Вища. Шк., 1987 – 399с.
5. Тагер А.А. Физикохимия полимеров – М.-Л.: Химия, 1978 – 536с.
6. Каргин В.А., Слонимский Г.С. Краткие очерки по физикохимии полимеров – М - Л.: Химия, 1967 – 174с.
7. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. – М.: ВШ, 1983 – 451с.

8. Гуль В.Е., Кулизнев В.Н. структура и механические свойства полимеров – М.: ВШ, 1983 – 451с.
9. Аскатский А.А. деформация полимеров. – М.-Л.: Химия, 1973 -450с.
10. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформация макромолекул. - М.: Наука, 1964 – 182с.
11. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. – М.: Мир, 1971 – 261с.
12. Внутреннее вращение молекул. Под ред. Орвил - Томаса В. – М.: Мир,1977 – 192с.
13. Генфорд Ч. Физическая химия полимеров. – М. – Л.: Химия, 1965 – 346с.
14. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров. – М. – Л.: Химия 1974 – 386с.
15. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. – М. – Л.: Химия, 1978 – 272с.
16. Привалко В.П. – в кн.: Структурные особенности полимеров, - Киев: Наукова думка, 1978 – с.3.
17. Финкельштейн А.В., Птицын О.Б. Физика белка. М.: кн. Дом “Университет”, 2002 – 376с.
18. Алфрей Т. Механические свойства высокополимеров. М.: ИЛ, 1952 – 276с.
19. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров – М.: ИЛ, 1963 – 191с.
20. Вязкоупругая релаксация в полимерах. Сост. Шен М. – М.: Мир, 1974 – 176с.
21. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений, М. – Л.: Химия, 1978 – 376с.
22. Кушнер В.П. Конформационная изменчивость и денатурация биополимеров. – М.: Наука, 1977 – 198с.
23. Беляков Р.В. – В кн.: Структурные особенности полимеров. – Киев: Наукова думка, 1978 – 125с.
24. Данцов А.А. Процессы структурирования эластомеров. – М. – Л.: Химия, 1978 – 182с.

III. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ, ИХ РАСТВОРЫ И ПЕРЕРАБОТКА

1. Прочность полимеров

Под термином прочность понимают способность тела (материала) противостоять разрушению под действием внешних сил. Разрушение материала может быть под действием различных сил: электрических, физических, механических и др. Если разрушение происходит при действии электрических сил, то имеется в виду электрическая прочность, а при действии механических сил - механическая прочность. При дальнейшем изложении о прочности тела мы будем иметь виду механическую прочность.

Прочность изделий из полимерных материалов зависит от многих факторов от режима их получения, соотношения компонентов, природы инициаторов, катализаторов, молекулярной массы, температуры, структуры макромолекул, а также времени действия испытания, напряжения, от технологии переработки полимера и др.

Прочность часто характеризуют величиной напряжения, вызывающего разрушения тела, и называют её *пределом прочности*, или *разрывным напряжением* σ_p .

Считалось, что разрушение тела происходит, когда приложенное к нему напряжение достигает некоторого критического значения, и если это напряжение меньше критического, то разрушение тела не должно происходить.

Разрушение полимера, как и любого другого вещества – это разрыв сил межмолекулярного взаимодействия, связей между частицами-атомами, ионами, атомными группировками и др. Поэтому, зная величину валентных, межмолекулярных сил, а также число макромолекул, приходящиеся на единицу сечения образца, можно вычислить максимальную, теоретическую прочность материала. Однако, полученная таким образом «теоретическая» величина проч-

ности больше прочности реальных тел в десятки-сотни раз. Такое расхождение теоретической прочности и экспериментальной объясняют с различных точек зрения.

А. Гриффит выдвинул гипотезу, что пониженная прочность в любом материале объясняется наличием микротрещин на их поверхности и что разрыв образца происходит в результате дальнейшего разрастания этих трещин. Такое предположение хорошо согласуется с тем, что при действии растягивающего усилия образец не распадается на составные части молекулы, атомы; а разрушается в определенном месте, там, где находится трещина и материал ослаблен. Гипотеза Гриффита получила дальнейшее развитие и блестящее экспериментальное подтверждение в работах академика А.Ф. Иоффе и др.

Дефекты встречаются как в кристаллических, так и в аморфных телах. В основном прочность тела зависит от дефектов, находящихся на поверхности. Прочность, с одной стороны, определяется самым опасным дефектом из тех, которые находятся на поверхности, но, с другой стороны, более опасные дефекты встречаются реже, чем менее опасные. Поэтому образцы с малым поперечным сечением имеют повышенную прочность, если структура их одинакова.

Таким образом, о прочности твердых тел можно судить по тому, что представляют собой начальные дефекты в исходном ненапряженном материале. Таковыми могут быть микроскопические трещины, которые возникают на поверхности образца в результате термических, механических и других воздействий, либо дефекты структуры и их несовершенства, либо включения и их неоднородности, которые отличаются от основного материала механическими свойствами и имеют другие дефекты.

Однако теория Гриффита имеет недостатки. Таковым является то, что она основывалась на предположении о существовании критического напряжения и не учитывала роль

времени в разрушении. Результаты изучения прочности твердых тел показали, что они могут разрушаться и при напряжениях, меньших критического. Это значит, образование и рост трещин происходит и при нагрузках, меньших критического напряжения, но медленнее. Чем меньше нагрузка, тем медленнее растут трещины при прочих равных условиях. Таким образом, процесс разрушения в напряженном материале происходит всегда, но он тем длительнее, чем меньше нагрузка. Это явление характерно для всех тел и называется *усталостью материала*, или *временной зависимостью прочности*.

Исследования С.Н. Журкова и др. показали, что материалы разрушаются и при напряжениях значительно меньших критического, все зависит от времени их действия. Чем больше приложенное напряжение, тем меньше время до разрушения образца, и наоборот. Значит, величина прочности материала зависит от времени действия силы. Время с начала действия напряжения до разрыва образца называется *временем разрыва* или *долговечностью материала* τ . Количественной характеристикой прочности материала служат разрывное напряжение σ_p и долговечность τ .

Также характеристикой прочности тела может выступать максимальное значение деформации, которое достигается в момент разрушения материала - разрывное относительное удлинение ϵ_p . Эта величина ϵ_p , также и δ_p зависят от скорости и режима деформации, температуры, состояния полимера в момент его разрыва. Поэтому при сравнении прочности полимеров надо учитывать, в каких физических и фазовых состояниях они находились, а также одинаковость режима деформирования.

1.1. Общие закономерности разрушения полимеров.

Экспериментальные данные и теоретические исследования прочности материалов дают возможность говорить

об общих закономерностях разрушения твердых тел, как низкомолекулярных так высокомолекулярных соединений и определить специфические особенности последних.

Выявлено две общие черты разрушения твердых тел. Детальное изучение поверхности разрушения показали, что во всех твердых телах, в том числе в полимерах, трещины растут при напряжениях, меньших предела прочности. Разрыв протекает поэтапно. На первом этапе медленно растет первичная трещина, в результате чего образуется «зеркальная» поверхность разрыва. При этом скорость роста трещины зависит от величины приложенного напряжения, температуры окружающей среды. Второй этап связан с прорастанием первичной и вторичной трещин и скорость прорастания их близка к скорости звука, то есть на данном этапе сплошность материала нарушается мгновенно.

Следующей общей чертой разрушения материала является то, что временная зависимость прочности присуща всем материалам.

С.Н. Журковым с сотрудниками изучена временная зависимость прочности для материалов различного строения и установлено, что для всех исследованных твердых тел связь между долговечностью τ и напряжением σ выражается экспоненциальным законом: $\tau = A \cdot e^{\alpha\sigma}$, где A и α – постоянные величины, σ – приложенное растягивающее напряжение.

Изучение температурной зависимости прочности показало, что данное соотношение справедливо в широком интервале температур. Коэффициенты A и α с понижением температуры возрастают, достигая больших значений при глубоком охлаждении. При этом долговечность резко меняется в зависимости от напряжения. В разных веществах область температур, при которой долговечность материала становится резко зависимой от напряжения, различно. Для полимеров она находится ниже -200°C . Отсюда, чем ниже температура, тем слабее выражена временная зависимость

прочности. Это означает, что при низких температурах, если приложенное напряжение σ меньше критического напряжения σ_k , разрушение не произойдет, сколько бы материал не находился в напряженном состоянии. Для этих температур понятие предел прочности является однозначной прочностной характеристикой твердого тела, а в других случаях говорить о прочности без указания времени, в течение которого материал находился под нагрузкой, нельзя.

Зависимость между долговечностью и температурой при постоянном напряжении можно выразить уравнением:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{U/kT}$$

где τ_0 – постоянная, численно близкая к периоду тепловых колебаний атомов; U – энергия активации процесса разрушения; R – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура. Такое соотношение между долговечностью, напряжением и температурой говорит о том, что разрушение твердых полимеров, необходимо рассматривать как термомеханический процесс распада макромолекул, ускоренный растягивающим напряжением. Универсальность этой зависимости указывает на то, что природа процесса разрушения одинакова для всех твердых тел. Приведенные рассуждения относятся к одноосному растяжению материала, для других видов напряженного состояния долговечность очень мало изучена. Растяжение наиболее опасный вид напряженного состояния, поэтому испытание материалов чаще всего производят при растяжении. Механические характеристики при растяжении используются при расчетах на прочность.

Изменение прочности во времени, имеющее достаточно строгую закономерность, говорит о том, что разрушение материала является непрерывным процессом. Процесс протекает в механически напряженном теле со скоростью, которая может иметь разнообразные значения в зависимости от величины напряжения. Разрушение происходит не

только за счет работы механической силы, но в значительной степени и за счет теплового движения кинетических единиц. В результате флуктуаций тепловой энергии с определенной частотой происходит разрушение связей, обуславливающих прочность материала.

Свойства полимеров, как и других веществ, зависят от его химического строения, которое определяет гибкость, плотность упаковки макромолекулярных цепей. Структура полимерного материала сильно влияет на прочность. Так, разветвленная структура, ухудшая упаковку макромолекул, уменьшает прочность полимера, например, полиэтилен высокого давления с разветвленной структурой имеет меньшую прочность по сравнению с полиэтиленом низкого давления. Существенное влияние на прочность полимера оказывают такие факторы, как молекулярная масса, степень поперечного «сшивания», его ориентированное состояние, размеры и характер надмолекулярных образований.

Прочность полимера растет по мере того, как увеличивается межмолекулярное взаимодействие с возрастанием молекулярной массы. С некоторой величины молекулярной массы межмолекулярное взаимодействие становится больше энергии химической связи макромолекулы, поэтому разрушение полимера будет происходить уже за счет разрыва химических связей. Дальнейшее увеличение молекулярной массы практически не влияет на прочность полимера. Помимо величины молекулярной массы, интенсивности межмолекулярного взаимодействия на прочностные характеристики полимеров оказывает большое влияние степень разветвленности и пространственного сшивания цепных молекул. Так, повышается прочность каучукоподобных полимеров, что имеет особенно большое значение для получения материалов и изделий каучуков и резин.

Наличие надмолекулярных структур у высокомолекулярных соединений вносит определенное влияние на их

прочность. Если рассмотреть влияние первичной структуры на прочность полимеров, то на примере плотности упаковки структурных элементов выявлено, что рыхло упакованные полимеры при температуре ниже температуры стеклования обладают лучшими прочностными свойствами, чем плотно упакованные.

Переход от одного типа межмолекулярного взаимодействия к другой изменяет прочностные свойства, так, переход от дисперсионного взаимодействия к дипольному и водородному повышает не только хрупкую прочность, но и прочность выше температуры стеклования. На молекулярные структуры оказывают наибольшее влияние на прочность твердых полимеров. В высокоэластических полимерах иногда поперечные химические связи оказывают более существенное влияние, чем надмолекулярная структура.

Прочностные свойства полимеров во многом зависят от молекулярной ориентации. Процесс ориентации в полимерах возможен: путем вязкого течения макромолекул, перестройкой надмолекулярной структуры в твердом состоянии и при обратимой деформации крупных надмолекулярных образований. Влияние ориентации на прочность изучено Ю.С. Лазуркиным, В.О. Каргиным, Т.И. Соголовой, ими выявлено, что прочность ориентированных полимеров зависит от угла между растягивающей силой и направлением предварительного растяжения. Исследования показали, что ориентированные полимеры обладают резким различием по прочности в направлении ориентации и перпендикулярной к ней. Так, ориентированные кристаллические полиамиды при температуре -80°C прочны в направлении ориентации и хрупки при растяжении в направлении, перпендикулярном к направлению ориентации. Подобно ведут себя и аморфные полимеры. Это дает возможность повысить прочность ориентированных полимеров во много раз.

Высокая прочность ориентированных полимеров, по мнению П.П. Кобеко, связана со следующими причинами:

а) переходом по мере ориентации макромолекул от разрушения межмолекулярных связей к разрушению химических связей в макромолекуле;

б) малой скоростью прорастания трещин из-за разности модулей упругости в направлении ориентации и перпендикулярно ей;

в) в процессе ориентации происходит заживление трещин и дефектов, более однородной становится структура, в результате чего более равномерно распределяется напряжение по сечению образца.

Определенную роль на прочностные свойства полимеров играет действие поверхностно-активных веществ. Так, если полимер находится в хрупком состоянии, то они проникают в наружные трещины, расклинивая их, кроме этого имеет значение ускорение роста трещин под влиянием адсорбционных сил. На прочность полимера оказывает влияние набухание его в воде, растворителях, которые играют роль пластификаторов, а также хемореологические и механохимические явления или чисто химические процессы, протекающие на поверхности образца.

В производстве пластических масс широко применяются различные наполнители, повышающие механическую прочность. Структурные изменения в полимере возникают лишь тогда, когда вводимые твердые частицы, хорошо смачиваясь, сильно взаимодействуют с макромолекулами. Тонкоизмельченный наполнитель адсорбирует на своей поверхности молекулы полимера, образуя высокоориентированные адсорбционные слои, обеспечивающие высокую прочность. Комбинации полимерных веществ с твердыми наполнителями в виде тонких высокопрочных волокон называют армированными пластиками. При производстве армированных пластиков существенную роль играет взаимодействие между

связующим полимером и волокном, то есть адгезия между ними.

В процессе переработки полимера, изменяя структуру материала, можно повысить его прочность в десятки-сотни раз (см. далее «Композиционные полимерные материалы»).

2. Проницаемость полимеров.

Проницаемость материала это способность их поглощать или пропускать газы и пары. Многие полимерные материалы применяют в качестве адсорбентов для поглощения газов, паров, жидкостей, а также в виде защитных покрытий, не пропускающих газы и пары.

2.1. Газопроницаемость.

Процесс проникновения газа в твердое вещество или жидкости, происходящей на поверхности раздела фаз называют адсорбцией. Газообразное или растворенное вещество, которое скопилось на поверхности раздела фаз, называют адсорбтивом, или адсорбатом, а вещество, которое адсорбировало их – адсорбентом. Адсорбция – поверхностное явление. Адсорбция газов происходит с выделением тепла. Противоположный процесс адсорбции называют десорбцией.

Адсорбцию делят на физическую и химическую (хемосорбция). Физическая адсорбция протекает самопроизвольно при тепловом движении молекул, она обратима. Химическая адсорбция необратима, она связана с химическим взаимодействием. Различие между данными видами адсорбции вызвано природой адсорбционных сил. Адсорбционные силы можно разделить на вандерваальсовские (ориентационный, индукционный, дисперсионный эффекты, водородная связь) и химические (ионные, ковалентные, координационные связи).

Количество адсорбированного вещества определяют по избытку его в поверхностном слое, отнесенному к 1 см^2 поверхности ($\text{моль} \cdot \text{см}^{-2}$) или к 1г адсорбента ($\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$).

Процесс проникновения газа в твердое вещество - это процесс диффузии. Диффузия - самопроизвольно протекающий в системе процесс выравнивания концентрации молекул, ионов или мицелл под влиянием их теплового хаотического движения. Диффузия необратима и протекает до полного выравнивания концентраций. Самым простым примером прохождения газа через твердое вещество является процесс диффузии молекул газа, не взаимодействующих с твердым веществом. Но при диффузии через многие материалы происходит взаимодействие диффундирующего вещества со средой, в которую оно проникает. Особенно важное практическое значение этот процесс имеет для полимеров. Таким образом, газопроницаемость полимеров включает в себя адсорбцию диффундированного вещества, диффузию сквозь пленку полимера и десорбцию его.

При высокой сорбционной способности полимера по отношению к диффундирующему веществу последнее может накапливаться в пленке, а при низкой сорбционной способности полимера диффундирующее вещество активно выделяется из пленки, т.е. проницаемость имеет селективный (избирательный) характер.

Если взаимодействие полимера с диффундирующим газом небольшое и сорбционное равновесие устанавливается быстро, то скорость прохождения газа через пленку полимера в основном определяется скоростью диффузии.

Газопроницаемость зависит от природы газа и полимера и принято сравнивать полимеры по их водородопроницаемости. Ниже приведена водородопроницаемость некоторых материалов при 20°C :

Водородопроницаемость	$\text{см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{атм}$
Металлы	$10^{-20} - 10^{-17}$
Соли, неорганические стекла	$10^{-17} - 10^{-13}$
Полимеры	$10^{-13} - 10^{-10}$
Жидкости	$10^{-10} - 10^{-8}$
Кожа	$10^{-4} - 10^{-2}$
Ткани	$10^{-2} - 10^{-2}$

Из полимеров наибольшей проницаемостью обладают аморфные полимеры с очень гибкими цепями, которые находятся в высокоэластичном состоянии (натуральный каучук, полибутадиен). Меньшей проницаемостью обладают кристаллические полимеры и самой низкой – полимеры, которые находятся в стеклообразном состоянии. Из всех стекол полистирол обладает наибольшей газопроводностью, что можно объяснить его рыхлой упаковкой. Полиорганосилоксаны имеют исключительно высокую проницаемость за счет связи $=\text{Si}-\text{O}$ - и представляют научный и практический интерес.

Природа газа оказывают существенную роль на проницаемость полимеров. Так, проницаемость полиизопрена и полихлоропрена по отношению к гелию, азоту и кислороду меньше, чем по отношению к водороду, а проницаемость полиизобутилена и поливинилхлорида по отношению к гелию больше, чем по отношению к водороду. Проницаемость углекислого газа в полиизопрен и полихлоропрен характеризуется высоким значением. По-видимому, это можно объяснить размером молекул диффундируемого газа и избирательностью (селективностью) процесса.

Механизм диффузии газов в полимер состоит в перемещении молекул отдельными импульсами через отверстия (дырки) полимера. В результате флуктуации плотности при тепловом движении отрезков цепей эти отверстия образуются и исчезают при соприкосновении с молекулами

диффундирующего газа. С увеличением гибкости цепи вероятность подобных флуктуации и мест обмена увеличивается, то есть газопроницаемость возрастает, чем можно объяснить проницаемость высокоэластических и стеклообразных полимеров. В рыхлоупакованных жестких цепях в полимере существуют поры, которые способствуют газопроницаемости, а в плотноупакованных полимерах проницаемость затруднена.

2.2. Паропроницаемость.

Паропроницаемость в отличие от газопроницаемости протекает с набуханием. При столкновении паров жидкостей с полимерными материалами происходит процесс сорбции, т.е. объемное поглощение паров полимерами. Паропроницаемость зависит от химической природы и физического состояния полимера. неполярные полимеры в водяных парах не набухают, а полярные полимеры – набухают.

Сорбционная способность полимерного материала определяется отношением количества поглощенных паров в граммах к массе образца полимера в граммах. Способность полимеров сорбировать пары жидкостей имеет большое практическое значение. Стадиями механизма паропроницаемости являются: адсорбция и конденсация паров, диффузия, сорбция и десорбция.

Пары, не взаимодействующие с полимером, называют инертными, а пары, которые взаимодействуют с полимером – неинертными. Сорбция паров протекает во времени и сорбционное равновесие протекает очень медленно. В отличие от инертных паров, неинертные пары вызывают набухание полимера.

По данным исследований В.А. Каргина, А.А. Тагер и многих других, посвященных изучению сорбции паров воды и органических жидкостей в полимеры различной химиче-

ской природы и физического состояния можно вывести общие закономерности:

- Хорошую сорбционную способность имеют полярные полимеры с парами полярных жидкостей, плохую – с парами неполярных;

- Неполярные полимеры имеют большую сорбционную способность с парами неполярных жидкостей и меньшую - с парами полярных жидкостей;

- Если гибкость цепей макромолекул и упаковка их одинаковы, то сорбционная способность одного порядка;

- Высокоэластичные полимеры обладают наибольшей сорбционной способностью;

- Увеличение числа поперечных связей между макромолекулами уменьшает сорбционную способность;

- Полимеры в кристаллическом состоянии при нормальных условиях способны сорбировать пары органических жидкостей, в которых они с повышением температуры могут растворяться;

- Сорбционная способность полимеров в стеклообразном состоянии с увеличением молекулярной массы при рыхлой упаковке возрастает, при наличии плотной упаковки полимеры не сорбируют пары при низких давлениях, а при определенном значении давления сорбируют скачкообразно.

В полимерах в стеклообразном и кристаллическом состоянии, имеющих жесткую структуру и рыхлую упаковку, могут содержаться неизменяемые во времени пустые пространства – поры с разными размерами (макро, - микропоры). В зависимости от размера сорбенты делятся на крупнопористые (макропористые), микропористые, неоднородной пористостью. Порообразователи представляют собой вещества, которые при повышении температуры, разлагаются с выделением газов и паров, под действием которых окружающие их массы пластической смеси раздвигаются с

образованием пор. Поры делятся на изолированные или сообщающиеся, которые зависят от способности газов и паров растворяться (абсорбироваться) в пластической смеси или выходить из нее, что определяет ее газопроницаемость. Так, углекислый газ, аммиак хорошо растворяется в каучуке и каучук хорошо проницаем для них, такой каучук отличается стабильностью, с большим количеством сообщающихся, незаполненных газом или паром пор.

Порообразователи по характеру действия делятся три группы:

Жидкости, которые при повышении температуры легко испаряются и в системе образуются поры (спирты, бензол, амилацетат, CCl_4 и др.);

Вещества, которые при нагревании легко разлагаются с образованием газообразных продуктов (гидрокарбонат натрия, карбонат аммония, нитрат аммония);

Вещества, которые вступают в химическую реакцию с выделением газо-, парообразные продукты (смесь нитрата натрия и хлористого аммония с выделением азота, паров воды и др.).

3. Электрические свойства высокомолекулярных соединений.

По своим электрическим свойствам высокомолекулярные соединения подразделяются на полимерные диэлектрики, полупроводники и полиэлектролиты.

3.1. Полимерные диэлектрики

Как и низкомолекулярные соединения, полимерные вещества обладают определенными диэлектрическими свойствами – совокупностью показателей, которые определяют поведение их в электрическом поле. Такими показателями являются электрическая прочность, удельное электрическое

сопротивление (объемное, поверхностное), диэлектрическая проницаемость и электрические потери. Эти величины зависят от температуры, частоты, амплитуды напряженности электрического поля, которое определяется внешней средой, условием эксплуатации. Кроме этого, диэлектрические свойства полимеров связаны с их химическим строением: наличием длинных цепных молекул и возможностью внутреннего вращения атомов в главной и боковой цепях. Тепловое движение макромолекул определяют подвижностью свободных ионов и дипольную поляризацию полимеров.

Диэлектрики не способны проводить постоянный ток из-за отсутствия в них свободных ионов и слабо связанных с атомными ядрами электронов, способных перемещаться под влиянием электрического поля. Для прохождения переменного тока не требуется переноса заряженных частиц, для этого достаточно небольших колебаний зарядов вокруг неподвижных точек. Способность диэлектрика проводить переменный ток оценивать по величине его диэлектрической постоянной (диэлектрической проницаемости). В переносе электрических зарядов сами макромолекулы не участвуют, электропроводность диэлектриков в основном определяется присутствием в них низкомолекулярных примесей в виде электролитов (кислоты, щелочи, остатки мономеров, эмульгаторов, катализаторов, инициаторов и др.), которые являются источниками возникновения слабо связанных или свободных ионов.

При очень высокой напряженности электрического поля (выше 10^5 В/см) может резко повышаться электропроводность полимерных диэлектриков и сила тока, проходящего через них. При этом диэлектрик становится проводником, происходит пробой в нем. Напряжение, при котором возникает такой пробой, называют *электрической прочностью*. Приблизительно эта величина составляет 10^6 – 10^7 В/см. При введении в полимер сажи, порошка графита и ме-

таллические порошки до 30% от массы композиции, частицы их, образуя трехмерную цепочную структуру, делает его электропроводящим. Такие полимерные материалы применяются для изготовления нагревательных элементов и др. На таком же принципе действует антистатики, вводимые состав полимера. Они применяются для снижения статической электризации, которые возникают при трении или в результате нарушения контакта между полимером и проводником или диэлектриком. Так удаляются поверхностные заряды, которые появляются при переработке полимерных материалов, что дает возможность повысить производительность оборудования, аппаратов, машин, обезопасить воспламенение, взрывы их.

3.2. Полимерные полупроводники.

Полупроводниковыми свойствами обладают полимеры с системой сопряжения, полимерные комплексы с переносом заряда, координационные полимеры, металло- и саженаполненные полимеры, а также некоторые биополимеры. Такие полимеры имеют электронную проводимость 10^{-12} - 10^{-1} Ом⁻¹см⁻¹ и обладают фотоэлектрической чувствительностью. На их основе возможно создание полимерных материалов с полупроводниковыми свойствами, таких как выпрямляющие устройства, тензодатчики, терморезисторы, термоэлектрические генераторы, антистатические покрытия, аккумуляторы электрической энергии, фотоэлектрические датчики и другие устройства электронной, лазерной техники, радиотехники и др. Полимерные полупроводники являются очень перспективными в практическом отношении материалами.

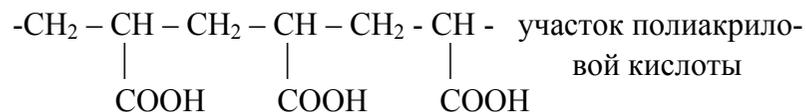
3.3. Полиэлектролиты.

Полиэлектролиты – полимеры, макромолекулы которых содержат ионогенные группы. В зависимости от характера ионогенных групп различают сильные и слабые поли-

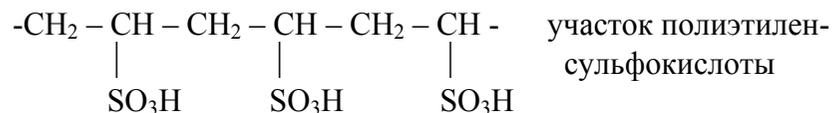
мерные кислоты или основания, а также их соли. При наличии в макромолекулярной цепи чередующихся кислотных и основных групп имеем полимерные амфотерные электролиты (полиамфолиты). В растворе макромолекула полиэлектролита представляет собой полиион (поликатион или полианион, поликатионоанион), окруженный эквивалентным количеством малых противоположно заряженных ионов (противоионов). Полиион имеет размер в несколько порядков выше, чем размер противоиона.

Сильные полиэлектролиты в водных растворах полностью ионизируются и не зависят от значения pH, а ионизация слабых поликислот, полиоснований определяется константами диссоциаций ионогенных групп и зависит от pH раствора.

Полимерами слабых поликислот являются полиакриловая, полиметакриловая, полиглутаминовая, полигалактурононовая и др.

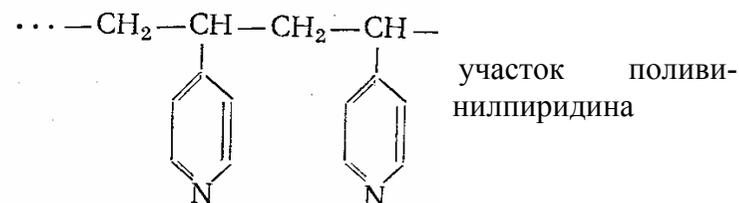
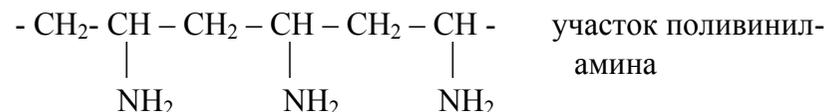


К сильным поликислотам относятся полиэтиленсульфокислота, полистиролсульфокислота, поликарбофосфорная кислота (кислотный остаток в боковой цепи), гепарин и др.:

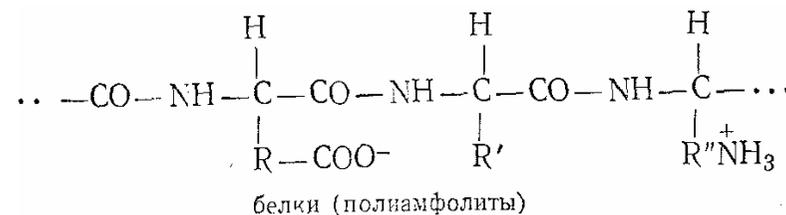
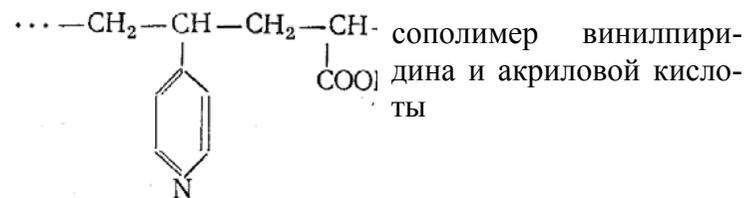


Полиоснованиями являются полимеры, содержащие атомы азота, способные присоединять протон в водных рас-

творах. Таковы поливиниламин, полиэтиленимин, поли-4-винилпиридин и др.:



Полиамфолиты в макромолекуле содержат как основные, так и кислотные группы, которые могут отличаться силой. Например, сополимер непредельных кислот и оснований:



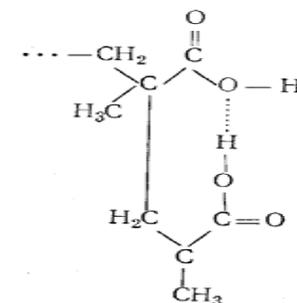
Общий заряд полиамфолита при изменениях pH раствора может измениться. Значение pH, при котором средний

суммарный заряд макромолекул полиамфолита равен нулю, называется изоэлектрической точкой. При этой точке свойства полимера достаточно резко изменяются, в частности, снижается его растворимость, падает вязкость раствора. К полиамфолитам относятся важнейшие биополимеры – белки, нуклеиновые кислоты.

По своим свойствам растворы полиэлектролитов значительно отличаются как заряженные от полимеров, так и от низкомолекулярных элементов.

Для неионогенных полимеров приведенная вязкость линейно изменяется и экстраполируется в характеристическую вязкость $[\eta]$ при концентрации равной нулю, а для полиэлектролитов характерно прогрессирующее возрастание приведенной вязкости при понижении концентрации, и обычная экстраполяция для них невозможна, т.е. разбавление раствора приводит к увеличению объема. Это можно показать на примере раствора полиметакриловой кислоты.

Полиметакриловая кислота, как карбоновая кислота, является слабым электролитом. При добавлении NaOH получается натриевая соль, у которой степень диссоциации гораздо выше. По мере нейтрализации полиметакриловой кислоты или, что и то же самое, по мере роста pH среды степень диссоциации и заряд макроиона будут постепенно увеличиваться. Такое изменение ведет к резкому возрастанию вязкости раствора полиэлектролита в несколько сотни, тысяч раз. Столь значительное изменение вязкости без существенного возрастания концентрации раствора можно объяснить изменением форм частиц полиэлектролита в растворе. Макромолекула недиссоциированной кислоты стремится сворачиваться в клубок не только в результате внутримолекулярного движения, но и из-за возможности образования водородных связей.



При диссоциации или добавлении NaOH образовавшаяся Na-соль полиметакриловой кислоты на месте COOH-групп, которые обуславливают возникновение водородной связи, окажутся одинаково заряженные группы COO⁻, которые, взаимно отталкиваясь, способствуют выпрямлению свернутой цепи. Такое явление получило название *полиэлектролитного набухания*. Следовательно, изменяя pH среды можно уменьшать, усиливать диссоциацию полиэлектролитов, тем самым менять форму макромолекул. Этим объясняется многие особые свойства полиэлектролитов.

Подобно полиметакриловой кислоте (поликислотам) ведут себя и полиоснования. В случае полиамфолита полимерная частица в зависимости от pH среды приобретает положительный или отрицательный заряд, который вызывает выпрямление макромолекулы и вязкости. В изоэлектрической точке, когда число положительных и отрицательных зарядов одинаково, суммарный заряд равен нулю, вязкость раствора полиэлектролита имеет минимальное значение, его макромолекула находится в наиболее свернутом состоянии. Значение pH в изоэлектрической точке определяют методом электрофореза.

Изучение свойств полиамфолитов дает возможность глубже проникнуть в природу сложных белковых веществ. Поведение белковой молекулы управляется в основном тремя видами сил:

1. электростатическое взаимодействие ионизированных карбоксильных, аминных групп, количество и знак зарядов определяются степенью их ионизации, которая зависит от pH среды; на взаимодействие также оказывает влияние окружение макроионов различными электролитами, присутствующим в растворе вместе с белком;

2. ван-дер-Ваальсовы силы сцепления между углеводородными боковыми группами, их способность взаимно «растворяться» в друг друга и сливаться в шарик, подобно тому как молекула углеводов в водной среде превращается в каплю с уменьшением поверхностной свободной энергии.

3. водородные связи между пептидными группами; возникновение связи между свободными аминными группами и карбоксильными группами (солеобразование).

Энергия взаимодействия этих видов сил имеет величину одного порядка. Под действием этих сил белковая молекула имеет более и менее выпрямленную конформацию. Поскольку величина указанных сил зависит от среды (pH, присутствие различных ионов, характер растворителя), изменение окружения макромолекулы влияет на ее форму. Многие белки могут находиться в α - или β -формах. В α -форме белки имеют спиралеобразную структуру, а в β -форме цепь макромолекулы почти полностью вытянута, возможно сосуществование обеих форм (часть свернута в спираль, часть вытянута), как у волокнообразующих фибриллярных белков. У глобулярных белков макромолекула свернута в клубок, глобулу (форма шара).

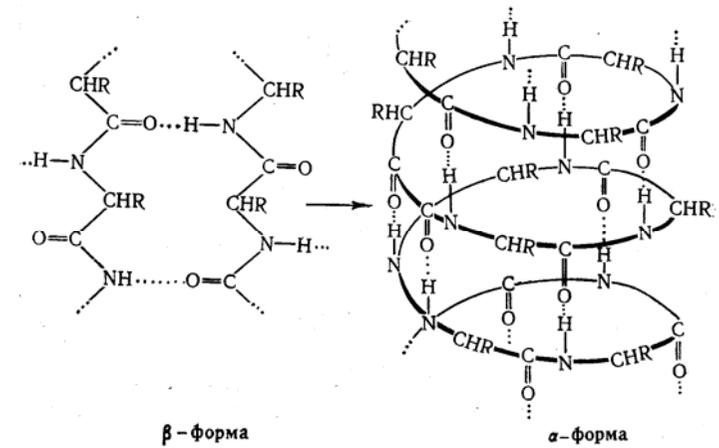


Рис.31. Схема перехода β -формы белка в α -форму

Макромолекулы полипептидов могут существовать в виде спирали или клубка и способны взаимным переходом в зависимости от величины pH среды.

Представление о белках как полиэлектролитах дает возможность лучше и глубже понять суть работы мышц, представляющих собой, по существу, циклически действующую машину, которая преобразовывает химическую связь некоторых соединений (аденозинтрифосфорная кислота, фосфокератины) в механическую, минуя стадию превращения этой энергии в тепловую.

3.4. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. Иониты в пищевой промышленности.

Иониты – вещества или материалы, способные к ионному обмену при контакте с растворами электролитов. Синтетические органические иониты представляют собой нерастворимые в воде и органических растворителях высокомолекулярные полиэлектролиты, которые могут обменивать подвижные ионы на другие при взаимодействии с растворами электролитов.

В зависимости от вида ионогенной группы ионообменные смолы делятся на *катионообменные* и *анионообменные*. Катионообменные смолы, полимерные *катиониты* содержат в макромолекулярной цепи кислотные группы: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, остатки фосфорной, мышьяковой, селеновой кислот и др. При диссоциации их образуются небольшие, подвижные и способные к ионообмену катионы (чаще всего H^+) и высокомолекулярный анион. *Аниониты* представляют собой высокомолекулярные нерастворимые основания, содержащие большое количество основных групп, таких, как $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_3\text{OH}$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, остатки фосфониевых и сульфониевых оснований и др., которые диссоциируются на маленькие, легко перемещающиеся анионы (в виде OH^-) и высокомолекулярный катион.

Катиониты и аниониты в зависимости от характера функциональных групп делятся на сильные и слабые поликислоты и полиоснования. Например, катиониты, содержащие группы $-\text{SO}_3\text{H}$, более сильные кислоты, чем полимеры с группами $-\text{COOH}$. Аниониты, имеющие остатки ароматических аминов, представляют собой слабые основания по сравнению с полиэлектролитами, у которых аминогруппы связаны с алифатическими группировками. Ионообменные смолы могут иметь амфотерный характер, содержать одновременно кислотные и основные группы (амфолиты).

Известны специфические комплексообразующие ионообменные смолы (комплекситы), окислительно-восстановительные иониты (редокс-полимеры, редокситы), обладающие ярко выраженными селективными свойствами.

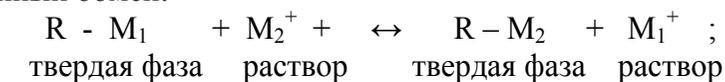
По структурному признаку иониты подразделяются на два вида: гелевидные и макропористые. Структура гелевидных смол представляют собой трехмерную макромолекулярную сетку. Макропористые иониты – полимеры, в которых твердая фаза пронизана порами, достигающих не-

сколько десятков нм в поперечнике. Они напоминают по структуре пенопласты или активированные угли.

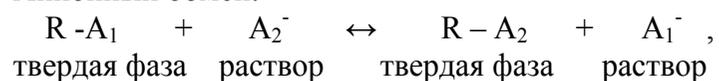
Важнейшей физико-химической характеристикой ионообменных смол являются *обменная емкость*. *Ионообменная емкость* – число миллиграмм-эквивалентов, поглощенных или вытесненных определенной навеской полимера и выражается в мг-экв/г или мг-экв/см³.

Различают несколько видов обменной емкости: *полную* емкость, которая определяется числом ионогенных групп в ионите и является постоянной величиной, и *рабочую (полезную)*, которая зависит от количества доступных для обмена мест, степени ионизации, природы и концентрации иона, характера ионита и др.

Практически ионообмен проводят путем пропускания (фильтрования) раствора электролита через колонну, заполненную набухшими гранулами ионита. Ионообмен можно рассматривать как гетерогенные химические реакции. Так, катионный обмен:



Анионный обмен:



где R - элементарное звено ионита с одной ионогенной группой;

M_1^+ и M_2^+ - обменивающиеся катионы,

A_1^- - и A_2^- - обменивающиеся анионы.

Другой важной характеристикой ионита является *скорость ионного обмена*. Обычно ионные реакции в растворе происходят практически мгновенно, а процессы ионообмена с ионитами, протекающие в гетерогенной среде, обладает вполне измеримой скоростью. Скорость в основном определяется скоростью диффузии, которая является медленной стадией ионообмена. Исследование кинетики показали, что

общая скорость ионообмена в колоннах падает с увеличением размеров зерна ионита, а время полуобмена пропорционально его радиусу. Скорость ионообмена находится в зависимости и от других факторов, таких как природа и концентрация ионов в растворе, температура и скорость течения раствора.

При прохождении ионов из растворов в ионит или наоборот возникают два вида диффузии: внешняя диффузия через жидкую пленку, окружающую зерна ионита, и внутренняя – диффузия вглубь зерен. Пленочная (внешняя) диффузия больше проявляется в случае разбавленных растворов и набухших ионитов большой емкости. Внутренняя (гелевая) диффузия характерна при работе с концентрированными растворами и полимерами с густой молекулярной сеткой. Эти закономерности ионообмена присущи к водным растворам. В водноорганических и неводных растворителях ионообмен протекает гораздо медленнее и сложнее.

Чаще всего ионообмен проводится в динамических условиях, когда и ионит перемещаются относительно друг друга. Так, при деионизации воды пропускают ее последовательно через две колонны, одна из которых наполнена катионитами (R-SO₃H), другая - анионитом (R-NH₃OH), при этом происходят реакции обмена по схеме:



Раствор при движении уносит низкомолекулярные продукты ионообмена и при этом равновесие реакции смещается вправо, в сторону поглощения ионов (в данном примере ионы Na⁺, Cl⁻) ионитом. Такой способ ионообмена дает возможность наиболее полного использования ионообменной емкости ионита.

Интересными и широко применяемыми полиэлектролитами являются иониты в смешанном слое (монобеды, монотанки). Они представляют собой смесь катионита и

анионита или композиции («змея в клетке»), которые получают путем пропитки ионитов мономерами, содержащими ионогенные группы с противоположным ионом, с последующей полимеризацией. Данный метод более эффективен, дает более высокую степень очистки, возможность проведения процесса в нейтральной среде, что очень важно для исследования биологических систем, органических соединений пищевого сырья и др.

Для биохимических методов исследования широко применяются целлюлозиониты, имеющие низкую степень замещения (на 4-8 остатков глюкозы вводят одну ионогенную группу) и чаще используются в виде ткани или бумаги.

Иониты применяются в виде мембран, волокон, тканей, стержней, трубок и т.д., а также в жидком состоянии. Ионитовые мембраны являются своеобразными избирательными проводниками электрического тока. Они представляют большой интерес для создания химических источников электрического тока. На основе их изготавливают ионоселективные электроды специфического действия.

Метод ионитовых мембран эффективно используется для разделения ионов с различной подвижностью, для разделения органических кислот, концентрирования и удаления различных примесей, в том числе радиоактивных, из сточных вод, очистки, обессоливания воды (особенно морской, океанской), для аналитических целей и т.д.

Ионообменные смолы могут иметь самое широкое применение в различных областях науки и техники. Они используются в ионообменной хроматографии, в аналитической химии для выделения драгоценных металлов, в качестве катализаторов, для извлечения алкалоидов из природных соединений, разделения рацематов, выделения и очистки витаминов и антибиотиков и т.д. Весьма интенсивно применяют иониты в медицине, например, для удаления из крови ионов кальция, способствующих ее свертыванию, для лечения язвы

желудка, определения рН желудочного сока, для удаления токсичных веществ, а также в аппарате типа «искусственная почка» (электродиализ).

Большое практическое значение иониты приобретают в пищевой промышленности. Использование прогрессивных физико-химических методов обработки сырья дает возможность получения продуктов питания самого высокого качества, большой биологической ценности и широкого ассортимента. Ионнообменные и сорбционные процессы, осуществляемые на ионитах, широко применяются в производстве сахара. Иониты используют для уменьшения жесткости сахаросодержащих растворов, осветления и глубокой очистки сока, увеличения выхода и повышения качества сахара, получения глютаминовой кислоты из отходов сахарного производства и т.п.

С помощью ионитов осуществляют очистку сахарных растворов, получаемых при гидролизе древесины и различных сельскохозяйственных отходов. Катиониты и аниониты позволяют удалять из сахарных растворов органические кислоты. Из сельскохозяйственных отходов можно получить и очистить заменители сахара – ксилит и сорбит, которые служат лечебным средством для больных диабетом.

При обработке коровьего молока катионообменными смолами улучшаются его питательные свойства. По своей усвояемости детским организмом *ионитное* молоко не уступает материнскому молоку. Такое молоко характеризуется уменьшенным содержанием кальция и более равномерным распределением частиц казеина. Понижение в молоке содержания кальциевых солей связано замещением с помощью ионного обмена солями натрия. Анионообменные смолы применяют в производстве сгущенного и сухого молока, при повышении и понижении кислотности молока. Иониты можно использовать в качестве поглотителей солей метал-

лов, попадающих в молоко при хранении и транспортировке в алюминиевых, медных сосудах. Из промывной воды, применяемой в производстве сливочного масла, с помощью ионитов удаляют катионы железа, меди, марганца и др., при этом понижается окисляемость молочного жира.

Особое значение иониты приобретают в винодельческой промышленности, в первую очередь для удаления из виноградного и фруктовых соков остатков сернистой кислоты, применяемой для консервирования соков. С помощью ионитов удаляют также коллоидные вещества (взвеси), придающие винам мутность и вызывающие выпадение осадков при хранении. Иониты очищают вино и сусло от солей кальция, калия, железа и тяжелых металлов, уменьшают кислотность вин, осветляют их и повышают стабильность. большое значение иониты имеют в производстве шампанских вин.

Применение ионитов позволяет получать хорошо очищенные, высококачественные органические кислоты, широко применяемые в пищевой промышленности. К ним относятся лимонная, винная, молочная, яблочная, уксусная и другие пищевые кислоты.

Ионитами очищают желатину, глицерин, молочный сахар, агар-агар, альгиновую кислоты, растительные масла и другие пищевые продукты. При очистке из растительных масел удаляются свободные жирные кислоты (придающие маслом горький вкус), белки, фосфорсодержащие и красящие вещества.

Иониты служат для очистки патоки и дрожжей в производстве кондитерских изделий, хлебопечении, а также они находят применение в пивоварении для осветления пива, в производстве напитков для удаления избытка кислоты.

4. Химические изменения структуры высокомолекулярных соединений

Изменение структуры высокомолекулярных соединений может происходить в результате различных химических превращений: взаимодействие функциональных групп, звеньев и концевых групп полимеров, а также деструкции макромолекулярной цепи и структурирования их. В действительности эти реакции часто протекают одновременно.

Деструкция высокомолекулярных соединений - разрыв химических связей в главной цепи макромолекулы. В зависимости от характера разрыва химической связи деструкция идет с образованием активных частиц – ионов или свободных радикалов. Деструктивные процессы протекают под воздействием различных физических и химических агентов. *Физическая деструкция* подразделяется на термическую, механическую, фотохимическую и деструкция под влиянием ионизирующего излучения, ультразвука, электрозарядов и др. *Химическая деструкция* протекает под действием химических агентов. Наиболее распространенными процессами являются окислительная деструкция, гидролиз, алкоголиз, аминолиз, ацидолиз и др.

Устойчивость полимера к тем или иным воздействиям определяется его химической природой.

Таблица 6

Полимеры	Виды физических воздействий					Виды химических воздействий			
	Растяжение	Изгиб многократный	Истирание	Морозостойкость	Термостойкость	Свет	Влажность	Окисляемость	Гидролиз (кислотность)

Химическое строение полимеров и их устойчивость на воздействие различных агентов

Полиэтилен		ву		ву	ву		ву		ву	ву
Полипропилен		ву	ву				ву		ву	ву
Бутилкаучук	су			ву	су		ву	ву	ву	ву
Дивинилстирольный СКС	ну				су	ну	ву	ну	ву	ву
Хлорпреновый СК	ну									
Поливинилхлорид	у	у		у	у	у	у	у	у	у
Политетрафторэтилен (фторопласт, тефлон)			у							
Поливиниловый спирт	у	у	у	у			у			у
Полиметакрилаты		у		у						
Полиамиды	у		у		у	у				у
Полиуретаны	у	у	у				у	у		
Белки		у							у	у
Целлюлоза	у	у		у	у	у		у	у	у
Нитроцеллюлоза		у	у				у		у	у
							у		у	у

Примечание: ну – не устойчив, су – сравнительно устойчив, у – устойчив, ву – высоко устойчив.

Как видно из таблицы 6 устойчивость к деструкции к различным агентам зависит от химической природы полимера. Карбоцепные полимеры более устойчивы к действию химических агентов, микроорганизмам, чем гетероцепные.

4.1. Физическая деструкция полимеров.

Полимерные материалы на практике подвергаются деструктивным процессам в результате их переработки, эксплуатации, хранения, под воздействием одновременно механических, световых, тепловых и других факторов. При этом может происходить старение, падение износостойкости, разрушение. Процессы деструктивные могут проводиться специально для снижения молекулярной массы, соответственно вязкости растворов, для повышения растворимости, пластичности, для определения устойчивости и других свойств полимеров. В этом отношении деструкция имеет очень большое значение.

Механическая деструкция является одним из наиболее практически важных видов деструкции полимеров. При этой деструкции происходит разрыв макромолекулярных цепей под влиянием механических воздействий, которым подвергается полимер при переработке - дробление, измельчение, вальцевание, прессование, каландрование, шприцевание и различные деформации. Такая деструкция может протекать как в твердых полимерах, так в смесях, растворах. Разрыв макромолекулы может происходить при замораживании водных растворов полимеров, при течении вязких растворов по узким капиллярам, при действии ультразвука и т.п.

В процессе механической переработки возникают большие внутренние напряжения, которые приводят к разрыву цепи макромолекулы, к механохимической деструкции.

Склонность к разрыву химических связей в основной цепи макромолекулы связана с неравномерностью распределения напряжений по отдельным связям и с образованием «перенапряженных» участков цепей, где истинные нагрузки близки или больше предельной прочности химических связей на разрыв. Перенапряжения возникают вследствие различий в направлении и величине сил внутреннего трения, которые действуют на отдельные сегменты, на участки цепей, где «находятся» элементы надмолекулярной структуры полимера, или вблизи физической и химической сетки и др.

Разрыв связей при механической деструкции большинства полимеров происходит по свободнорадикальному механизму. Свободные радикалы обнаружены в продуктах механической деструкции многих природных и синтетических полимеров. Образовавшиеся свободные радикалы могут вступать в реакции замещения, присоединения, распада и гибели (рекомбинация, диспропорционирование). Радикалы, инициируя дальнейшие химические превращения, изменяют свойства полимера, способствуя появлению новых концевых групп в полимерах, изменяя концентрации разветвлений и сшивок и др. Процессы, происходящие при механической деструкции могут оказывать различный эффект. Механическая деструкция является нежелательным процессом при эксплуатации изделий, которые подвергаются истиранию, многократным деформациям и изгибам. Предотвращение последствий такой деструкции является одна из задач стабилизации полимерных материалов.

Термическая деструкция – разрыв макромолекулярных цепей под действием теплоты. Этот процесс не протекает изолированно, проходит совместно с другими видами деструкции. При повышенной температуре под действием тепловой энергии может происходить ослабление всех видов связей в полимерной молекуле, разрыв главной валентной связи. Большинство полимеров подвергается распаду

при температуре 200 – 300⁰С, кроме политетрафторэтилена и др. термостойких высокомолекулярных соединений.

Термическая деструкция полимеров протекает с участием свободных радикалов, есть данные о наличии ионных частиц. По-видимому, термическая деструкция имеет ионно-радикальный механизм реакции.

Крекинг – процесс является одним из видов термической деструкции. Характерная особенность термической деструкции состоит в том, что она протекает не только со снижением молекулярной массы и изменением структуры макромолекулы, но также с деполимеризацией.

Устойчивость полимера к химическому разложению при повышенных температурах определяет его термостойкость. Она оценивается по температуре, при которой начинается заметное разложение полимера, по продуктам разложения и по скорости процесса.

Наибольшей стойкостью к термическим воздействиям обладает углерод - углеродная связь, наличие атома водорода при них сильно понижает энергию C – C, а разветвленность макромолекулярной цепи уменьшает прочность этой связи. Поэтому разветвленные углеводородные макромолекулы менее термостойки, чем неразветвленные. Стереорегулярные полимеры более термостойки, чем атактические

На термостойкость высокомолекулярных соединений оказывает влияние заместитель. Так, полиэтилен является более термостойким, чем пропилен, полиизобутилен. Наличие ароматических колец, гетероциклов в цепи повышает термостойкость.

Фотохимическая деструкция протекает под воздействием световой энергии различных источников. В результате поглощения энергии световых квантов происходит обрыв макромолекулярных цепочек и образуются свободные макрорадикалы, которые претерпевают различные вторичные превращения, как в других видах деструкции, приводя к де-

струкции полимерное соединение. Интенсивность обрыва зависит от характеристики источника излучения (чем больше частота колебаний), тем больше энергия кванта, поглощение которого вызывает обрыв цепей. Солнечный свет, кварцевые дуговые лампы имеют коротковолновые излучения с высокой энергией. Лампы накаливания характеризуются длинноволновыми излучениями (тепловое воздействие) с низким уровнем энергии.

Исходя из этого, солнечный свет будет оказывать более вредное разрушающее действие на полимеры, чем обычные источники электроосвещения.

Устойчивость полимера к фотохимической деструкции будет так же зависеть от химического строения полимера.

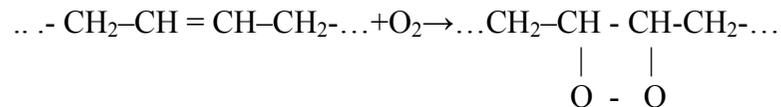
Радиационная деструкция - процессы, протекающие при действии на полимер α -, β -, частиц и γ - лучей. Энергия этих частиц значительно превышает энергию химических связей. При действии радиоактивного излучения разрываются любые связи, при этом образуются многочисленные низкомолекулярные радикалы, ионы, а так же макрорадикалы и макроионы, которые претерпевают дальнейшие химические реакции.

Ультразвуковая деструкция происходит при действии на высокомолекулярные соединения ультразвуковых колебаний. Распространение колебаний ультразвука в твердых полимерах или их растворах вызывает интенсивное разрушение молекулярных цепочек, деструкции макромолекулы. При этом возникающие активные частицы за счет последующих химических превращений приводят к глубоким изменениям полимера.

Помимо вышеуказанных видов деструкции под действием физических агентов полимерные материалы могут подвергаться воздействию электроразрядов, рентгеновских, электронных лучей и разнообразных ядерных излучений.

4.2. Химическая деструкция полимеров.

Окислительная деструкция происходит при действии различных окислителей – кислорода воздуха, озона, перекисных соединений, минеральных окислителей на карбо-, гетероцепные полимеры. Наиболее легко подвергаются к окислению непредельные полимеры. Так, каучуки натуральные и синтетические из-за наличия двойной связи:



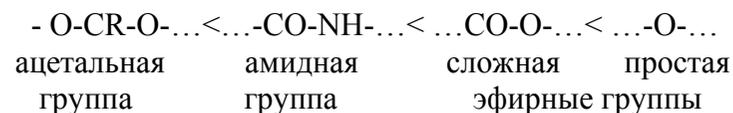
Неустойчивая циклическая перекись легко распадается с образованием бирадикалов, которые при дальнейшем химическом превращении, снова окисляясь, переходят в различные соединения с кислородосодержащими концевыми группами -COOH, -CHO, -C=O, или взаимодействуют с двойной связью и др.

В зависимости от природы полимера окислительная деструкция приводит к образованию различных продуктов окисления, которые протекают по многочисленным схемам реакций. Карбоцепные насыщенные полимеры более устойчивы к окислению. Так, полиэтилен, полипропилен, полистирол и др. при комнатной температуре практически не окисляются кислородом воздуха. Наличие в цепи в качестве заместителей хлора, фтора повышают стойкость к окислению. Наибольшей стойкостью к окислителям обладает политетрафторэтилен, который называют «органической платиной».

Гетероцепные полимеры под действием окислителей также подвергаются деструкции. Особенно подвержены деструкции соединения, имеющие ацетильные связи, такие как полисахариды (крахмал, целлюлоза, пектиновые вещества и др.)

Деструкции под воздействием омыляющих веществ в основном подвергаются гетероцепные полимеры, такие как полиацетали, сложные полиэфиры, полиамиды, а карбоцепные полимеры, имеющие в боковой цепи подобные функциональные группы. Сами карбоцепные полимеры весьма устойчивы к действию омыляющих веществ. Омыляющими веществами деструкции могут быть вода (гидролиз), спирты, фенолы (алкоголиз), карбоновые кислоты (ацидолиз), амины, аммиак (аминолиз, аммонолиз) и др.

Деструкция полимеров под действием гидролиза является наиболее распространенным самопроизвольным процессом, характерным для важнейших материалов, применяемых в пищевой, легкой промышленности, строительном производстве и др. В продуктах пищевого сырья содержатся вещества, которые имеют функциональные группы: ацетальную, сложноэфирную, амидную, простую эфирную и др. Относительная стойкость этих веществ к гидролизу различна и можно расположить их группы в ряд по возрастающей устойчивости к гидролизу:



Гидролиз значительно активизируется в присутствии кислот, щелочей, солей и др., а также под действием физических факторов. При гидролизе и других обменных реакциях гетероцепных полимеров происходит разрушение макромолекул, возникновение новых концевых групп, что ведет к изменению свойств полимерного материала. При таких деструктивных процессах могут образовываться из полимеров мономеры или продукты их разложения.

Деструкция полимеров может протекать под действием *биологических факторов*. Ферментативные процессы,

которые характерны для живых систем микроорганизмов, могут воздействовать на органические высокомолекулярные соединения. Действие ферментных систем на них отличаются специфичностью, которая зависит от состава и физической структуры полимеров. Многие полимеры, такие как поливинилацетат, нитроцеллюлоза, казеин и некоторые натуральные, синтетические каучуки, подвергаются действию микроорганизмов. Устойчивы к действию биологических факторов полиэтилен, полипропилен, полистирол, фторопласт и др. При ферментативных процессах в полимерах идут гидролитические, окислительно-восстановительные реакции с возникновением активных частиц- свободных радикалов, которые претерпевают химические изменения.

Деструктивные процессы протекают самопроизвольно под действием самых различных факторов. В тесной связи с подобными процессами находится явление *абляции* полимерных материалов. Суть абляции состоит в постепенном разрушении, при котором в основном происходит термоокислительная и термическая деструкция, и уносе вещества поверхностного слоя под термическим и абразивным действием горячего газового потока, содержащего взвешенные твердые частицы и обладающего агрессивными свойствами. В последнем факторе (уносе) по-видимому, происходит эрозия и механохимическая деструкция полимера. Абляция присуща в тех случаях, когда полимерный материал работает в очень жестких условиях. Например, при запуске космических кораблей, ракет, когда температура выхлопных газов двигателя достигает $10-15 \cdot 10^3 \text{ } ^\circ\text{C}$, и при движении их в плотных слоях атмосферы, когда поверхность корабля в результате трения о воздух накаляется до нескольких тысяч градусов. В подобных условиях любой материал просто испаряется, поэтому наружные части металлических конструкции покрываются термоизоляцией, представляющих собой наполненные полимерные материалы. Термоизоляционная способ-

ность обусловлена высокой теплоемкостью и низкой теплопроводностью полимера, поглощением и расходом тепловой энергии на пиролиз, а также образованием предохранительной газовой прослойки на его поверхности. Таким образом, полимер, имея большую теплоемкость и сам разрушаясь слой за слоем, защищает металлические стенки ракеты или корабля в определенный период времени.

4.3. Старение высокомолекулярных соединений и меры по их защите.

Старение – процесс самопроизвольного изменения свойств полимеров во времени. Старение высокомолекулярных соединений обычно происходит под влиянием различных одновременно действующих факторов при эксплуатации, переработке и хранении. Это приводит к потере полимером комплекса полезных свойств – прочности, эластичности, твердости и т.д. В действительности материал из полимера является сложной многокомпонентной системой, в которой главную часть составляет высокомолекулярное соединение и остальные – различные добавки и примеси (пластификаторы, наполнители, красители, стабилизаторы, ингибиторы, катализаторы и др.)

Полимер при его переработке, эксплуатации и хранении подвергается воздействию многочисленных факторов – тепла, света, проникающей радиации, кислорода, влаги, агрессивных химических соединений, механических нагрузок и др. Старение является в основном результатом химических процессов, обусловленных действием кислорода, озона, влаги при иницировании светом, теплом, другими реагентами, механической нагрузкой и др., а также за счет испарения из полимерной композиции летучих компонентов (пластификаторы, ингибиторы и других добавок) и релаксации отдельных цепей и участков ориентированных материалов. При старении протекают реакции деструкции и

сшивания макромолекул, и по мере их развития механизм процесса усложняется, и увеличивается многообразие активных частиц и промежуточных и конечных продуктов.

В зависимости от природы действующего агента и его характера на макромолекулу реакции старения подразделяют на окислительные, термические, термоокислительные радиационные, механохимические и др.

Разрушение многих материалов при эксплуатации в естественных атмосферных условиях, космосе, радиационном действии часто связано с радикальными реакциями. По ионному механизму идут реакции деструкции в агрессивных средах (щелочи, кислоты, соли) и при наличии высокополярных групп в макромолекулах

Для оценки и сопоставления устойчивости различных материалов к старению применяют чувствительный к незначительным структурным изменениям термомеханический метод, метод дифференциального анализа и термогравиметрии.

К одному ряду с процессами старения можно отнести явления *утомления и усталости* полимеров. Утомление может наступать в результате многократной деформации (динамическое утомление) или длительного нахождения полимера в напряженном состоянии (статическое утомление). Такое утомление может вызывать постепенное изменение свойства материала, которое определяется понятием *усталость*. В начальном периоде эти изменения могут иметь обратимый характер, а также и необратимый, но постепенно накапливаясь, приводят к необратимым явлениям, что ведет к разрушению образца.

Утомление полимерного материала в основном связано с различными механохимическими процессами, инициируемыми присутствием кислорода, света и др., а также ориентационными явлениями, уплотнением и разрыхлением структуры при переупаковке макромолекул.

Процессы старения могут быть замедлены путем введения в полимеры противостарителей, наполнителей, пластификаторов, пигментов и красителей, применение защитных пленок и пропиток и прочих методов (изменение режимов эксплуатации, специальные конструкции и др.)

Основным способом повышения стойкости полимеров к старению является введение специальных добавок, снижающих скорость протекания этих процессов - *антистарителей (ингибиторы)*. Если основным процессом старения является реакция окисления, то их называют антиоксидантами; при торможении автокаталитических процессов разложения – *стабилизаторами*, радиационных излучений – *антироды*, а при повышении усталостной прочности при механических – *противоутомителями* и др. Для защиты от действия света применяются *светостабилизаторы*. Полимерные материалы могут подвергаться биологической коррозии – действию микроорганизмов и плесневых грибов и для предохранения от них вводят в композицию биохимические стабилизаторы – металлоорганические соединения меди, цинка и др.

Механизм действия антистарителя зависит от природы полимера и характера основного процесса, изменяющего его свойства. Так, в большинстве случаев для защиты полимеров при термоокислительной деструкции применяют ингибиторы – ароматические амины, фенолы (ионол), продукты конденсации альдегидов и кетонов с ароматическими аминами и т.д.

При этом подвижный водород ингибитора, легко отрываясь от него, взаимодействует с радикалом, возникшим при деструкции полимера, с образованием новых радикалов в молекуле ингибитора. Новый радикал (стабилизированный большим числом сопряжений ароматических колец) не способен отщеплять водород от макрочастиц и реагирует с

ними, тем самым, не изменяя в целом структуру макромолекулы, сохраняет свойства полимера.

Для эффективной защиты антистарители должны растворяться в полимере не только при температуре переработки, но также и при температуре эксплуатации. Время действия стабилизаторов при эксплуатации полимерного материала при повышенных температурах можно продлить, связывая их ковалентно с макромолекулой при помощи полимераналогичных превращений и сополимеризации стабилизатора с мономерами. Такие полимерные или олигомерные стабилизаторы отличаются высокой эффективностью, нелетучестью, чем их низкомолекулярные аналоги. Кроме того, они характеризуются низкой токсичностью, неспособны к миграции к поверхности изделия и экстракции водой и другими растворителями, что дает возможность использования полимерных материалов для хранения продуктов питания, пищевой промышленности, а также в медицине.

Повышение стойкости различных пленкообразующих полимеров, входящих в состав тароупаковочных материалов, можно осуществить путем введения специальных веществ, а также применением защитных пленок и пропиток. Последний метод широко применяется в промышленности, суть которого сводится к тому, что поверхность нестойкого полимера покрывается тонкой пленкой более стойкого пленкообразователя, причем последняя может выполнять различные функции. Так, пленка стойкого к окислению вещества, нанесенная на поверхность резины, затрудняет доступ кислорода воздуха и тем самым замедляет окислительные процессы, а также может поглощать активную часть спектра света и тормозить светостарение. Пленка стойкая к механическим воздействиям (стиранию, многократным деформациям и др.) и нанесенная на поверхность менее прочного полимера, значительно повышает механическую стойкость последнего.

Для придания водостойкости картонов их волокна пропитывают гидрофобными низкомолекулярными веществами. Если защищаемый полимер имеет более рыхлую структуру (высокоразвитая волокнистая), то защитный слой наносится путем пропитки различными полимерными смолами (инертными в случае использования материала в пищевом производстве). Защитные покрытия приводят разными методами: распылением расплава или раствора, нанесением пленок на типовом оборудовании, введением в смесь и удалением из нее, пропиткой и др.

Для предотвращения горючести полимерных материалов или ее уменьшения к ним добавляют *антипирены*, которые в основном представляют собой галогеносодержащие органические вещества.

5. Растворы и дисперсии высокомолекулярных соединений.

5.1. Виды растворов и дисперсии.

Растворение – распределение одних компонентов в других. Систему, в которой компоненты находятся в диспергированном состоянии, называют дисперсной. Степень дисперсности (раздробленности) определяет вид дисперсной системы.

Высокомолекулярные соединения, как и низкомолекулярные вещества, могут образовывать истинные растворы, суспензии, коллоидные системы. Если макромолекулы и молекулы растворителя взаимодействуют между собой, то полимер в данном растворителе растворяется самопроизвольно. Растворение полимеров напоминает процесс смешения двух жидкостей, и растворы полимеров являются равновесными, термодинамически устойчивыми и обратимыми системами, или молекулярно-дисперсными растворами. Истинный раствор представляет собой однофазную сис-

тему. В отличие от растворов низкомолекулярных веществ большие размеры макромолекул вносят ряд особенностей в свойства растворов и видоизменяют процесс растворения. Наличие больших частиц делает раствор полимеров по некоторым свойствам схожим на свойства коллоидных систем.

Если диспергированные частицы, которые находятся в дисперсионной среде и представляют собой ассоциации или агрегаты молекул, то такие системы считают коллоидными растворами или взвесями (суспензиями). Взвеси или суспензии отличаются агрегативной неустойчивостью, могут коагулироваться самостоятельно, или под действием различных факторов может происходить слипание частичек дисперсной фазы. Это приводит к разделению системы на составные части – дисперсионную среду и дисперсную фазу. Для повышения устойчивости дисперсных систем вводят в них эмульгаторы и стабилизаторы. Эти вещества, адсорбируясь на поверхности каждой частички полимера (дисперсной фазы) образуют защитную оболочку, препятствующую их слипанию, что ведет к увеличению времени устойчивости новых систем. В зависимости от физического состояния частичек дисперсной фазы системы делятся на эмульсии, латексы и дисперсии. Так, если частицы полимера находятся в твердом (стеклообразном) состоянии, то систему считают дисперсной; если частицы дисперсной фазы имеют высокоэластическое состояние (каучукоподобное), то система является латексом; если частички дисперсной фазы находятся в вязко текучем (жидком для низкомолекулярных веществ) состоянии, то система называется эмульсией.

5.2. Растворение и набухание полимеров.

Как и низкомолекулярные вещества, полимерные соединения не могут, растворены в любой жидкости. Полимеры могут растворяться в одних жидкостях, а в других не способны давать растворы. Истинные растворы полимеров от-

личаются от истинных растворов низкомолекулярных веществ и имеют свои особенности. Таковыми являются набухание, предшествующее растворению, высокая вязкость, медленная диффузия и неспособность проникать через полупроницаемые мембраны. Эти особенности связаны с огромной разницей в размерах частиц смешиваемых компонентов.

Самопроизвольное растворение полимеров имеет характерную особенность: перед растворением полимер поглощает низкомолекулярную жидкость, увеличиваясь в массе и объеме, т.е. происходит набухание полимера.

Набухание высокомолекулярных соединений – это изменение их массы и объема при контакте с жидкими низкомолекулярными или газообразными веществами, что связано с поглощением последних полимерами и изменением их структуры при образовании термодинамически устойчивых систем. Набухание полимеров представляет собой одностороннее смешивание, т.е. проникновение низкомолекулярной жидкости в полимер практически без проникновения полимера в низкомолекулярную жидкость. Причиной такого поведения является большая величина макромолекулы и ее малая подвижность. Следует учесть, что часто набуханию предшествует сокращение объема системы «полимер-растворитель» (контракция), что обусловлено проникновением молекул растворителя в «пустоты» полимерной сетки.

Различают неограниченное и ограниченное набухание. Неограниченное набухание – это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. Неограниченное набухание подобно неограниченному смешиванию жидкостей, как воды и спирта. При этом происходит их взаимное проникновение с одинаковой скоростью, и жидкости смешиваются.

В случае растворения высокомолекулярных соединений смешиваются компоненты, размеры молекул которых различаются в тысячи раз. При соприкосновении полимера с подвижной низкомолекулярной жидкостью ее молекулы быстро начинают проникать в пространство между элементами надмолекулярных структур – между пачками (межпачечное набухание), далее могут проникать внутрь пачек (внутрипачечное набухание). Внутрипачечное набухание характерно для растворителя, имеющего большое сродство к полимеру (хороший растворитель).

Набухший полимер представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере. В таком виде раствор состоит из смеси набухшего полимера и растворителя. В дальнейшем происходит раздвижение длинных цепных макромолекул, которые вследствие большого размера очень медленно диффундируют в среду растворителя. Постепенно происходит выравнивание концентрации полимера в обоих случаях раствора с образованием гомогенной системы.

Ограниченное набухание больше свойственно высокомолекулярным соединениям с пространственной структурой. При соприкосновении полимера с растворителем на образуется истинного раствора. Процесс ограничивается лишь стадией поглощения полимером низкомолекулярной жидкости (плохого растворителя). При ограниченном набухании появляется поверхность разделов двух сосуществующих фаз – раствора растворителя в полимере и разбавленного раствора полимера в низкомолекулярной жидкости (если полимер частично растворим). Если полимер нерастворим, то вторая фаза представляет собой чистую низкомолекулярную жидкость.

Ограниченное набухание линейных полимеров отличается от набухания сетчатых структур. Набухание линейных полимеров проходит подобно ограниченному смешению жидкостей: при определенных условиях (концентрации ком-

понентов, температура, давление) оно ограничено, но при других условиях процесс набухания может перейти в неограниченное растворение. Это объясняется тем, что взаимодействия макромолекул между собой больше энергии их взаимодействия с молекулами растворителя, поэтому цепи полностью не отделяются. При изменении условия системы происходит нарушение связей между цепными макромолекулами, и ограниченное набухание переходит в неограниченное растворение. Например, набухание некоторых белковых веществ – желатина в воде. Между макромолекулами желатина имеются прочные связи, которые при комнатной температуре полностью не разрушаются и набухание желатина происходит ограниченно, а при повышении температуры до 40⁰С образуется гомогенный раствор.

При наличии сетчатой структуры, образованной химическими связями, макромолекулярные цепи не могут быть разделены при любых условиях. Поэтому сетчатые полимеры нерастворимы, но могут набухать, образуя студни, или гели.

Ограниченное набухание оценивается степенью набухания: отношение объема или массы набухшего образца к объему или массе исходного определяют по формуле, в процентах:

$$a_b = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100$$

где m_0 – масса образца исходного полимера;

m – масса образца набухшего полимера

$$\text{или } a_{ab} = \frac{V - V_0}{V} \cdot 100$$

где соответственно даны объемы образца полимера.

Величина степени набухания может превышать 100%. В случае вымывания из полимера растворимых фракций возможно уменьшение массы или объема образца по

сравнению с начальной массой, т.е. происходит «отрицательное набухание»

Степень набухания изменяется во времени, кинетика процесса выражается кривыми (рис. 27)

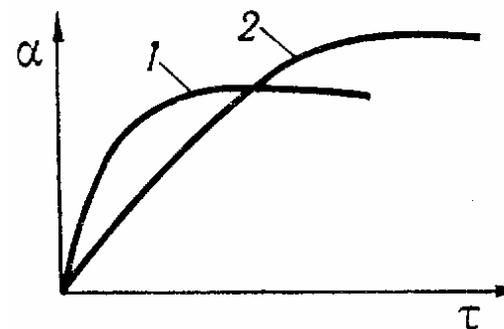


Рис. 27. Кинетика набухания полимера

1 – быстро набухающий полимер; 2 - медленно набухающий полимер

Сначала степень набухания быстро возрастает, начиная с некоторого времени, достигает определенного предела или становится постоянной (максимальной) Скорость набухания определяют уравнением:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k \cdot (\alpha_{\max} - \alpha_{\tau})$$

где α_{\max} – степень предельного набухания,

α_{τ} - степень набухания к моменту времени τ ,

k - константа, которая характеризует способность вещества к набуханию. Она зависит от природы полимера, растворителя и температуры. Константа k после интегрирования уравнения скорости набухания выражается:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \alpha \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}}$$

или записывается в следующем виде:

$$\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}} = \frac{k}{2,3} \tau$$

Построив прямую в координатах: по оси абсцисс τ , по оси ординат величину, представляющую выражение

$$-\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}},$$

по тангенсу угла наклона можно определить величину константы k , умножая ее на 2,3 (рис. 28).

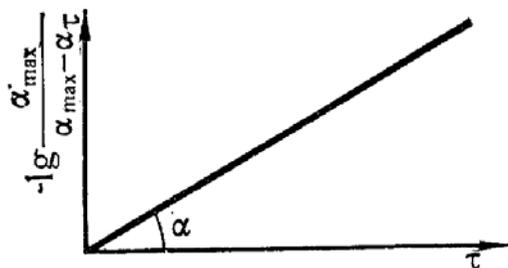


Рис. 28. График определения константы k

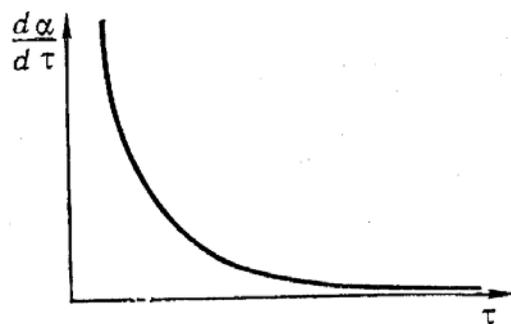


Рис. 29. Скорость набухания полимера

На рис. 29 показано изменение скорости набухания полимеров. Полимеры способны набухать в газовой среде низкомолекулярных веществ, но скорость набухания полимеров в жидкости значительно больше, чем в ее парах, при этом величина максимальной, или равновесной степени набухания не изменяется.

Практически способность растворителя растворяться или вызывать набухание полимера проверяют эмпирически по правилу – подобное растворяется в подобном. Так, неполярные полимеры растворяются в неполярных растворителях, соответственно полярные полимеры – в полярных растворителях.

Особенности растворения полимера имеют специфические приемы практического приготовления их растворов: не следует вводить среду весь растворитель, так как при этом вокруг кусочков полимера образуется набухшая оболочка, которая затрудняет дальнейшее проникание в них растворителя. Обратный переход макромолекул из этой набухшей оболочки в растворитель также затрудняется, что в целом вызывает общее замедление процесса образования гомогенного раствора. Поэтому надо вначале прилить небольшое количество растворителя, которое покрывало бы тонким слоем поверхность полимера. На образовавшийся набухший слой добавляют при перемешивании остальные порции растворителя, доводя раствор до заданной концентрации. Набухший полимер может самопроизвольно переходить в растворение, если он растворяется.

В некоторых случаях полимер может растворяться не полностью, тогда в растворе могут оказаться небольшие кусочки набухших сетчатых макромолекул – «гелики», у которых показатель преломления близок показателю преломления образовавшего раствора, поэтому визуально трудно их обнаружить. Поэтому полноту растворения надо тщательно

проверять в ярком луче света или другим методом, затем их можно удалить фильтрованием или центрифугированием.

На способность высокомолекулярных соединений набухать или образовывать гомогенные растворы оказывает влияние следующие факторы:

- природа полимера и низкомолекулярной жидкости (если растворяется – растворитель);
- подвижность и гибкость макромолекул;
- степень полимеризации или молекулярная масса;
- надмолекулярная структура полимеров;
- поперечные химические связи между цепями;
- температура и концентрации компонентов.

Набухание и растворение полимеров зависят от химического строения их цепей и молекул низкомолекулярных жидкостей и в первую очередь от их полярности. Если звенья цепей и молекул жидкости близки по полярности, то энергия взаимодействия между ними приблизительно одинакова – происходит неограниченное или ограниченное набухание, а если они по полярности сильно различаются, то процесс набухания и растворения может не происходить. Так, полярные полимеры – целлюлоза, желатин, поливиниловый спирт хорошо набухают в воде (степень набухания до 300-400%), но совершенно не взаимодействуют с неполярными жидкостями - углеводородами. неполярные полимеры – полибутадиен, полиизопрен хорошо смешиваются в предельных углеводородах, толуоле (степень набухания более 500%), хлороформе, но не растворяются в сильно полярных жидкостях – воде, спирте, ацетоне.

Полимеры, имеющие функциональные группы средней полярности хорошо растворяются в жидкостях средней полярности. Так, полистирол неограниченно смешивается с ароматическими углеводородами (бензол, толуол, этилбензол и др.) эфирами, а полиметилметакрилат хорошо растворяется в дихлорэтане, но ни полистирол, ни полиметилме-

такрилат не растворяются, не набухают в воде и предельных углеводородах.

При выборе растворителей для тех или иных полимеров надо иметь в виду следующее:

- полимеры лучше растворяются в жидкостях, близких им по химической природе;
- вещества, имеющие как полярные, так неполярные группировки (например, белки, жирные кислоты и др.) растворяются в смесях полярных и неполярных растворителей и не растворяются отдельно в каждом из них. Этим объясняется хорошая растворимость полимеров в своих мономерях.

Гибкость макромолекулярных цепей оказывает существенное влияние на набухание и растворение полимеров. Звенья гибкой цепи макромолекул под воздействием низкомолекулярной жидкости достаточно легко раздвигаются, и постепенно происходит диффузия таких цепей в растворитель в результате последовательного перемещения групп звеньев. Таким путем происходит набухание и растворение полимеров с гибкими цепями. Уменьшение гибкости макромолекул ведет к уменьшению степени набухания полимера. Жесткие цепи не могут перемещаться по частям, отделение их друг от друга требует большой энергии. Величина энергии взаимодействия звеньев цепи с молекулами растворителя при обычных температурах недостаточна для полного отделения цепей друг от друга. Если жесткость цепей в аморфных линейных полимерах обусловлена наличием в цепях полярных групп, то такие полимеры хорошо набухают в сильнополярных жидкостях, но не растворяются в обычных температурах. Чтобы макромолекулы с жесткими цепями растворялись необходимо сильное взаимодействие между полимером и растворителем. Так, растворяется целлюлоза в четвертичных аммониевых основаниях, полиакрилонитрил – в диметилформамиде.

Степень полимеризации, или величина молекулярной массы полимера, безусловно, влияет на растворимость или набухание, так как с увеличением длины макромолекулярных цепей энергия их межмолекулярного взаимодействия возрастает. Это затрудняет раздвижение длинных цепей, что ведет и к затруднению процесса набухания и растворения полимера.

Химический состав полимера так же сказывается на его набухании и растворении. Так, производные целлюлозы (ацетил-, -нитроцеллюлозы), поливинилацетат, имеющие различную степень замещения ацетил- или нитрогруппами, обладают различной степенью набухания или растворения. Триацетильное производное целлюлозы ограничено смешивается с кетонами, эфирами, а моно-, диацетилцеллюлоза неограниченно набухает и растворяется в ацетоне и других кетонах. Или тринитрат целлюлоза частично набухает в ацетоне, в то время как моно-, динитратцеллюлоза неограниченно набухает в ацетоне.

Аморфные и кристаллические полимеры по разному относятся к набуханию и растворению. Вследствие большой величины межмолекулярного взаимодействия кристаллический полистирол, политетрафторэтилен, полиэтилен не растворимы ни в одном из известных растворителей даже при высокой температуре.

Поперечные химические связи между макромолекулярными цепями даже в небольшом количестве могут сыграть сильное влияние на набухание и растворение полимера. Так, каучук после вулканизации может полностью потерять способность к растворению или набуханию.

Разрушение поперечных связей в таких полимерах приводит к изменению способности их к растворению и набуханию. Ограниченно набухающий полимер, имеющий небольшое количество поперечных связей, можно превратить в растворимый при механической обработке, что гово-

рит о разрушении поперечных связей. Так происходит на практике при вальцевании полимерных материалов.

Набухание и растворение высокомолекулярных соединений определенное влияние оказывает температура, что связано с термодинамикой растворов. Обычно на первой стадии набухания процесс экзотермичен, поэтому повышение температуры приводит к уменьшению равновесного набухания. Во второй стадии набухание становится эндотермическим процессом и для сдвига равновесия в сторону увеличения степени набухания необходимо повышение температуры.

5.3. Истинные растворы.

Полимеры могут образовывать истинные растворы подобно низкомолекулярным соединениям. Вследствие особенностей строения полимеров процесс растворения их отличается от процесса растворения низкомолекулярных соединений, где молекулы последних соизмеримы с молекулами растворителя и происходит двухсторонняя диффузия. В случае растворения полимеров такая двухсторонняя диффузия невозможна вследствие несоизмеримости размеров макромолекулы и молекулы растворителя. Поэтому растворению полимеров всегда предшествует процесс набухания. Растворение полимеров можно рассматривать как процесс смешивания двух веществ, где происходит равномерное распределение молекул растворенного вещества в растворе. В случае процесса неограниченного набухания полимера образуется однофазная, термодинамически устойчивая и обратимая система – истинный раствор.

Высокомолекулярные соединения в растворах, даже в достаточно разбавленных, не всегда находятся в состоянии молекулярной раздробленности. Часто наблюдаются скопления полимерных молекул в виде ассоциатов или роев. Только в сильно разбавленных растворах (до 0,5г/100 мл) полимер может находиться в виде отдельных молекул.

В настоящее время в многочисленных исследованиях ученых П.Флори, Г.Штаудингера, А.А.Тагера, В.А. Каргина и др. разбавленные растворы полимеров рассматриваются как истинные молекулярно-дисперсные системы. Истинные растворы характеризуются постоянством концентраций и как термодинамически устойчивой системе применимо правило фаз Гиббса. Правило фаз устанавливает взаимосвязь между числом фаз χ , числом компонентов в системе n и числом ее степеней свободы Φ :

$$\Phi = n + 2 - \chi$$

Компоненты системы – индивидуальные вещества, наименьшее число которых необходимо для образования всех фаз данной термодинамической системы. Число степеней свободы показывает, сколько термодинамических переменных, которые определяют состояние системы (давление, температура и др.), можно изменять произвольно, не вызывая изменения числа фаз в системе, или не нарушая ее равновесия. Правило фаз применимо к обратимым равновесным системам. В конденсированных системах (компоненты находятся только в жидком и твердом состоянии) давление мало сказывается на свойствах, поэтому давление можно принять за постоянную величину, тогда уравнение правила фаз принимает вид:

$$\Phi = n + 1 - \chi$$

По этому уравнению двухкомпонентная однофазная конденсированная система будет иметь две степени свободы (состояние системы определяется температурой и концентрацией одного из компонентов), а при наличии двух фаз ($\chi = 2$) двухкомпонентная система будет иметь одну. Степень свободы (изменение в системе температуры) вызывает изменение концентрации обеих фаз.

Все процессы в растворах полимеров происходят очень медленно, в том числе установления равновесия, что

объясняется наличием больших макромолекул, у которых велико время релаксации.

5.3.1. Взаимодействие полимеров в растворах.

В растворе высокомолекулярных соединений между компонентами происходят взаимодействия различного характера за счет химических и нехимических сил (вандерваальсовых, водородных связей и др.)

Взаимодействие между разнородными компонентами раствора называют сольватацией, а образующиеся соединения из разнородных молекул называются сольватами. При взаимодействии однородных молекул образуются ассоциаты, а само явление называют ассоциацией. Сольваты и ассоциаты образуются веществами, имеющими сильные межмолекулярные взаимодействия, они способствуют упорядоченному расположению молекул в растворах. Упорядоченность молекул в растворе может быть нарушена тепловым движением. Исходя из этого, структура раствора зависит от соотношения энергии сил взаимодействия и энергии теплового движения. Время существования сольватов и ассоциатов невелико и зависит от времени релаксации.

Вследствие больших размеров полимерные молекулы обладают малой подвижностью, и время их релаксации велико.

Образование сольватных слоев связано с изменением внутренней энергии, и по ее изменению можно определить количество растворителя, связанного сольватно с растворенным полимером. Исследованием показано, что 1 г полимера может связать вокруг себя около 0,5 г растворителя, или одна полярная группа макромолекулы притягивает к себе 1-2 полярные группы растворителя. Сольватно связанный растворитель трудно удалить из раствора, а энергетически несвязанный с полимером растворитель легко удаляется.

Ассоциаты возникают в результате сильного взаимодействия между макромолекулами растворенного полимера, а также флуктуацией концентрации. При образовании ассоциатов макромолекулы разворачиваются и взаимодействуют в несколько более вытянутом состоянии. Ассоциаты, представляя собой неустойчивые образования, имеют определенную структуру. При концентрации приблизительно 0,01-0,05 объемной доли полимера образуются ассоциаты фибриллярного типа. При повышении концентрации раствора упорядоченность ассоциатов возрастает. При концентрации 0,5 объемной доли полимера, ассоциаты при выделении сохраняют свою структуру, которую имели в растворе. Сольваты, ассоциаты могут обратимо разрушаться и вновь возникать в отличие от коллоидных частиц, которые существуют в растворе постоянно.

5.3.2. Фракционирование полимеров

Полимеры представляют собой смесь полимергомологов с различной молекулярной массой. Для получения более однородного по молекулярной массе проводят разделение полимергомологов на отдельные фракции. Фракционирование производят методом дробного растворения или дробного осаждения, используя различную способность к растворению отдельных полимергомологов. Растворимость полимеров зависит от величины молекулярной массы. Количество растворителя, необходимое для перевода отдельных фракций в раствор, различно. Для полимергомологов, имеющих небольшую молекулярную массу потребуется меньше растворителя. При добавлении к раствору полимера жидкости (осадителя), в первую очередь, будет осаждаться полимергомолог с наибольшей молекулярной массой. Для фракционирования полимеров применяют не индивидуальные жидкости, а смеси двух жидкостей, из которых в одной неограниченно растворяются все фракции данного полиме-

ра, в другой – не растворяется ни одна из фракций. Подбирая разные соотношения растворителя и осадителя, можно получить смеси полимергомологов, обладающие различной растворяющей способностью.

Фракционирование растворением образца полимеров осуществляют при постоянной температуре, последовательно заливая бинарными смесями, в которых содержание осадителя постепенно уменьшают с каждой фракцией. Первая смесь содержит большое количество осадителя, ее растворяющая способность слаба из-за малого содержания растворителя и в ней растворяются наиболее низкомолекулярные фракции. Этот раствор сливают и оставшийся полимер заливают бинарной смесью с меньшим содержанием осадителя. В этой смеси фракция с более высокой молекулярной массой, раствор снова сливают, заливают новой смесью и т.д. В последней бинарной смеси содержится наименьшее количество осадителя, растворяется наиболее высокомолекулярная фракция. После таких последовательных операций образуется ряд растворов, из которых выделяют растворенный полимер.

Фракционирование осаждением проводят путем растворения при постоянной температуре в жидкости, которая неограниченно растворяет все фракции полимера. В образовавшийся гомогенный прозрачный раствор при перемешивании добавляют осадитель до появления устойчивого помутнения. После расслоения системы на две фазы их разделяют. В одной фазе содержится наиболее высокомолекулярная фракция, которая выпадает в осадок в результате понижения растворяющей способности среды при добавлении осадителя. В этой фазе высокомолекулярная фракция набухает при небольшом содержании обеих жидкостей. Другая жидкая фаза представляет собой раствор смеси остальных фракций полимера. После разделения слоев ко второму жидкому раствору смеси добавляют очередную порцию осадителя до по-

явления мути, снова разделяют и так многократно повторяют эти операции. В результате образуется ряд набухших полимеров, к которым добавляют большое количество того же растворителя.

Оба метода позволяют разделить растворы полимеров на более однородные по молекулярной массе фракции, из которых выделяют отдельные полимергомологи. Каждый метод фракционирования имеет свои преимущества и недостатки.

Современный взгляд на фракционирование показывает, что наиболее эффективно проведение его при более низкой концентрации раствора, взятого для осаждения. Поэтому рекомендуют проведение процесса из растворов концентрации порядка 1% или ниже.

Кроме указанных методов разделения полимеров на фракции применяют методы молекулярной хроматографии, ультрацентрифугирования, турбодиметрического титрования и некоторые другие.

5.4. Разбавленные растворы полимеров.

Определение молекулярной массы.

Свойства растворов высокомолекулярных соединений (разбавленные, концентрированные и средней концентрации) сильно отличаются, что связано взаимодействиями макромолекулы между собой и с молекулами растворителя.

Разбавленными растворами полимеров называют растворы, в которых нет столкновений и взаимодействия между макромолекулами. Концентрация разбавленных растворов определяется молекулярной массой полимера, гибкостью макромолекулярной цепей и составляет десятые, сотые доли процента. Разбавленными растворами для низкомолекулярных соединений считаются при концентрации до 1 г на 100 мл растворителя, а для полимеров гораздо ниже. Как отмечалось ранее растворы, уже при концентрации 0,05

объемной доли полимера в результате взаимодействия макромолекул образуются ассоциаты. Изучение свойств таких растворов дает возможность установить строение, свойства отдельных макромолекул, их молекулярную массу, форму, разветвленность и др.

Молекулярную массу высокомолекулярных соединений в основном определяют, изучая свойства разбавленных растворов. Для этого используют методы вискозиметрии, светорассеяния, осмометрический метод и др. Изучая свойства раствора и считая присутствие в нем изолированных макромолекул, полученные результаты обязательно экстраполируют к бесконечному разбавлению. Поскольку высокомолекулярные соединения полидисперсны по молекулярной массе, то может быть определена средняя величина молекулярной массы. Используя разные методы определения молекулярных масс, можно получить среднечисленную массу или среднемассовую величину.

Среднечисленная молекулярная масса M_n определяется как сумма произведений численных долей на молекулярную массу всех полимергомологов, входящих в состав данного полимера. При n_i - число молекул с молекулярной массой M_i :

$$M_n = \sum n_i M_i$$

Среднемассовая M_m - это сумма произведений массовых долей на молекулярные массы каждого из полимергомологов, входящих в состав полимера. При массовой доле молекул m_i с молекулярной массой M_i :

$$M_m = \sum m_i M_i$$

Среднемассовая молекулярная масса M_m полимера всегда больше среднечисленной M_n , т.е. $M_m > M_n$; отношение их M_m / M_n является мерой полимолекулярности. Это, в общем, характеризует полидисперсность полимерного соединения. Более точную характеристику полидисперсности дают кривые распределения по молекулярным массам, которые

получаются по графику зависимости содержания отдельных полимергомологов (доли, процент) от молекулярной массы.

Метод вискозиметрии определения молекулярной массы основывается на зависимости вязкости разбавленных растворов высокомолекулярных соединений от их молекулярных масс. Вязкость разбавленных растворов полимеров в десятки раз превышает вязкость растворителя. Определение вязкости растворов проводят в капиллярных вискозиметрах. Для определения молекулярной массы данным методом используется относительная вязкость раствора:

$$\eta_{\text{отн}} = \eta_{\text{р-ра}} / \eta_{\text{р-ля}}$$

Для одного и того же вискозиметра эта величина будет иметь такой вид:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau \cdot d}{\tau_0 \cdot \alpha_0},$$

где τ , τ_0 – время истечения раствора и растворителя;
 α , α_0 – плотность раствора и растворителя.

Для разбавленных растворов можно принять $\alpha = \alpha_0$, тогда получим $\eta_{\text{отн}} = \tau / \tau_0$

Вискозиметры надо использовать с таким капилляром, чтобы время истечения чистого растворителя составляло 80-120 с.

Удельная вязкость – это отношение приращения вязкости при растворении полимера к вязкости растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta_{\text{р-ра}} - \eta_{\text{р-ля}}}{\eta_{\text{р-ля}}} = \frac{\eta_{\text{р-р}}}{\eta_{\text{р-ля}}} - 1 = \eta_{\text{отн}} - 1$$

Штаудингер установил зависимость удельной вязкости от молекулярной массы: $\eta_{\text{уд}} = k M C$,

где k – константа; M – молекулярная масса растворенного полимера; C – концентрация полимера в растворе.

Для нахождения константы k определяют молекулярные массы низкомолекулярных фракций этого же полимера другим методом: $k = \eta_{\text{уд}} / M C$, или приведенная вязкость

$$\eta_{\text{уд}} / C = k M$$

Последующие исследования показали, что константа k зависит от молекулярной массы полимера и приведенная вязкость находится в зависимости от концентрации полимера в растворе. Поэтому молекулярную массу полимера связывают не с удельной вязкостью, а с характеристической $[\eta]$, она имеет соотношение:

$$[\eta] = k \cdot M^\alpha,$$

где M – молекулярная масса растворенного полимера, k , α – константы для данной системы «полимер – растворитель». Для определения молекулярной массы необходимо найти величину характеристической вязкости, как предельное значение приведенной вязкости при бесконечном разбавлении.

Характеристическую вязкость находят по относительной вязкости разбавленных растворов нескольких концентраций (0,075; 0,25; 0,5 г на 100 см³), затем проводят расчет значений удельных и приведенных вязкостей и строят график зависимости приведенной вязкости от концентрации (рис. 30).

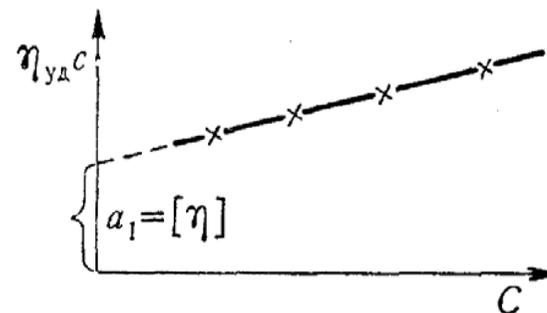


Рис. 30. Зависимость приведенной вязкости разбавленного раствора полимера от концентрации.

Экстраполяцией полученной прямой к нулевой концентрации определяют значение характеристической вязкости $[\eta]$. Константы k и α находят путем определения для нескольких полимергомологов характеристическую вязкость, затем для них же определяют молекулярную массу другими методами.

Логарифмируя выражение $[\eta] = k M^\alpha$, получают уравнение прямой $\lg [\eta] = \lg k + \alpha \lg M$ и строим график зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg M$, откуда $\lg k$ будет представлять отрезок, отсеченный на оси ординат, а α - тангенс угла наклона прямой линии. Отсюда, значения k и α определяют графически. Величина α характеризует гибкость и разветвленность макромолекул. Для гибких цепей α приближается к $1/2$, для свернутых глобул α ближе к нулю, а для ограниченно гибких макромолекул α больше $1/2$, следовательно, α для полимеров составляет величины от $1/2$ до 1. При использовании метода вискозиметрии для определения молекулярной массы надо применять те же растворители, проводить при той же температуре, которые были применимы при нахождения постоянных k и α . Молекулярная масса полимера, определенная данным методом ближе к M_m - среднемассовой молекулярной массе, а при $\alpha=1$ - совпадают.

5.5. Концентрированные растворы, студни высокомолекулярных соединений.

Концентрированными растворами являются растворы, в которых молекулы растворенного вещества взаимодействуют друг с другом. В случае растворов высокомолекулярных соединений это взаимодействие приводит к резкому возрастанию вязкости по сравнению с вязкостью чистого растворителя. Нижний предел концентрации в таких

растворах колеблется от доли процента до 10 % для гибких низкомолекулярных полимеров, верхним пределом является неразбавленный полимер. Концентрированные растворы можно разделить на умеренно концентрированные и высококонцентрированные.

Концентрированные и разбавленные растворы нельзя разграничивать на основании только одного признака – концентрации, существенное значение имеют такие факторы как специфические взаимодействия макромолекулы с молекулами растворителя, сама величина и форма макромолекулярной цепи, наличие в ней групп, которые способны образовывать между собой контакты, релаксационные свойства системы и т.д. Высокая молекулярная масса растворенного полимера повышает вязкость раствора и понижает его нижний предел концентрации. При повышении концентрации раствора полимера вязкость изменяется на много порядков и в случае небольшого содержания растворителя она приближается к вязкости самого полимера ($\sim 10^{13}$ П).

Большое влияние оказывает природа растворителя, которая проявляется тем сильнее, чем жестче полимерная цепь и чем ближе температура опыта к T_c раствора. При повышении концентрации полимера в растворе сокращается среднее расстояние между макромолекулами, это ведет к увеличению вероятности взаимного столкновения их при хаотическом движении, образования ассоциированных надмолекулярных структур и возникновения молекулярных сеток. Таким образом, появляются структурированные, упруговязкие системы, в которых макромолекулы, связываясь между собой, затрудняют их передвижение относительно друг друга. Это ведет к резкому повышению вязкости раствора. Причем незначительное повышение концентрации ведет к быстрому росту вязкости. Такие растворы не подчиняются законам Ньютона и Пуазейля.

В общем, вязкость концентрированных растворов полимеров складывается из нормальной вязкости, которая связана с ламинарным течением и подчинением законам Ньютона и Пуазейля, и структурной вязкости. Структурная вязкость обусловлена добавочным сопротивлением сетчатых структур течению жидкости и значительно увеличивается при снижении температуры и возрастании концентрации. В этом случае структура, полностью или частично разрушенная при нагревании и разбавлении в результате повышения подвижности макромолекул, снова начинает возникать при охлаждении и росте концентрации.

Изменение вязкости концентрированных растворов высокомолекулярных соединений во времени и аномалии гистерезиса (отставание) связано с медленным установлением равновесия, а также для возникновения и исчезновения структуры требуется некоторое время (время релаксации). Это сказывается в том, что вязкость раствора, сразу после приготовления сравнительно мала, а со временем, по мере возникновения структуры она становится больше, а вязкость раствора, полученного при нагревании с последующим охлаждением, имеет меньшую величину. Это обусловлено медленным процессом структурирования и деструктурирования.

Сравнительно непрочные внутренние структуры растворов легко разрушаются под воздействием чисто механических усилий – при перемешивании, встряхивании, взбалтывании и т.д. После снятия механических действий через определенный промежуток времени, который зависит от природы полимерных соединений, концентрации растворов, присутствия примесей, происходит восстановление первоначальной структуры и вязкости. Такое явление обратимого изотермического разрушения структуры с восстановлением ее после прекращения механического воздействия называют *тиксотропией*. Такие процессы происходят при переработ-

ке полимерных материалов (лаки, краски, замазки др.), при приготовлении продуктов питания, кулинарной обработке и производстве пищевого сырья.

Присутствие посторонних примесей играет существенное влияние на образование внутренних структур. Так, электролиты в одних случаях вызывают структурирование, а в других – деструктурирование. Это может быть связано с десольватацией макромолекул за счет сольватации примесей растворителем. Десольватированные (оголенные) участки полимеров могут взаимодействовать между собой, образуя структуры. Вязкость концентрированных растворов играет важную роль в производстве различных отраслей. В частности, в пищевой, легкой промышленности, производстве строительных материалов и др.

5.5.1. Студни высокомолекулярных соединений.

Студни есть система полимер – растворитель, которая образуется при молекулярном диспергировании растворителя в полимере, имеющем поперечные связи между его цепями. Для студней характерны большие обратимые деформации при их деформировании, они лишены текучести. Студни как бы занимают промежуточное положение между растворами и твердыми телами.

Природа поперечных связей между цепями полимера имеет разный характер:

а) химические связи в сетчатых полимерах, при растворении таких полимеров в соответствующих полярных растворителях происходит набухание, образуя студень (ограниченное набухание),

б) различные межмолекулярные связи – между элементами макромолекул, между полярными группами цепи полимера, между цепями и надмолекулярными структурами полимера и частицами добавок в растворе.

Наличие таких поперечных связей не позволяет им перемещаться относительно друг друга, лишая текучесть раствора полимера. Для студней характерен подобно твердым телам предел текучести. Предел текучести – точка напряжения, при которой разрушаются поперечные связи в студне и в системе начинается течение. Чем прочнее поперечные связи, тем выше предел текучести.

Разными способами происходит образование студня (застудневание, гелеобразование, желатинизация):

- путем контакта полимера (с не частой пространственной сеткой) с растворителем, близким к нему по полярности (ограниченное набухание вулканизированного каучука, сшивание, дубление и др.).

- при получении полимеров путем поликонденсации или полимеризации в растворах (образование сетчатых полимеров);

- при понижении температуры раствора линейных полимеров, имеющих в цепи сильнополярные группы, разделенные неполярными участками.

Свойства студней, образованных за счет химических и межмолекулярных связей, различны.

Студни, образованные за счет химических связей, представляют собой однофазную термодинамически устойчивую систему. Таковы набухшие сетчатые полимеры, они не переходят в текучее состояние при нагревании. Эти студни под действием температуры не плавятся, имеют высокий предел текучести, соизмеримый с напряжением, при котором происходит разрушение химических связей. Нагревание их выше определенной температуры приводит к термической деструкции и разрушению всей системы.

Студни, имеющие межмолекулярные связи нехимического происхождения, - системы термодинамически неустойчивые, состоянием равновесия их является образование двух фаз. Подобные студни образуются, когда энергия

взаимодействия между цепями макромолекул выше энергии взаимодействия цепей полимера с молекулами низкомолекулярной жидкости («плохой растворитель»). Вследствие того, что сродство полимера к растворителю мало, система полимер-растворитель начинает расслаиваться, и процесс расслоения протекает во времени. Застудневание (гелеобразование) является началом расслоения, и процесс идет медленно, т.е. носит релаксационный характер. Процесс постепенного расслоения студня и отделения растворителя называют часто *синерезисом*.

В таких студнях при повышении температуры могут легко разрушаться, и цепи макромолекулы могут свободно перемещаться относительно друг друга. При этом студни приобретают текучесть.

Исходя из приведенного видно, что связи, образующие студни, могут быть очень прочными не разрушаться при нагревании вплоть до уничтожения студня, в таком случае возможен переход студня из стеклообразного состояния в высокоэластическое. При наличии не прочных связей происходит их разрушение при нагревании, студень плавится. Плавление происходит в узком интервале температур.

Студни, несмотря на потерю текучести и содержание огромного количества растворителя (иногда доходит до 99%), сохраняют некоторые свойства обычной жидкости. В студнях протекает свободная диффузия низкомолекулярных частиц (молекулы, ионы) и принципиально не отличается от аналогичного процесса в соответствующем чистом жидком растворителе, но скорость диффузии несколько ниже и тем меньше, чем больше концентрация студня. То же можно сказать о такой свободной диффузии в электрическом поле или об электропроводности студней, содержащих электролиты.

Подобная диффузия в студнях или гелях, в которых происходят адсорбция, химические реакции, имеет важное практическое значение. Это – процессы дубления кожи, кра-

шения полимеров, ионообмена, пропитка наполнителей (ткани, древесина и др.), гидролиза и химических реакций высокомолекулярных соединений, даже сам процесс их синтеза. Функциональные группы полимера в студнях более доступны для химических превращений. Это обстоятельство и способность студней сохранять свою форму и иметь высокую сопротивляемость к химическим воздействиям, безусловно, сыграли большую роль в процессе возникновения живых организмов на Земле, для которых характерен интенсивный обмен с окружающей средой при сохранении внешней формы.

Формообразование в живых организмах, связанное с возникновением нетекучести и высоких обратимых деформаций при небольшом содержании полимера, возможно только студнеобразованием. Структура студней такова, что функциональные группы или реакционные центры внутри них сохраняют высокую доступность для реагентов, а побочные продукты могут быть быстро выведены. Таким образом, обеспечивается осуществление одного из основных условий жизнедеятельности организмов – обмен веществ.

Студнеобразование в различных вариантах происходит при переработке пищевых продуктов, как на промежуточных технологических стадиях, так и при формовании готовой пищи. Непосредственно с изучением студней связана, и проблема приготовления искусственной пищи.

Важна роль студнеобразования во многих процессах переработки полимеров, особенно при формировании волокон и пленок из растворов.

5.6. Пластификация полимеров.

Для улучшения отдельных свойств (эластичности, морозостойкости и др.) высокомолекулярных соединений, для получения полимерных материалов с определенным комплексом свойств, а так же для облегчения их переработ-

ки используют различные методы структурной модификации. Одним из этих методов является пластификация. Пластификацию осуществляют путем введения в полимер различных жидкостей или твердых тел – пластификаторов, которые способны частично и неограниченно смешиваться (совмещаться) с полимером. Сущность процесса пластификации заключается в изменении вязкости системы, увеличении гибкости макромолекул и подвижности надмолекулярных структур.

Введение в полимер пластификаторов оказывает существенное влияние на его физико-механические свойства. В частности, происходит изменение пластичности, эластичности, хрупкости, диэлектрических свойств, прочности и смещение температуры текучести и стеклообразования в область более низких температур и др.

Главным условием пластификации является термодинамическая совместимость пластификатора с полимером, т.е. образование истинного раствора пластификатора в полимере. Это дает максимальное увеличение возможности варьирования концентраций пластификатора. Совместимость зависит от природы полимера и пластификатора.

Часто на практике наряду с хорошо совместимыми применяют ограниченно совместимые с полимером пластификаторы, иногда в виде смеси. В случае, когда количество вводимого пластификатора, превышает концентрацию, соответствующую равновесному пределу его совместимости с полимером, избыток его может выделиться при переработке, хранении и эксплуатации материала.

В таблице 5 приведены наиболее широко применяемые пластификаторы, их совместимость с известными полимерами (по Анохину В.В).

Таблица 5

Совместимость некоторых пластификаторов с различными полимерами

Пластификатор	Поливинилхлорид	Поливинилацетат	Поливинилбутираль	Нитроцеллюлоза	Этилцеллюлоза	Ацетилцеллюлоза	Ацетобутират Ц	Полиметилметакрилат	Хлоркаучук	Нитрильный каучук
Диметилфталат	-	с	-	с	с	-	-	-	-	-
Диэтилфталат	-	-	-	с	с	с	с	-	с	-
Дибутилфталат	с	с	с	с	с		с	с	с	с
Ди-(2-этилгексил)-фталат	с	н	ч	с	с	н	н	ч	с	с
Диизононилфталат	с	н	ч	с	ч	н	н	н	с	с
Диизодецилфталат	с	н	н	с	ч	н	н	н	с	с
Дибутиладипинат	с	с	-	-	-	-	-	-	-	-
Ди-(2-этилгексил)-адипинат	с	н	с	с	с	ч	ч	ч	с	с
Дибутилсебацинат	с	с	с	с	с	ч	с	с	с	с
Ди-(2-этилгексил)-себацинат	с	н	ч	с	ч	н	н	н	с	с
Трибутилфосфат	с	с	с	с	с	с	-	-	-	-
Трифенилфосфат	-	-	-	с	с	ч	-	-	-	-
Трикрезилфосфат	с	с	-	с	с	ч	-	с	с	-
Трихлорэтилфосфат	ч	с	с	с	с	ч	с	с	с	ч
Глицеринтрибутират	-	-	-	-	-			-	-	-
Триэтиленгликольдикаприлат	с	с	с	с	с	ч	ч	ч	с	ч

Примечание: с - совместим, н – не совместим, ч – частично совместим.

Свойства пластифицированного полимера зависит от способа пластификации. Пластификацию можно проводить следующими способами:

а) растворением полимера в растворе пластификатора. Примером могут быть производство пленок, изготовление искусственной кожи, лакокрасочных материалов;

б) сорбцией пластификатора полимером из растворов, эмульсии пластификатора. Так, проводится пластификация производных целлюлозы, поливинилхлорида, полиамидов и др.;

в) добавлением пластификатора к мономерам перед их полимеризацией или поликонденсацией. Таким путем получают карбамидные, феноло-альдегидные смолы, полиэферы и др.

г) введением пластификатора в эмульсию полимера перед его переработкой, - пластификация поливинилхлорида и др.;

д) непосредственная переработка полимера пластификатором. Так, получают изделия из нитрата целлюлозы, пластозоли и др.

Введение пластификаторов существенно изменяет весь комплекс свойств полимера. С теоретической и практической точки зрения наибольшее значение имеет понижение температуры стеклования T_C и температуры текучести T_T . Снижение T_C при ведении пластификаторов позволяет расширить температурную область высокоэластического состояния полимеров, что дает возможность повысить морозостойкость материала. Понижение T_T и вязкости полимерных расплавов позволяет существенно облегчить переработку полимеров.

Технологически понижение T_C , T_T имеет важное значение для переработки таких полимеров, у которых эти пока-

затели близки или выше температуры их химического разложения.

Температура стеклования T_C , являясь характеристикой морозостойкости полимера, при его пластификации существенно снижается, т.е. пластифицированные полимеры сохраняют свои высокоэластические свойства при более низких температурах, чем без пластификаторов.

С увеличением содержания пластификатора термо-механическая кривая (рис. 23) смещается в сторону снижения температур стеклования и текучести. В зависимости от содержания пластификатора снижение температур текучести и стеклования может происходить по-разному. Так, при небольшом содержании пластификатора снижение T_C значительно опережает снижение T_T . Эта разность $T_T - T_C$ вырастает. При некотором содержании пластификатора эта разность может уменьшаться и стать $T_T - T_C = 0$, т.е. $T_T = T_C$ и пластифицированный полимер теряет высокоэластичность и не обладает ею при каких температурах. Поэтому должно быть ограничение содержания пластификатора в полимере, чтобы не уменьшить разность $T_T - T_C$. Это приводит к противоречиям между предъявляемыми к пластифицированным полимерам технологическими и эксплуатационными требованиями. Переработка полимеров в основном производится в вязкотекучем состоянии, это требует большего содержания пластификатора. При эксплуатации полимерные материалы находятся в твердом состоянии, такое содержание пластификатора является избыточным.

При пластификации полимера изменяются его механические свойства. Повышение эластичности, механической прочности, хрупкости и другие свойства зависят от количества вводимого пластификатора в полимер. Так, небольшое количество пластификаторов приводит к повышению механической прочности, однако при их дальнейшем увеличении прочность снижается. Это, по-видимому, связано тем,

что при небольшом содержании пластификаторов возникающие адсорбционные слои играют роль смазки, которая облегчает взаимное перемещение надмолекулярных структур, что способствует лучшей ориентации структурных образований при приложении нагрузки. При увеличении содержания пластификатора, они, внедряясь вглубь структуры полимеров, разрывают межцепные связи макромолекул, что приводит к снижению их механической прочности.

При контакте полимера с пластификаторами и наличии сродства между ними происходит диффундирование молекулы пластификатора в фазу полимера. В зависимости от степени сродства между ними, молекулы пластификатора могут распределяться между структурами (межструктурная, или межпачечная пластификация в случае аморфных полимеров) или проникать внутрь пачек (внутрипачечная пластификация). Пластификатор при межпачечной пластификации оказывает влияние на подвижность пачек, а при внутрипачечной пластификации молекулы его, внедряясь между макромолекулами, влияет на подвижность цепей и звеньев, способствуя повышению гибкости цепей. При этом происходит понижение вязкости как при межпачечной, так и при внутрипачечной пластификации.

Такой механизм пластификации полимеров предлагаются в работах Журкова С.Н., Каргина В.А., Козлова П.В. и Малиновского Ю.М. При небольшом термодинамическом сродстве между полимером и пластификатором присуща межструктурная или межпачечная пластификация, а большим сродстве между ними – внутримолекулярная, или внутрипачечная. Внутрипачечная пластификация приводит к разрушению всего многообразия надмолекулярных структур в полимере и образованию гомогенного молекулярного (истинного) полимера с пластификатором.

Количественной оценкой способности вещества пластифицировать полимер является понижение температуры

стеклования ΔT_c . Наиболее эффективно такое действие проявляется у полимеров с жесткой цепью, ΔT_c может составлять 100-160⁰С, меньшую величину имеют полимеры с гибкой цепью ~ 30–40⁰С. При пластификации полярных полимеров, как показал Журков С.Н., снижение ΔT_c пропорционально числу молекул пластификатора n , сорбированных полярными группами полимерной цепи:

$$\Delta T_c = k (C/M) = k n,$$

где k – коэффициент пропорциональности, независимый от природы пластификатора,

C - концентрации пластификатора,

M - его молекулярная масса,

n - число молей пластификатора.

По правилу Журкова механизм пластификации сводится к блокированию молекулами пластификатора полярных (активных) групп полимерной цепи в результате их взаимодействия.

Для пластификации малополярных и неполярных полимеров предложено Каргиным В.А., Малиновским Ю.М. следующее соотношение:

$$\Delta T_c = k \varphi,$$

где k – коэффициент, независимый от природы пластификатора,

φ - объемная доля пластификатора.

На изменение T_c оказывает конфигурация, конформация, размер молекул пластификатора. Это придает полимерам повышение эластичности, пластичности в условиях переработки и эксплуатации.

Пластификация находит широкое применение во многих отраслях промышленности, техники, в быту. Для расширения ассортимента полимерных материалов. Пластификация используется в легкой и пищевой промышленности. Например, в обувной технологии, для изготовления искусственной кожи, клеев, отделочных изделий. В пище-

вом производстве пластификаторы принимают участие для изготовления конструкционных материалов, покрытий, применяемых в пищевом машиностроении (шнеки для транспортировки зерна, транспортерные ленты, подшипники, «пищевая» резина, уплотнительные насты, консервные клеи, лаки и др.), при переработке пищевого сырья, в изготовлении продуктов питания и др.

В качестве пластификаторов наибольшее распространение получили эфиры ароматических, алифатических карбоновых кислот, эфиры гликолей и монокарбоновых кислот, эфиры фосфорной кислоты, полиэфиры, эпоксицированные соединения.

К пластификаторам предъявляются определенные требования, они должны обладать следующими общими свойствами:

- совместимыми с полимером в широком интервале температур и концентраций;
- морозостойкими, стойкими к испарению, т.е. нелетучими в условиях эксплуатации;
- химически стойкими к действию внешних условий, (воды, растворителей и других веществ);
- не должны экстрагироваться из полимера маслами, растворителями, моющими средствами;
- нетоксичными, огнебезопасными, не обладающими запахом и бесцветными;
- недефицитными, недорогими по стоимости;

6. Композиционные полимерные материалы.

Композиционным называется материал, содержащий в своем составе два и более компонентов. В качестве компонентов наряду с основным матричным входят упрочняющие или модифицирующие вещества. Композиционный полимерный материал (композит) в своем составе должен содержать хотя бы один полимерный компонент. Композиты со-

держат кроме полимера – связывающего еще наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, пигменты и т.д. Слоистые пластики, адгезионные соединения, лакокрасочные покрытия, полимерные смеси, и сплавы тоже являются полимерными композитами.

Наполнение полимеров производят газообразными, жидкими или твердыми дисперсными частицами. Прочность полимерных композиций, содержащих наполнитель обусловлена силами когезии, действующими между макромолекулами, и силами адгезии (прилипания), связывающими наполнитель с полимером. Термин «адгезия» означает сцепление приведенных в контакт разнородных материалов, вызванное межмолекулярным и химическим взаимодействием. Благодаря адгезии происходит склеивание твердых тел (субстраты). С помощью клеящего вещества (адгезив) и прочное связывание лакокрасочных пленок с покрытой им поверхностью. Этим процессам обычно предшествует адсорбция адгезива субстратом. Прочность адгезионного соединения зависит не только от взаимодействия молекул на границе фаз, но и от ряда других факторов. Механические свойства соединенных материалов могут отличаться существенно от соответствующих показателей тех же материалов, взятых в отдельности, вследствие изменения их структуры. Наполненные полимерные материалы можно разделить на четыре группы: 1) дисперснонаполненные термореактивные смолы на основе фенолформальдегидных, мочевиноформальдегидных, полиэфирных полимеров и др. с неорганическими системами; 2) наполненные эластомеры получают введением в эластомер мелкодисперсных наполнителей как дисперсная углеродная сажа; 3) стеклопластики – композиты на основе стеклянных волокон и связующего – термореактивных смол; стеклопластики служат основой для создания аппаратов, оборудований, приборов, емкостей больших размеров, кабин и деталей автомобилей, кораблей

и т.д. 4) наполненные термопласты (полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид и др.) Эти пластики составляют около 80% от общего объема производства

В качестве наполнителей используются самые различные продукты: древесная мука, измельченное растительное сырье, сланцы, графит, кокс, древесина, асбест, глина, керамика, бетон, асфальт, стекловолокна, пластмассы, мел, тальк, металлы, их оксиды и т.д.

Введение наполнителей позволяет в 200-1000 раз снизить износ, в 5-10 раз увеличить прочность, твердость, в несколько раз увеличить теплопроводность и другие показатели материала.

Значительный интерес представляют металлонаполненные полимеры (металлополимеры), где наполнителями служат порошкообразные металлы или металлические волокна. Они отличаются высокой прочностью, термостойкостью, тепло- и электропроводностью. Прочность металлополимера обусловлена физическим и химическим взаимодействием металла с функциональными группами полимера. Некоторые металлокомпозиты из-за дешевизны и доступности заменяют цветные и драгоценные металлы в производстве вкладышей подшипников, изделий с высокой теплопроводностью и низким коэффициентом расширения, другие находят применение в радио-, электронной технике, при изготовлении магнитных лент, прокладок, для защиты от радиации, катализирующих систем (наполнитель – платина, палладий, радий, иридий) и т.д. Магнитные резины из них служат для изготовления уплотняющих лент для дверей, холодильников, герметических магнитных контактов.

Металлополимерные материалы подразделяют на матричные, слоистые и дисперсные.

Матричные материалы имеют основу (матрицу) из одного вида – металла или полимера, в которых содержатся включения другого. Материалы на основе полимерной мат-

рицы называют *наполненными* или дисперсноупрочненными, а на металлической основе – *каркасные* (трехмерная сетка).

Слоистые металлополимерные материалы состоят из чередующихся непрерывных слоев полимера и металла, получают плакированием (нанесением на поверхность листов, плит и т.д. и термохимической обработкой) пленок металла и полимера.

Дисперсные металлополимерные материалы получают смешением порошков металла и полимера.

Для получения металлополимерной системы проводят подготовку как полимера так и металла. Для этого поверхности составляющих частей композита обрабатывают для повышения адгезии полимера к металлу. После очистки полимера поверхность его подвергают модификации различными методами: потоком электронов, струей плазмы, тлеющим разрядом, химически активными жидкостями, нагреванием в кислородосодержащей среде, перекисными соединениями и др. Так, фторопласт, обладающий чрезвычайно низкой адгезией, модифицируют растворами металлорганических комплексов, обеспечивающих высокое равномерное склеивание полимера к металлу.

Поверхность металла подвергают химической электролитической обработке и ионной бомбардировке.

Полимерные композиционные материалы используют во многих отраслях. Они применяются для производства труб напорных, канализационных, водопроводных, дренажных и др. а также как тепло- и звукоизолирующие материалы. Как тара и упаковочные материалы композиты находят применение в пищевой промышленности. Из наполненных материалов изготовлены ящики для молочных, пивных бутылок, контейнеры для полуфабрикатов и много других изделий широкого применения.

Наибольшее использование композиты находят в машиностроении. Из них изготавливают роликовые подшипники для промышленных бытовых швейных машин, сепаратора, шарикоподшипники, колодки, вкладыш для тихоходных подшипников, самосмазывающиеся антифрикционные материалы («САМ») для применения в узлах трения, эксплуатирующихся без смазки.

7. Термостойкие и высокопрочные полимерные материалы

Термостойкие и высокопрочные полимерные материалы необходимы для удовлетворения нужд многих отраслей современной техники. Современные машины, аппараты, оборудования работают в весьма жестких условиях эксплуатации – при высоких скоростях, больших нагрузках и перепадах температур, причем такая тенденция увеличения интенсивности просматривается и в будущем. Эта тенденция характерна не только для новых областей техники, но и для таких традиционных отраслей, как авиа-, автомобиле-, кораблестроение, приборо-, машиностроение, производство бытовой, сельскохозяйственной, медицинской техники.

Естественно, что создание машин, механизмов, работающих в условиях современной жизни, требует и новых материалов, способных выдержать повышенные температуры и нагрузки. Для отдельных направлений современной техники требуются машин, аппараты с уменьшенным габаритным размером и малым весом, с сильным местным разогревом, что делает необходимым использование материалов повышенной термостойкости.

Полимерные материалы имеют ряд преимуществ по сравнению с другими известными «старыми» материалами (металлы, керамика, стекло и др.), которые отличаются также высокой термостойкостью и прочностью.

Для полимерных материалов характерны:

малая плотность не более 1400 кг/м^3 , в то время как плотность алюминия составляет 2500 кг/м^3 , свинца – 11500 , стекла – 2300 кг/м^3 .

Поэтому машины и аппараты, построенные с применением полимера, будут значительно легче.

Большая эластичность. При эксплуатации аппараты, конструкции испытывают сложные воздействия, как удар, многократные перегибы, знакопеременные нагрузки и др. Изготовленные из полимерных материалов конструкции приборов, лучше сопротивляются таким воздействиям и обеспечивают им большую долговечность и надежность. Эластичность – специфическое свойство полимеров, обусловленное гибкостью макромолекул. Эластичность и пластичность многих полимеров сохраняются и при низких температурах, что характерно и для термостойких полимерных материалов.

Возможность получения материалов с разнообразными свойствами.

Использование способов и приемов современной технологии позволяет изменить свойства полимеров и придать им специальные свойства. Можно получить полимерные материалы с полупроводниковыми, магнитными, антифрикционными и другими свойствами, изменить способность к адгезии, газопроницаемость и др.

На основе одного полимера можно производить самые разнообразные по форме, пригодные для практического использования изделия, а также материалы различного назначения. Например, полиэтилен может быть электроизоляционным материалом в виде пленок, пластин, рулонов, тканей и т.д. или быть основой конструкционных пластмасс.

Технологичность применения.

Использование материалов из полимеров позволяет упростить процессы изготовления изделий, обеспечивает их

автоматическую сборку. Применение литевых конструкционных пластмасс позволяет осуществить высокопроизводительное изготовление ответственных изделий большими сериями, точно в размер, без ручной доводки.

Конечно, у полимерных материалов есть и недостатки, но благодаря перечисленным преимуществам полимеры находят широкое применение в самых различных областях.

Далеко не каждый полимер пригоден для получения материалов повышенной термостойкости и прочности. Для выяснения пригодности полимеров в качестве термостойких и прочных материалов надо проанализировать причины разрушения их при воздействии повышенных температур и механических нагрузок.

Теплостойкость, термостойкость. Разрушение полимерных материалов при нагревании обуславливается по физическим и химическим причинам. Основным физическим состоянием, при котором полимерный материал теряет работоспособность, является его размягчение, изделие изменяет свою форму. Способность сохранять твердость, не размягчаться при повышенных температурах, называют *теплостойкостью* стеклообразных (аморфных) и кристаллических полимеров. Количественным критерием теплостойкости является температура, при которой деформация образца в условиях действия постоянной нагрузки не превышает некоторую величину. Верхний предел теплостойкости полимеров – температура плавления (текучести). Теплостойкость определяют стандартизованными методами, по Мартенсу, при изгибе образца или по Вика. Величины теплостойкости, определенные по данным методам могут быть разными. Так, теплостойкость капрона по Вика равна $160-180^\circ\text{C}$, по Мартенсу – $50-55^\circ\text{C}$, а для поликарбоната теплостойкость по Вика составляет $150-160^\circ\text{C}$, по Мартенсу – $115-125^\circ\text{C}$.

Максимальным пределом теплостойкости полимерных материалов будет та температура, при которой в услови-

ях весьма малых нагрузок деформации отсутствуют. Сопоставляя термомеханические кривые (рис.23) различных полимеров, можно определить, какие полимеры могут быть основой теплостойких полимеров – температура текучести. При достижении температуры текучести вязкость испытуемого полимера уменьшается настолько, что начинает развиваться необратимая деформация. Определение этого показателя необходимо для оценки нижней границы температурной области, в которой возможна переработка полимеров традиционными методами. С точки зрения получения теплостойких материалов наибольший интерес представляют полимеры с высокой температурой плавления (кристаллические полимеры) и для аморфных полимеров с высокой температурой стеклования (T_c более 200°C). T_c – температура, при которой полимер переходит при охлаждении из вязкотекучего или высокоэластического в стеклообразное состояние. При температуре ниже T_c полимер находится в состоянии, когда отдельные (независимые) элементы цепи макромолекулы – сегменты неподвижны – полимер отличается жесткостью цепи. Чем жестче полимерная цепь, тем выше T_c и выше теплостойкость полимера.

Как видим, полимерные материалы и изделия при нагревании могут подвергаться не только физическим, но и химическим изменениям, что связано с деструкцией – разрывом макромолекулярных цепей. Способность полимера противостоять деструкции, сохранять свое химическое строение при повышении температуры называют *термостойкостью*. Термостойкость чаще определяют термогравиметрическим методом, при котором регистрируется величина потери массы образца при повышении температуры. Термостойкость полимера не только от его химического строения, прочности связей, но и от физического состояния: деструкция кристаллического полимера протекает медленнее, чем у аморфных. Полимеры ниже T_c практически не

деструктируют, так как при этом теряется подвижность элементов цепи (сегментов). Поэтому полимеры с высокой T_c предпочтительны не только с точки зрения создания теплостойких, но и с точки зрения получения термостойких материалов. Конечно, деструкция полимера является сложным процессом, протекающим под действием многих факторов. Поэтому прямой зависимости термостойкости полимеров от прочности межзвенной связи часто не наблюдается. Экспериментально найдено, что полимеры, содержащие ароматические или гетероциклические ядра в цепи, являются наиболее термостойкими.

Прочностные характеристики полимеров по современным представлениям определяются тремя группами факторов: а) химическим строением макромолекулы; б) надмолекулярной структурой полимера; в) макроструктурой материала и изделия.

Основой высокопрочных материалов должны быть полимеры, имеющие высокую прочность основной цепи макромолекул и сильное межмолекулярное взаимодействие. Реальная прочность полимерных материалов во многом отличается от теоретической, что связано с наличием «случайных» слабых связей в основной цепи полидисперсности полимера (по длине молекул), хаотической ориентации фрагментов макромолекул.

При образовании твердой фазы полимера из расплава или раствора на стадии формируется первичная, так называемая надмолекулярная структура, т.е. совокупность мельчайших образований из макромолекул. Эти образования могут разных типов, которые отличаются друг от друга по фазовому состоянию упаковки, взаимной ориентации макромолекул, характеру их укладки и т.п.

Плотность упаковки макромолекул связана с прочностью полимерного материала в целом, так как из-за большой

длины, свернутости, боковых заместителей макромолекулы заполняют не весь объем материала, а лишь его часть.

В зависимости от особенностей строения макромолекул и условий формования элементы надмолекулярной структуры могут отличаться большим разнообразием.

Большое значение для прочностных характеристик полимерного материала имеет макроструктура изделия. Под макроструктурой понимают существенные различия структуры в отдельных слоях или частях материала или изделия. Например, в химических волокнах степень ориентации макромолекул в поверхностных и сердцевинных областях могут существенно отличаться.

Сильно снижают прочность материала наличие дефектов макроструктуры – трещины и микротрещины, поры, посторонние включения, внутренние напряжения и др.

Исходя из вышеприведенного, можно сказать, что наиболее пригодными для получения термостойких и высокопрочных материалов являются полимеры, имеющие повышенную жесткость цепи макромолекулы, высокую прочность основной связи и сильное межмолекулярное взаимодействие.

Пути дополнительного улучшения основных свойств материалов.

Как было отмечено, что основные факторы, обеспечивающие повышенную теплостойкость и высокую прочность полимерных материалов – это оптимальная химическая структура полимерной основы и плотная упаковка макромолекул. Помимо этого имеются другие, несколько менее существенные факторы, оказывающие влияние на термические и прочностные свойства.

Регулирование надмолекулярной структуры.

В полимерном материале набор надмолекулярных структур макромолекул очень разнообразен. Это глобулы,

сферолиты, фибриллы и многие другие. Каждая из этих форм существенно влияет на определенные механические свойства. Так, полиэфир в виде глобулярной структуры имеет ударную вязкость 2-3 кДж/м², у того же полимера фибриллярной структуры величина ударной вязкости возрастает до 10 кДж/м². Формирование той или иной надмолекулярной структуры происходит на разных стадиях получения полимерного материала, начиная с синтеза полимера, кончая операциями обработки готовых изделий. Отсюда следует, что на всех этапах необходимо создавать условия для формирования оптимальной надмолекулярной структуры.

Ориентация. Немаловажное значение для регулирования надмолекулярной структуры имеет ориентирование полимеров. Для повышения прочности большинства известных волокон осуществляют перестройку надмолекулярной структуры материала таким образом, чтобы макромолекулы оказались уложенными параллельно друг другу и вдоль действующего напряжения. Простейшей операцией, приводящей к ориентации, является механическое вытягивание материала (вытяжка). Перестройка надмолекулярной структуры вытягиванием идет в волокнах, пленках, а в объемных монолитных образцах полимеров практически невозможно. Наилучшей ориентации способствуют повышение температуры и введение пластификаторов.

Повышению прочностных свойств полимерного материала способствуют некоторые приемы: а) *отжиг* – (тепловая обработка) изделия до температур, близких к температурам стеклования. При этом происходит «снятие» механических напряжений, возникших в изделиях во время формования; б) *наполнение* полимеров мелкодисперсными наполнителями (см. композиционные материалы); в) *армирование* – наполнение полимеров волокнистыми или тканевыми материалами. Наиболее известными являются стеклопластики, текстолиты; г) *комбинированные материалы*. Если материа-

ду необходимо выполнять одновременно ряд функций, то целесообразно использовать комбинированные. Например, трехслойные комбинированные материалы электротехнического назначения выполняют различные функции. Они состоят из лавсановой (полиэтилентерефталат) пленки, покрытой с двух сторон другой термостойкой пленкой. В таком материале лавсановый слой придает высокую прочность, а внешние термостойкие покрытия являются теплозащитными. д) *смешивание полимеров* позволяет получить такие смеси, которые сочетают в себе полезные свойства смешанных компонентов.

8. Переработка пластмасс в полимерные материалы и изделия

Переработка пластмасс – комплекс процессов, который обеспечивает получение материалов, полуфабрикатов, изделий с заранее заданными свойствами на специальном оборудовании. В зависимости от характера полимерного соединения выбирают методы переработки. Процесс переработки полимеров включает приготовление материала и подготовку его к формованию (гранулирование, измельчение и т.п.), формование изделий и их последующую обработку с целью улучшения свойств полимера (термическая обработка, вулканизация и др.).

Методы переработки пластмасс разнообразны. Наиболее широко применяемые методы, основанные на физическом состоянии материалов в момент формования:

а) формование из расплава (перевод полимера в вязкотекучее состояние) – прессование, экструзия, литье под давлением, спекание и др.;

б) формование из растворов и дисперсий полимеров – окунание формы, метод полива, ротационное формование пластизолой и др. Формование из растворов осуществляют двумя методами: сухим и мокрым. При сухом методе, на-

пример, пленки – раствор полимера наносится или выливается на подложку, затем за счет испарения растворителя при повышении температуры образуется монолитная пленка. При мокром формовании растворитель удаляется из раствора полимера путем вымывания другой жидкостью (осадитель), которая не растворяет полимер, смешивается с растворителем.

в) формование из полимеров, который находится в высокоэластическом состоянии, чаще в виде листов, пленок – пневмоформование, вакуумформование, горячая штамповка и др.

г) формование из полимеров, находящихся в твердом состоянии (кристаллическом или стеклообразном) – штамповка, прокатка и т.д. Такие полимеры плохо поддаются традиционным методам переработки. В связи с этим большую роль играют методы, основанные на порошковой технологии. Возникают задачи измельчения пластмасс и других ингредиентов полимерной композиции с последующим их смещением, транспортировкой, прессованием – с использованием всего арсенала порошковой технологии.

Помимо данных методов переработку пластмасс осуществляют путем механической обработки, сварки, склеивания и др. Специфическими методами переработки являются намотка, протяжка, контактное формование и др. Формование изделий можно осуществить непосредственно из мономеров или полимер-мономерных композиций (получение в форме полимера капралактама, пропитка в форме под давлением и др.). В ряде случаев формование проводят сочетанием нескольких методов.

Для формования изделий из вспененных материалов можно использовать известные методы, и необходимы специальные приемы.

Характеристика некоторых методов переработки.

Выбор метода переработки полимеров определяется различными факторами, важнейшими являются:

- а) конструктивные особенности изделия;
- б) особенности свойств и технологические возможности выбранного полимера;
- в) условия эксплуатации изделия;
- г) экономические факторы – стоимость оборудования и оснастки, их производительность, сроки, затраты труда и др.;
- д) тиражность изделия и многие другие факторы.

Литье под давлением - метод формования изделий из полимеров в литьевых машинах путем размягчения материала до вязкотекучего состояния и последующим перемещением его в литьевую форму, где материал затвердевает при изменении температуры, приобретая конфигурацию внутренней полости формы. В основном получают изделия из термопластов массой от нескольких граммов до нескольких килограммов с толщиной стенок 6-10 мм, иногда 15-20 мм. Широко используется автоматизация. Современные конструкции литьевых машин позволяют получать изделия двух и более цветов, пористые изделия с различной плотностью по сечению, многослойные изделия и др. Недостатком метода является высокая стоимость формирующего инструмента, сравнительно низкая производительность при изготовлении армированных изделий и изделий сложной конфигурации.

Экструзия – метод формования изделий, полуфабрикатов в экструдерах (червячных машинах). Экструзия позволяет получать непрерывные изделия – пленки, листы, трубы, шланги, профили самого разнообразного типа, а также объемные изделия. Масса погонного метра может составлять от нескольких граммов до 100 кг и более. Получают пленки шириной более 25 м и трубы диаметром более

1,2 м. Этим методом можно получать многослойные изделия, вспененные изделия, изделия с поверхностью, имитирующей различные декоративные материалы, и др. Достаточно высокая производительность и степень автоматизации, недостатком метода является сложность управления процессом и высокая стоимость оборудования.

Прессование – метод формования изделий из полимеров, который заключается в пластической деформации материала при одновременном действии на него тепла и давления и последующей фиксации формы изделия. Прессование осуществляется в пресс-формах, конфигурации полости которых соответствует конфигурации изделия. Пресс-формы устанавливаются на прессах, которые создают необходимое сжимающее усилие (давление). Прессованием получают изделия сложной формы, разнообразных размеров, толщины. Недостатком является низкая производительность, трудность достижения высокого уровня автоматизации, хотя в последнее время достигнуты определенные успехи.

Вакуум-формование является способом формования изделий из нагретых до высокоэластического состояния листовых термопластичных материалов. Формование проводят под воздействием силы, возникающей из-за разности между атмосферным давлением воздуха и разрежением, которое создается внутри полости формы, над которой закреплен лист. Переработку рулонных пленочных и тонколистовых материалов для изготовления мелкой упаковочной тары и других изделий производят при помощи автоматических вакуум-формовочных машин.

Литература:

1. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая шк., 1981 – 656с.
2. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. – М.: Химия, 1971 – 615с.
3. Стрелихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1976 – 441с.

4. Анохин В.В. Химия и физико–химия полимеров – Киев: Вища. Шк., 1987 – 399с.
5. Тагер А.А. Физико – химия полимеров. – М. Л.: Химия, 1978 – 536с.
6. Каргин В.А., Слономский Г.С. Краткие очерки по физико – химии полимеров –М. – Л.: Химия, 1967 – 174с.
7. Ребиндер П.А., Владелец И.Н. – в кн.: Проблемы физико – химической механики и пористых структур и материалов – Рига: Зинатне, 1967 – с.5.
8. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов.- М.- Л.: Химия, 1974 – 228с.
9. Аскадский А.А. Современные представления о механическом разрушении полимеров. В кн.: Успехи химии и физики полимеров.- М.- Л.: Химия, 1970. с.139
10. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений, М.- Л.: Химия, 1978 – 384с.
11. Электрические свойства полимеров. Под ред. Сажина Б.И.- М.Л.: Химия, 1977 – 219с.
12. Паушкин Я.М., Вишняков Г.П. и др. Органические полимерные полупроводники. – М.:Л.: Химия, 1971 – 176с.
13. Гуль В.Е. Электропроводящие полимерные материалы. М.: Знание, 1969 – 32с.
14. Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б. Синтетические ионообменные материалы – М.- Л.: Химия, 1978 – 192с.
15. Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов.– М.– Л.: Химия, 1970 – 218с.
16. Ионообменные мембраны в электродиализе. Под ред. Салдадзе К.М.- М.- Л.: Химия, 1970 – 178с.
17. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздан, 1960 – 217с.
18. Гельферих Ф. Иониты. Издатинлит, 1962 – 181с.
19. Соголова Т.Ц. Физическая модификация полимеров в кн.: Успехи химии и физики полимеров.- М.- Химия. 1970 - 232с.
20. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции.- М.- Л.: Химия, 1977 – 181с.
21. Модорский С.Д. Термическое разложение органических полимеров.- М.: Мир, 1967 – 211с.
22. Повреждение промышленных материалов и изделий под действием микроорганизмов. Под ред. Горленко М.В.- Изд-во МГУ, 1971 – 151с.
23. Кестельман В.Н. Влияние агрессивных сред пищевых производств на свойство полимерных материалов. М.:ЦНИИТЭИ , 1970 – 60с.
24. Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е.Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах.- М.- Л.:Химия, 1979 – 214с.
25. Кестельман Н.Я. Термическая обработка полимерных материалов в машиностроении.- М.: Машиностроение, 1968 – 267с.
26. Шляпинтов В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров.- М.- Л.: Химия, 1979 – 201с.
27. Авдеева А.В. Коррозия в пищевых производствах и способы защиты. 2-ое издание. М.: Пищевая промышленность, 1965 – 193с.
28. Ребиндер П.А., Владелец И.Н. – в кн.: Проблемы физико – химической механики и пористых структур и материалов – Рига: Зинатне, 1967 – 5с.
29. Френкель С.Я., Ельяшевич Г.К., Панов Ю.Н. Концентрированные растворы полимеров, в кн.: Успехи химии и физики полимеров.- М.- Л.: Химия, 1970 – 87с.
30. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров.- М.- Л.: Химия, 1974 – 257с.
31. Кулизнев В.Н.- в кн. Многокомпонентные полимерные системы.- М.: Химия, 1974 – 27с.
32. Тиниус К. Пластификаторы.- М.- Л.: Химия, 1964 – 232с.
33. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах.- М.: Наука, 1964 – 211с.
34. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений.- М. Изд. АН СССР. 1963 – 247с.
35. Власов С.В., Кулизнев В.Н. Ориентированное состояние полимеров. М.: Знание. 1987 – 48с.
36. Ален П.В. Методы исследования полимеров, Издатинлит, 1961 – 346с.
37. Бирштейн Т.М., Дмитриенко Л.В.- в кн.: Физико – химические методы изучения, анализа и фракционирования биополимеров.- М.- Л.: Наука, 1966 – 10с.
38. Кушнер В.П. Конфирмационная изменчивость и денатурация биополимеров.- М.: Наука, 1977 – 198с.
39. Липатов Ю.С. Физико – химия наполненных полимеров.- М.- Л.: Химия, 1977 – 243с.
40. Современные композиционные материалы. Под ред. Браутмана Л.И., Крока Р.- М.: Мир, 1970 – 241с.
41. Донцов А.А.Процессы структурирования эластомеров.- М.- Л.: Химия, 1978 – 182с.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Полимеры в пищевой промышленности.

В пищевой промышленности широкое применение находят полимерные соединения и материалы на их основе. Используемые полимерные материалы в первую очередь должны быть инертными, не токсичными и соответствовать к тем требованиям, которые предъявляются по санитарно-гигиеническим нормам. При контакте этих материалов с продуктами питания не должны изменяться органолептические свойства - вкус, запах, цвет и др., а также они не должны содержать вредные (токсичные) компоненты, которые могут экстрагироваться пищевыми средами или взаимодействовать с ними.

Высокомолекулярные соединения в пищевой промышленности в основном используются в качестве конструкционных материалов и покрытий в пищевом машиностроении, которое является одним из крупных потребителей полимерных материалов. Они применяются в виде аппаратуры, оборудования, машин, аппаратов, а также в качестве транспортных лент, приводных ремней и др. Из полимеров изготавливаются подшипники, прокладки аппаратов, оборудования, уплотнительные рукава, различные детали.

Полимерные материалы используются в качестве покрытий металлических шнеков, покрытий для защиты от коррозии (антикоррозионные), покрытий обладающих низкой прилипаемостью (антиадгезионные), а также служат роль декоративно – защитных покрытий пищевого оборудования.

Для создания большого производства расфасовочно-упаковочного оборудования и расширения сети магазинов самообслуживания потребуется широкое использование таро-упаковочных изделий из самого полимерного соедине-

ния, а также из комбинированного материала на основе бумаги, фольги и т.д. Так, из полимерных материалов изготавливается хозяйственно-бытовая утварь различного назначения – ведра, баки, бутылки, тазы, стаканы и т.д.

Полимеры служат исходным сырьем для изготовления пленочных материалов. Это упаковочные пленки, гидро-, электроизоляционные пленки, поляроидные пленки, пленки для парников, теплиц, а также многослойные пленки различного назначения. Полимеры в комбинации с другими материалами на основе бумаги, фольги и др. применяются в качестве упаковочных материалов для мясных, молочных, рыбных продуктов и для овощей и фруктов, а также как упаковка для хлебобулочных, кондитерских изделий и др. Комбинированные упаковочные материалы используются для упаковки полуфабрикатов, концентратов, соков, воды, растворов, для микрокапсулирования продуктов питания и др.

Использование полимерных пленочных материалов способствует совершенствованию и автоматизации технологических процессов в производстве продуктов питания, увеличивает сроки хранения и сокращает их потери.

Высокомолекулярные соединения используют в качестве уплотнительных паст, представляющих собой растворы или дисперсии полимерных композиций, имеющих важное значение при упаковке пищевых продуктов в металлическую, стеклянную и другую тару.

В пищевой промышленности широкое применение находят лакокрасочные полимерные материалы, предназначенные для защиты металлической консервной тары от коррозии. Покрытия эти должны обладать высокой устойчивостью к действию различных консервирующих агентов, к условиям стерилизации, механическим воздействиям при изготовлении тары и хорошей адгезией к ее поверхности. Наиболее перспективными полимерами являются эпоксифенольные кон-

сервные лаки, а также белковоустойчивые эмали, получаемые путем добавления в лаки оксида цинка и др.

Ионообменные смолы-иониты используются в пищевой промышленности как сорбенты для очистки, осветления растворов, соков, сиропов и др., для обмена одни ионы на другие. Так, приготовление молока, пригодного для кормления грудных детей, осуществляют путем обработки свежего коровьего молока катионообменными смолами. При этом получают ионитное молоко, которое характеризуется уменьшенным содержанием кальция и более равномерным распределением частиц казеина.

При обработке анионообменными смолами в производстве сгущенного молока в 3-4 раза ускоряется процесс сгущения и снижается его кислотность. Иониты позволяют удалять катионы железа, меди, марганца из промывной воды, применяемой в производстве сливочного масла, при этом снижается его окисляемость.

Одной из главных областей применения ионообменных смол является очистка воды – удаление элементов, как железо, кальций, фтор и др., умягчение, обесцвечивание. Большую роль иониты играют в очистке сахара, различных биологических систем, в медицине.

В производстве сахара иониты применяют для осветления свекловичного сока, ускорения последующих операций очистки соков, сиропов. С помощью ионитов в винодельческом производстве вино и сусло очищают от солей кальция, калия, железа и тяжелых металлов, уменьшают кислотность вин, осветляют их и повышают стабильность. Некоторые вводимые в вина катиониты ускоряют в нем биологические процессы и тем самым сокращают сроки старения вин. В производстве фруктовых соков, напитков иониты используют для удаления избытка кислоты, в пивоварении – для осветления пива, для удаления отдельных компонентов. Иониты служат для очистки патоки и дрожжей в производ-

стве кондитерских изделий и в хлебопечении. При консервировании иониты применяют для стабилизации и уменьшения кислотности плодово-ягодных соков, очистки маточных растворов в производстве лимонной, молочной, винной кислот, а также для очистки уксусной, щавелевой, муравьиной кислот от катионов никеля, железа, кобальта, магния.

Листы и пленки иономеров (сополимеры α – олефинов и непредельных моно-дикарбоновых кислот) широко используются для обкладки различных емкостей пищевого назначения, а также для упаковки пищевых продуктов.

Прозрачные, гибкие и стройные по отношению к растворителям трубы и шланги, сосуды из иономеров можно применять в пищевой, фармацевтической, химической промышленности.

Пищевые продукты в питании человека занимают особое место. Они выполняют ряд специфических функций, присущих только живой материи, и обеспечивают обмен между организмом и окружающей внешней средой. Сами пищевые продукты в своем составе содержат в основном высокомолекулярные и олигомерные вещества. Поведение их изменения, происходящих при хранении, транспортировке, переработке, приготовлении из них пищи, надо рассматривать как свойства полимерных соединений.

Процессы, протекающие в биологических системах живого организма, также представляют собой изменения и превращения высокомолекулярных соединений. Так, в обмене веществ участвуют как структурные белки клеток и тканей, так и ферментные и гормональные системы. Высокомолекулярные соединения – белки координируют и регулируют все то многообразие химических превращений в организме, которое обеспечивает функционирование его как единого целого. Все элементы клеток находятся в постоянном процессе изменения и обновления.

Высокомолекулярные соединения – полисахариды (крахмал, целлюлоза, пектиновые вещества) составляют почти три четверти биологического мира и примерно 60 – 80 % калорийности пищевого рациона. Целлюлоза является основным структурным компонентом деревьев и других растений, а крахмал – главный пищевой ингредиент. Полисахариды, присутствующие в пищевых продуктах, определяют в основном их качества и текстуры, обеспечивая им твердость, хрупкость, плотность, загустевание, вязкость, липкость, гелобразующую способность, ощущение во рту и т.д. Благодаря полисахаридам образуется структура пищевого продукта – мягкая или хрупкая, набухшая или желеобразная. Так, для многих пищевых продуктов, особенно для пшеничного теста, имеет важное значение взаимодействие макромолекул белков и крахмала. Формирование структуры хлеба в основном связано с образованием клейковины (при перемешивании в процессе тестоприготовления), а также с клейстеризацией крахмала и денатурацией белка в результате нагревания в присутствии воды. Природа взаимодействия между крахмалом и белком в пищевых системах еще не достаточно выяснена.

Процесс очерствения хлебобулочных продуктов связан с ассоциацией амилозных молекул крахмала. При длительном хранении может происходить ассоциация длинных ветвистых молекул амилопектина. Для предотвращения очерствения используют добавки в виде жиров, образующих комплексы с амилозой, или частично возвращают в хлебе прежнее состояние путем прогрева и смачивания водой. При этом в результате термического движения макромолекул крахмала происходит частичный возврат к более аморфной структуре, имеющей менее плотную упаковку, и текстура хлебобулочных продуктов становится мягкой.

Замороженные пищевые продукты, в которых загустителем служит крахмал, при оттаивании приобретают волок-

нистую и зерноподобную структуру за счет изменения амилозы и перехода ее в амилопектин. Для предотвращения такого явления добавляют крахмал кукурузы, который не содержит амилозы.

2. Искусственная пища.

Постоянный прирост населения в мире ставит проблемы его питания. Решение этой проблемы требует изыскания и использования новых источников пищевого сырья со сбалансированным содержанием важнейших пищевых веществ (нутриентов).

В проблеме питания главными вопросами являются:

а) обусловленный с недостатком белковых продуктов питания, особенно дефицитны белки животного происхождения;

б) качественно несбалансированное питание.

В последние десятилетия в мире проводятся многочисленные исследования по созданию различных форм искусственной пищи, которые напоминают привычные натуральные формы. Главной задачей является вовлечение в потребление больших масс белка, пригодного по своему составу для питания человека, но не используемого из-за непривычных вкусовых ощущений, запаха или по другим причинам.

Натуральные пищевые продукты в своем составе не содержат оптимальные соотношения незаменимых компонентов питания. Можно подобрать соответствующие вещества и искусственным путем создавать новые пищевые продукты, которые можно контролировать по содержанию отдельных пищевых компонентов и калорийности их.

Производство искусственных пищевых продуктов позволит расширить ассортимент высококачественных продуктов питания, организовать рациональное научно обоснованное производство детского, диетического и общественного

питания и эффективно использовать имеющиеся и вновь разрабатываемые ресурсы пищевого сырья.

Проводимые исследования привели к выводу о том, что пищевые продукты надо рассматривать как полимерные изделия, обладающие всеми свойствами, присущими для высокомолекулярных соединений. Пищевые продукты имеют определенную микро-, макроструктуру, комплекс физико-химических свойств, и как изделия, производимые различными способами переработки полимеров и обладающие характерными особенностями пищевых полимеров (белки, полисахариды, пектины и др.) и специфическими условиями хранения, транспортировки и потребления. Это позволяет использовать результаты изучения физико-химии высокомолекулярных соединений и методы их исследования для решения задач создания пищевого продукта.

Во многих случаях натуральные и искусственные продукты питания являются студнеобразными, сложно структурированными системами. Это предполагает, что первым этапом в исследовании натурального пищевого объекта должна быть изучение структурных и физико-механических свойств, а затем - воспроизведение основных показателей, определяющих ценность искусственного продукта, - состав, вкус, запах, цвет и др. При этом, возможно, возникновения новых способов создания близких, подобных, но не копию известных пищевых изделий, что ведет к получению новых типов пищевых продуктов искусственного происхождения.

Такое представление о пищевых продуктах позволяет решить задачу как создание полимерных материалов с заданной структурой и соответствующим ей комплексом свойств. Это значит – новый подход к процессам структурообразования происходящих в пищевых продуктах и к их структуре и свойствам, как пространственной макромолекулярной сетке, заполненной растворителем, с учетом наличия

надмолекулярной структуры полимеров при изучении студней.

Огромное разнообразие видов пищевых продуктов, находящихся в студнеобразном состоянии, но обладающих различными физической структурой, формой, составом и вкусовыми качествами, требуют дальнейшего изучения с позиций закономерностей физико-химии высокомолекулярных соединений.

Пищевые продукты, как полимерные системы, могут находиться в различных физических состояниях. В жидком состоянии пищевые изделия могут быть в виде истинных растворов до коллоидных систем с различными по размеру частицами. Таковыми являются соки, вина, пиво, бульоны, молоко, кисели, варенья и т.д. Твердые пищевые системы представляют собой от очень мягких малопрочных студней до очень твердых и прочных тел. Примерами являются крахмальные и желатиновые студни (желе, безе и др.), сыры, хлебобулочные, колбасные изделия, мясо, копчености, сухари и т.д.

Пищевые системы могут быть однородными и неоднородными, отличаться упорядоченностью структуры (ориентированные, неупорядоченные). Упорядоченность структуры связана как с определенным расположением самой макромолекулы, так и расположением крупных структурных элементов, которые можно визуалью отличить и отделить. К ориентированным системам можно отнести мясо, рыбу, а неоднородным – творог, колбасу, холодец и др.

Большинство пищевых продуктов представляет собой неоднородные системы, которые можно рассматривать как наполненные полимеры. Это имеет важное значение для изучения проблемы искусственной пищи, как наполненных систем. В зависимости от степени дробления и характера веществ, вводимых в состав пищи, можно получить разные типы наполненных систем. Вводя в жидкую среду твердые ве-

щества, имеющие самые разные по структуре, форме частицы, можно получить различные пищевые продукты, например, как компоты, супы, холодец, соусы, пасты и пр.

При наполнении жидкой среды пузырьками газа образуются такие полимерные системы, как вбитые сливки, зефир, безе и др. Наполнение жидкой среды жидкими или смесью жидких и твердых веществ приводят к получению различных типов продуктов, как, например, молоко. При введении в твердые полимерные вещества различных пищевых компонентов в твердом, жидком или газообразном состоянии можно получить продукты питания в виде круп, макаронных изделий, икры, ягод, колбас и др., а также пористые хлебобулочные изделия и др.

Пищевые продукты, в основном являются растворами или пластифицированными системами. При решении проблемы искусственной пищи возникает вопросы наполнения, растворения, пластификации, которые надо рассматривать с учетом современных физико-химических представлений о таких полимерных системах. В пищевых продуктах можно встретить практически все типы полимерных изделий, известных и широко применяемых в технике. Так, твердыми объемными изделиями являются колбасы, студни, сыры и др. или жидкими – соки, супы и т.д. Они находятся в пластичном состоянии (пасты, пюре, плавленый сыр и др.). Продукты питания могут иметь волокнистые формы, как у мяса или рыбы, а также пористые или пенистые – хлебобулочные, кондитерские изделия, сыры и др. Важное значение в пище имеют их формы продуктов (зернистость, гранулированность и др.), полимерные покрытия и пленки этих форм, например, оболочки икры, кожа ягод, покрытия глазированных изделий и т. д.

Исходя из вышеизложенного, для искусственной пищи можно использовать все известные в настоящее время технологические приемы переработки полимеров в изделия.

Главным осложняющим фактором являются жесткие санитарные требования, которые не имеют значения при изготовлении деталей машин, текстильных или технических волокон, пленки и других полимерных изделий. Поэтому создание определенных механических свойств пищи и ряда других физических свойств, имеющих существенное значение для вкусовых ощущений, делает очень важным развитие физико-химических исследований полимеров, которые используется для пищевых целей и изготовления на их основе сложных композиционных изделий.

Безусловно, надо учесть и то, что изготовленные искусственные пищевые продукты будут подвергаться кулинарной обработке, при которой происходят механическое воздействие (резка, дробление, обработка в мясорубке и т.д.), воздействие высоких температур, воды, масла и др. Поэтому большое внимание должно быть уделено на исследование важных физико-химических проблем, как структурные изменения, сорбция и десорбция веществ, определяющих запах, вкус, старение полимеров, а также взаимодействие пищевых полимерных систем с компонентами (солью, жирами, витаминами, различными добавками и др.).

В литературе об искусственной пище наибольшее число исследований проведено по созданию искусственной зернистой икры, искусственных круп и др. Так, японские исследователи разработали способ получения искусственного заменителя икры, который состоит в том, что пищевые продукты (отвар мяса, рыбы, овощей) в дисперсном состоянии смешивают с водным раствором альгината натрия (соль кислот полисахарида из морских водорослей) и по каплям вводят в раствор хлористого кальция. При этом образуются мелкие шарики (зерна), которые напоминают икру рыб.

Российскими учеными в лаборатории физики и химии полимеров Института элементоорганических соединений РАН был разработан способ производства искусственной

зернистой икры из белков растительного, животного и микробиологического происхождения. Полученный продукт по своим органолептическим свойствам хорошо напоминают натуральную икру осетровых или лососевых рыб. В качестве исходного пищевого сырья можно использовать любые полноценные малоупотребляемые или неупотребляемые белки, такие как белки молока, сои, жмыхов, масличных культур, малоценных пород рыб, хлореллы, дрожжей и т.д.

Для приготовления искусственных круп необходимо провести подбор веществ, образующих пищевые студни, устойчивые в условиях последующей кулинарной обработки. В качестве студнеобразователя часто используют крахмалы.

Таким образом, можно готовить пищевые продукты, широко варьируя питательность, цвет, внешний вид, вкус, запах, механические и другие физические свойства искусственной пищи. Подобная пища содержит всю гамму веществ, которая необходима для питания человека, при оптимальном её соотношении, и учитывает потребности различных групп населения, требования лечебных диет и разнообразных вкусовых запросов и привычек. Способы производства искусственной пищи весьма просты, не требуют сложного оборудования, легко поддаются автоматизации, дают возможность проведения по непрерывной схеме круглогодично, независимо от сезона.

Производство искусственных продуктов питания выгодно экономически, позволяет наиболее рационально использовать имеющиеся пищевые ресурсы и готовить неограниченное количество разнообразных высококачественных продуктовых изделий, а также способствует улучшению питания и здоровья населения.

3. Полимеры в строительном производстве.

Уникальные физико-механические свойства высокомолекулярных веществ, а также их ценные архитектурно-строительные характеристики обуславливают широкое применение полимеров в строительном производстве. Строительство является одним из крупных потребителей полимерных материалов и использование их в этой отрасли непрерывно возрастает из года в год и одновременно расширяется их ассортимент.

Традиционно применяемые в строительстве материалы с каждым годом все меньше отвечают задачам, стоящим перед индустриальными методами их производства и перед современной архитектурой. Полимерные материалы обладают необходимым комплексом ценных физико-химических и строительно-эксплуатационных свойств.

Важной проблемой современного индустриального строительства – сокращение сроков возведения зданий и их максимальное облегчение, так как использование тяжелых материалов связано с большой стоимостью транспортных расходов и применением тяжелой механизации. Полимеры в этом отношении имеют главные преимущества перед другими строительными материалами своей легкостью и большой удельной прочностью, что ведет к существенному уменьшению массы строительных конструкций.

Применение полимеров в строительном производстве чрезвычайно разнообразно. Имеются примеры опытного строительства зданий полностью из полимерных материалов от конструктивных составляющих до оборудования помещений. Но из-за дороговизны стоимости полимеров, отсутствия оптимальных конструктивных, архитектурных, технологических решений едва ли целесообразно строить такие здания.

Опыт и технико-экономические расчеты показывают, что значительно эффективнее в строительстве сочетание полимеров с традиционными материалами: железобетоном, ме-

таллом, стеклом, асбестоцементом, и др. Полимеры должны применяться там, где они и экономичнее, и эстетичнее, и надежнее.

Они наибольшее применение находят для покрытия полов, отделки потолков и других отделочных работ, герметизации, звуко-, гидро- и теплоизоляции, а также для производства труб различного назначения, санитарно-технических сооружений. Из полимерных материалов изготавливают стеновые панели и перегородки, элементы кровельных покрытий, оконные переплеты, двери; санитарно-технические кабины, пневматические (надувные) строительные конструкции, домики для полярников, оленеводов, туристов, киоски, павильоны и др.

Материалы и изделия для покрытия полов изготавливают в виде рулонов, плиток, а также наливных составов (мастичных и полимерцементных). В качестве рулонов используют линолеум, а также ворсовые ковровые материалы, которые укладывают непосредственно по железобетонному основанию на всю площадь пола.

Линолеум изготавливают из окислированных растительных масел, алкидных смол, поливинилхлорида, синтетических каучуков и других полимеров с применением тканевой основы и без нее. Плиточные материалы изготавливают из наполненных композиций на основе поливинилхлорида, синтетических каучуков, кумароно-инденовых смол, коллоксила и некоторых других связующих. В состав плиточной массы входят полимер, наполнители, красители, небольшие количества абразива для повышения износостойкости покрытия. На плитках можно создать декоративные покрытия. Мастичные составы получают из водной дисперсии полимера, например, поливинилацетата, смешивая с пластификатором (дибутилфталатом) и разбавляя водой. В разбавленную дисперсию добавляют окрашенный наполнитель – измельченный песок и пигмент. Для получения бе-

тонных составов на основе полимерцемента используют водную дисперсию полимера (поливинилацетата или бутадиенстирольного латекса) и наполнители. Наполнителями служат мраморный или гранитный щебень и каменный песок из этих же пород.

Для отделочных работ в строительном производстве широко используют рулонные материалы – поливинилхлоридные и полиолефиновые пленки, а также влагостойкие бумажные обои. В качестве конструктивно-отделочных материалов применяются различные листовые, плиточные материалы – декоративные бумажно-слоистые пластики, винипласт (жесткий поливинилхлорид) для облицовки стен, панелей, перегородок, дверных полотнищ.

Важное место среди отделочных материалов занимают лакокрасочные средства, различные мастики и клеи на основе полисульфидных каучуков, бутилкаучука, полиизобутилена, кремнийорганических, эпоксидные, карбамидные, полиэфирные смолы.

Весьма эффективными тепло- звукоизоляционными материалами являются пенопласты – пенополистирол, пенополиформальдегид, пенополиуретаны, пенополивинилхлорид, а также минеральная (стеклянная вата), пропитанная фенолами или мочевиноформальдегидными смолами, листы перфорированных пластмасс (винипласта, органического стекла, полиэфирного стеклопластика).

Многие полимерные пленки (полиэтилена, полипропилена и др.) применяют как гидроизоляционные материалы. В качестве кровельных и гидроизоляционных материалов находят применение материалы на основе битумов, армированных стекловолокном, асбестом и др.

Полимерные соединения, в композиции с другими веществами используются для антикоррозионной защиты строительных конструкций.

Санитарно-технические трубы, оборудования из пластмасс находят распространение в системе водоснабжения, канализации, в строительстве нефте-, газопроводов.

Дальнейший прогресс в строительной практике и архитектуре в значительной степени связан с увеличением доли применяемых различных видов полимеров. Использование полимерных строительных материалов способствует созданию красивых, прочных и экономичных зданий. Внедрение новых полимерных материалов дает возможность разработать эффективные конструкции, использовать индустриальные методы их производства.

В строительстве наиболее перспективными являются трехслойные ограждающие панели, покрытия для полов на тепло- и звукоизолирующей основе и др., а также наполненные комбинированные полимеры, из которых изготавливают новые конструктивные узлы, детали и элементы зданий.

4. Полимеры в машиностроении и других отраслях промышленности.

Ведущее место полимерные материалы занимают в машиностроении, потребление их соизмеримо с потреблением стали. Все возрастающее применение находят лакокрасочные материалы, синтетические волокна, резины и др. Из полимеров изготавливают обширный ассортимент деталей и узлов машин, а также технологическую оснастку различного назначения. Полимерные материалы используются в производстве деталей общемашиностроительного назначения (подшипники, зубчатые колеса, ремни, шкивы и др.) в различных отраслях машиностроения – авиа-, автомобиле-, судостроения, электро-, радиотехнике, на железнодорожном транспорте и др.

Развитие важнейших отраслей современной техники неразрывно связано с использованием материалов, обла-

дающих высокой термостойкостью, прочностью, устойчивостью против агрессивных сред, а также селективностью свойств. Особое место среди этих материалов отводится неорганическим на основе оксидов металлов. К ним относятся специальные стекла, огнеупоры, керметы, покрытия для защиты металлов от газовой коррозии, а также соединения, применяемые в лазерной технике. Термостойкие материалы, в основном, определяют прогресс в ракетной, космической, авиационной, атомной и других областях техники. Так, успешное развитие ракетных и авиационных двигателей возможно при наличии материалов, способных выдерживать высокие эксплуатационные температуры, быть устойчивыми против воздействия воздушно-газового потока, иметь высокую коррозионную и эрозионную стойкость. Создание материалов, которые надежно работали бы в этих условиях, является сложной и важной задачей и требует определенного подхода, связанного с применением металлов, керамики, пластмасс, так и их комбинации друг с другом.

С каждым годом возрастает выпуск пластмасс, содержащих различные наполнители, кремнийсодержащие (песок, кварц, тальк, слюда, асбест, стеклянное волокно), углеродные (сажа, графит, кокс и др.), порошкообразные металлы и их оксиды, гидроксиды, органические и неорганические соединения. Вводимые наполнители не только способствуют удешевлению пластмасс, но и улучшают физические, механические свойства. Важное значение приобрело стеклянное волокно для получения армированных пластмасс. Наполнители существенную роль играют в повышении огнестойкости пластмасс. Например, гидроксид алюминия не только снижает горючесть, но и дымовыделение полимерных материалов.

Наибольшей прочностью среди конструкционных материалов обладают стеклопластики, которые находят большее применение в транспортном машиностроении, строи-

тельстве, судостроении, электротехнике, электронике и др., а также как антикоррозионные материалы.

Антифрикционные полимерные материалы обладают большой износостойкостью и низким коэффициентом трения, поэтому используются для изготовления подшипников скольжения. Они также отличаются большой теплостойкостью, стабильностью размеров в условиях эксплуатации и длительным сроком службы при больших значениях несущей способности. Они используются для изготовления подшипников скольжения. Так, у фторопласта-4, наполненного графитом, износостойкость возрастает в 1000 раз. Подшипники из такого материала могут работать без смазки, в агрессивных средах.

Полимеры используются для создания электрооборудования с высокими технико-экономическими характеристиками и повышенной эксплуатационной надежностью. Они являются основой или обязательными компонентами практически всех элементов изоляции электрических машин, аппаратов и кабельных изделий, а также защитой изоляции от механических воздействий и агрессивных сред. Полимерные соединения применяются для изготовления конструкционных и полупроводящих материалов, клеящих составов и др.

Отрасли электротехнической и электронной промышленности являются одними из главных потребителей полимеров. Полимерные материалы применяются для изоляции проводов, кабелей, в качестве обмоточных проводов электрических машин, электродвигателей самого различного назначения – машин с особенно тяжелыми условиями эксплуатации, шахтных двигателей, тяговых двигателей магистральных электровозов, двигателей, работающих в условиях радиационного облучения, при добыче нефти, руды, при выкачивании воды из артезианских скважин, а также в производстве электромашиностроения (асинхронных двига-

телей, высоковольтных машин, трансформаторов, коммутационной аппаратуры, силовых конденсаторов и др.).

Применение полимеров для изоляции силовых кабелей для передачи электроэнергии больших мощностей позволяет отказаться от использования металлических оболочек и облегчает их монтаж и эксплуатацию. Выпускают полиолефиновые самозатухающие материалы для создания кабелей, пригодных для эксплуатации при напряжении более 230 кВ. Полиэтилен и др. являются основными изоляционными материалами для кабелей связи, кабелей специального назначения и т.д.

Различные пластмассы и резины используют для изготовления конструкционных, фрикционных, антифрикционных, антикоррозионных, уплотняющих и амортизационных деталей, а также в качестве гидро-, термо-, звуко- и электроизоляционных, декоративных материалов в различных отраслях транспорта.

Полимеры широкое применение находят в медицине для изготовления изделий медицинской техники, в качестве материалов в восстановительной хирургии (протезирование клапанов сердца и сосудов, медицинские нити, клеящие композиции, протезы конечностей, суставов, сухожильных и мышечных связок, искусственные хрусталики, радужные оболочки глаза, стоматологические протезы и др.).

В медицине используются многочисленные аппараты, которые выполняют роль отдельных органов, или являются средствами поддержания функциональных систем человеческого организма такие аппараты как аппараты искусственного кровообращения (АИК), перитониального диализа (АИП), а также вживляемые стимуляторы сердца и других органов.

Полимеры применяются как фармакологические препараты, лекарственные вещества направленного пролонгированного действия, микрокапсулированные и др.

Наиболее широкие масштабы использования приобрели водорастворимые высокомолекулярные вещества в качестве крове- или плазмозаменителей (противошоковые, дезинтоксикационные и препараты парентерального питания).

Создание полимерных материалов с улучшенным комплексом свойств является магистральным направлением химии, физики и технологии полимеров. Полимеры приобрели самостоятельное значение и стали незаменимыми во всех областях техники и быта.

5. Представители высокомолекулярных соединений

5.1. Полимеры этилена.

Полиэтилен, $[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -]_n$ представляет собой полимер, полученный в результате реакции полимеризации этилена. Полимер этилена в производстве получают при различных давлениях: высоком - полиэтилен высокого давления (ПЭВД), среднем - полиэтилен (ПЭСД) и низком - полиэтилен (ПЭНД). Полиэтилен - твердый термопластичный полимер от белого до желтоватого цвета, не имеет вкуса и запаха. Структура, свойства в основном определяется способами проведения реакции полимеризации. Полиэтилен, получаемый под высоким давлением при повышенной температуре, отличается низкой плотностью, имеет разветвленную аморфную структуру, что придает сильную устойчивость, прочность. Полимеризацию этилена можно проводить при атмосферном давлении и комнатной температуре в присутствии катализаторов Циглера-Натта. Такой полиэтилен имеет линейную структуру, характеризуется высокой степенью кристалличности, что придает ему большую плотность и хорошую механическую прочность. Полиэтилен высокой плотности (ПЭНД, ПЭСД) выгодно отличается от других термопластов сочетанием высокой прочности с

достаточной эластичностью и способностью работать в широком интервале температур от -120°C до $+100^{\circ}\text{C}$.

Полиэтилен – неполярный полимер, обладающий высокими электроизоляционными свойствами, которые сохраняются без изменения в широком диапазоне температур и частот. Полимер низкого и среднего давления обладает низкой газо-, паропроницаемостью в отличие от ПЭВД, а также характеризуется малой проницаемостью для воды и водяных паров.

Полимер этилена инертен к действию многих химических реагентов и химическая стойкость зависит от величины молекулярной массы и плотности. Он не реагирует со щелочами любой концентрации, с растворами солей, даже солями – окислителями, органическими кислотами, даже с концентрированными соляной, плавиковой кислотами.

Полиэтилен изменяется при действии концентрированной серной кислоты при температуре выше 50°C . Полимер подвергается разрушению под действием концентрированной азотной кислоты при комнатной температуре, а также жидкими газообразными хлором и фтором, и чем выше температура, тем легче идет разрушение. Бром и йод диффундируют через полиэтилен.

Полиэтилен не растворяется в органических растворителях при комнатной температуре, может набухать при длительном контакте, а при температуре более 80°C может растворяться во многих растворителях, особенно в углеводородах, их галогенопроизводных. На воздухе под действием влаги оксидов углерода, кислорода в полиэтиленовых изделиях могут появиться мелкие трещины, особенно, если они подвергаются длительному растяжению при различных напряжениях в течении продолжительного времени

Свойства полиэтилена можно модифицировать смешением его с другими полимерами или сополимерами. Так, при смешении полиэтилена с полипропиленом можно повысить

теплостойкость, а при смешении с бутилкаучуком – удельную вязкость и стойкость к растрескиванию. Стойкость к растрескиванию можно повысить снижением плотности полимера, путем полимеризации этилена с пропиленом, бутиленом и другими мономерами, либо добавлением полиизобутилена, бутилкаучука, а также при хлорировании, бромировании или сульфировании.

При напряженных механических воздействиях в полиэтилене могут протекать реакции деструкции, сшивания и окисления, а при переработке полимера в обычных условиях эти реакции практически не значительны. Полиэтилен стоек при нагревании в вакууме или в атмосфере инертного газа, только при температуре выше 290°C происходит термическая деструкция, а при 475°C – пиролиз с образованием твердых и газообразных продуктов.

Под влиянием света происходит старение полиэтилена, что связано с деструктивными и структурирующими процессами. Старение под действием света значительно выше, чем под влиянием тепла. Особенно полиэтилен чувствителен к воздействию ультрафиолетовых лучей. Пленка из него пропускает свыше 90% УФ-излучения, что позволяет использовать в качестве покрытия для теплиц. Для защиты от старения полимера используют светостабилизаторы – сажа, производные бензофенонов и т.п., антиоксиданты – ароматические амины, фенолы, фосфиты, серосодержащие фенолы и др.

Полимер этилена физиологически безвреден и не выделяют опасных веществ для здоровья.

В промышленности полимеры этилена получают путем полимеризации по радикальному механизму сжиженного мономера (полимеризация в массе) – полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Полимеризация этилена при низком давлении (ПЭНД) идет по ионному механизму в присутствии катализатора Циглера–Натта $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4]$ или

$\text{Ti}(\text{OR})_4]$ в суспензии при температуре ниже 95°C или в растворе при 130°C и выше. Полимер среднего давления (ПЭСД) получают также в суспензии или в растворе в присутствии металлических катализаторов (оксиды хрома, молибдена).

Полиэтилен и композиции на его основе – полимеры с чрезвычайно широким набором свойств и используется в больших объемах для самых различных целей, вследствие чего полиэтилен считают королем пластмасс. Из полиэтилена изготавливают емкости для хранения агрессивных сред, аппараты, оборудования, арматуру, вентиляционные установки, струйные, центробежные насосы, шланги, конструкционные детали для машин, отстойники, оросительные колонны. Полимер используют для производства труб разного назначения, магистральных трубопроводов, санитарно-технических изделий. Полиэтилен применяют для изоляции проводов, кабелей, как диэлектрики в высокочастотных и телевизионных установках, как пористый тепло- и звукоизолирующий материал.

При строительстве каналов в качестве облицовочного материала вместо бетона используется полиэтиленовая пленка.

Из полиэтилена получают высокопрочные волокна, пленки технического и бытового назначения, из него изготавливают предметы домашнего обихода (ведра, тазы, бочки, бутылки, флаконы, ванны, корзины и др.). Пленка, пропускающая более 90 % ультрафиолетового излучения, используется при сооружении теплиц.

Полиэтилен и его композиции занимает первое место в мировом производстве полимеризационных пластмасс. Такое широкое применение и большое производство полиэтилена обусловлено сочетанием его ценных свойств со способностью, перерабатываться при температуре 120°C – 280°C всеми известными методами, применяемыми при переработке тер-

мопластов. Полиэтилен – один из самых дешевых полимерных пластиков.

Полимеры этилена, сополимеры, композиты и комбинированные материалы на их основе находят широкое применение в пищевой промышленности. Как конструкционные материалы и покрытия в пищевом машиностроении. Аппаратура для пищевых продуктов изготавливается из стеклопластиков, лакированных химически стойкими термопластами как полиэтилен и др. В рыбоперерабатывающей, консервной и молочной промышленности и др. широко используются транспортные ленты, приводные ремни, уплотнительные рукава, прокладки молочных пастеризаторов, аппаратов и машин винодельческого, пивоваренного производства. Данные изделия в основном изготавливаются из теплостойких пищевых резин, представляющих собой легкое коррозионностойкие полимеры этилена и композиций на их основе.

В пищевой промышленности важное значение имеют полимерные антиадгезионные покрытия, которые наносят на металлические и др. конструкции. Чтобы предотвратить прилипание сырья, полуфабрикатов к поверхности оборудования. Такие антиадгезионные покрытия получают нанесением порошков модифицированных полиэтиленов высокой плотности и других методом напыления. Их используют в тесторазделочных линиях хлебопекарных предприятий, в механизированных линиях изготовления кулинарных изделий, при выпечке мясных продуктов, ветчины, хлебобулочных изделий, при транспортировке фарша, замораживаниипельменей и др. Антикоррозионные покрытия наносят на внутренние поверхности больших емкостей, цистерн, бункеров и их соединяющих деталей, из которых поступают сыпучие, пастообразные продукты в расфасовочные, укупорочные автоматы. Понижающие адгезию покрытия позволяют исключить очистку, смазку деталей, что дает возмож-

ность сократить расход пищевых жиров для смазки, улучшить санитарное состояние производственных цехов и качество продукции, а также повышает срок службы и производительность оборудования.

Полиэтилен в комбинации с другими полимерами находит широкое применение как таро-упаковочные материалы. Полиэтилен обладает высокой гнилостойкостью и не разрушается под действием микроорганизмов.

Полимерные пленки изготавливают из полиэтилена низкой и высокой плотности. Полиэтилен низкой плотности, обладая низкой термостойкостью, недостаточной стойкостью к действию жиров и масел, а также значительной газопроницаемостью, в основном используют для свободной и термоусадочной упаковки пищевых продуктов. Полиэтилен высокой плотности используют для упаковки в ограниченном количестве из-за его жесткости.

Полиэтиленовые пленки в основном используются в виде комбинированных упаковочных материалов для охлажденного или соленого мяса, мясных консервов, для замороженной птицы, сыров и др. Свежую рыбу упаковывают в сетки, пакеты из полиэтилена, соленую рыбу расфасовывают в полиэтиленовые банки. Для упаковки мороженой рыбы используют полиэтилен или картонные коробки, покрытые изнутри слоем полиэтилена, копченую рыбу упаковывают в вакууме в многослойные пленки, в состав которой входит полиэтилен.

Кондитерские изделия упаковывают в комбинированные пленки полиэтилен-фольга и др.

Полиэтиленовые пленки применяют для упаковки хлебобулочные изделия.

Для упаковки молока, кисломолочных продуктов, соков, полуфабрикатов и концентратов также используются различные комбинированные пленки с промежуточным сло-

ем фольги: бумага – фольга – полиэтилен, полиэтиленфталат – фольга – полиэтилен и др.

Для длительного хранения свежих овощей и фруктов используют пленки из полиэтилена.

Полиэтилен различных марок выпускают в России и за рубежом под названиями: полиэтилен высокой плотности /полиэтилен низкой плотности соответственно - в Германии (хостален «G»/«LG»), Японии (хейжекс/стафлен), Франции (манолен/ лотрен), Италии (монлен/ фертен), США бакелит/петротен), Великобритании (карлон/алкатен).

5.2 Полимеры пропилена

Полипропилен - $[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) -]_n$ получают путем каталитической полимеризации мономера в растворе или массе (блоке) в присутствии комплексного катализатора Циглера–Натта.

Полипропилен представляет собой термопластичный линейный полимер, имеющий аморфную и стереорегулярную структуру. Стереорегулярный полипропилен – твердый кристаллический полимер с высокими физико-химическими, механическими и диэлектрическими свойствами. Температура плавления 167°C - 172°C , плотность $0,90 - 0,93 \text{ г/см}^3$, молекулярная масса $75000-200000$. Полипропилен устойчив к действию многих агрессивных сред даже при повышенной температуре, только при присутствии сильных окислителей (концентрированной азотной, серной кислот, хромовой смеси) темнеет и разрушается при длительном контакте с ними. Изотактический полипропилен в обычных условиях не растворяется в органических растворителях, только при повышенных температурах ограниченно растворим в ароматических и гидроароматических углеводородах.

Чистый полипропилен - бесцветный полимер без запаха и вкуса, физиологически безвреден. Для него харак-

терна очень низкая газо- и паропроницаемость. Полипропилен в тонких пленках отличается высокой прозрачностью (пленки его прозрачнее пленок полиэтилена). Он плохо проводит тепло.

Механические свойства полипропилена определяются его структурой. Для стереорегулярных полимеров характерна высокая стойкость к многократным изгибам, высокая ударная прочность. Ориентированные пленки, волокна полипропилена сохраняют свою гибкость при температурах значительно ниже температуры стеклования (-100°C). Материалы из полипропилена обладают большой износостойкостью, сравнимой с износостойкостью изделий из полиамидов. Неполарность структуры полипропилена обуславливает низкую адгезию к большинству материалов, поэтому основным методом соединения деталей из него является сварка.

Полипропилен отличается хорошими диэлектрическими свойствами. Они практически не изменяются при длительной выдержке в воде, а диэлектрическая проницаемость почти не зависит от частоты поля и температуры.

Полимер из пропиленов обладает высокой термостойкостью. Термическая деструкция полимера при нагревании в отсутствие воздуха становится заметной при 300°C , что значительно выше области температур эксплуатации изделий.

Для улучшения отдельных показателей материала при сохранении основного комплекса свойств полимера проводят модифицирование полипропилена путем направленного изменения его структуры или состава. Модификацию осуществляют следующими способами: сополимеризацией пропиленов с другими мономерами, введением в макромолекулы полимера функциональных групп, воздействием на надмолекулярную структуру полимера, а также созданием композиций с помощью различных добавок органического и неорганического происхождения.

Приведенные физико-механические, химические свойства полипропилена обуславливают широкий спектр применения в разных отраслях промышленности и техники химической, автомобильной, строительной, электротехнической, пищевой, легкой, медицинской и др.

Химическая промышленность и смежные с ней отрасли являются основными потребителями полипропиленовых труб, листов и толстых пленок. Высокая механическая прочность и химическая стойкость полимера позволяют заменить нержавеющую сталь на более дешевый полипропилен. Футеровка им аппаратуры, трубопроводов, арматуры для агрессивных сред, вытяжных газоходов для горючих и корродирующих газов, изготовление узлов, деталей фильтров и очистных сооружений, вентили, насосы, бачки, химическая посуда и много другое.

В автомобильной промышленности, машиностроении из полипропилена изготавливают педали систем управления, пропеллеры вентиляторов, панели, ящики, детали внутренней облицовки салона, электроприборов, радиоприемников, корпуса аккумуляторов, детали общемашиностроительного назначения и др.

В электро-, радиотехнической промышленности, электронной технике полипропилен вытесняет металлы и используется в основном как конструкционные, электроизоляционные материалы для изготовления корпусов, панелей радио-, теле-, видеоаппаратуры, магнитофонов, конденсаторов, индукционных катушек, приборов, радарных установок и др.

Особое значение для строительства приобрела полипропиленовая пленка как гидроизоляционный материал. Порошок полипропилена добавляют для изготовления специальных асфальтов. Полипропилен идет на армирование цемента, при этом получается строительный материал, близкий к асбестоцементу.

В пищевой промышленности, полипропилен находит самое различное применение. Из полипропиленового материала изготавливают емкости для обработки и упаковки вареной ветчины, колбасных продуктов, емкости для варки рыбы, ванны для обработки цитрусов и производства мармелада, контейнеры для хранения и перевозки различных пищевых продуктов и др. Из полипропилена производят консервные банки, различные упаковочные емкости и всевозможные пленки: безусадочные и самоусаживающиеся, водонепроницаемые и паропроницаемые и др.

Вытесняя металлы в пищевом машиностроении, полипропилен используют для изготовления различных деталей бытовых приборов – кухонных комбайнов, электромясорубок, посудомоечных машин, холодильников, смесителей, кофемолок и др.

В рыбоперерабатывающей, консервной, молочной, мясной, мукомольной промышленности, в зерновом хлебопечном производстве и др. широко распространены транспортные ленты, приводные ремни, которые изготавливают из легких, прочных, коррозионностойких полимеров – полипропилена, полиэтилена высокой плотности и полиамидов.

Важное значение в пищевой промышленности имеют полимерные антиадгезионные покрытия, которые наносят на металлические конструкции, для предотвращения прилипания пищевого сырья и полуфабрикатов к поверхностям оборудования. Такими свойствами (низкой адгезией) обладают покрытия, получаемые при нанесении суспензий полипропилена или фторопластов, или других лаков и смол.

Для упаковки пищевых продуктов используют одно-, многослойные пленки; комбинированные материалы на основе бумаги, пропитанной полимерными композициями, а также на основе алюминиевой фольги или бумаги с полимерными покрытиями. В состав таких упаковочных изделий входят полимеры пропилена. Ими упаковывают заморожен-

ные мясо и птицы, мясо после тепловой обработки, колбасные и сосисочные изделия, плавленый сыр, молочные продукты, хлебобулочные, кондитерские изделия, полуфабрикаты, концентраты и др.

Полипропилен в медицинской промышленности применяют для изготовления лабораторной посуды и приборов, шприцы, хирургические принадлежности, лейкопластыри и противоожоговые повязки и др. Детали сложных медицинских аппаратов, таких как аппарат «искусственная почка», производят из полипропиленовых материалов. Изделия из полипропилена можно стерилизовать при высокой температуре. Это позволяет подвергнуть специальной обработке пищевые продукты и изделия медицинского назначения и многократно их использовать.

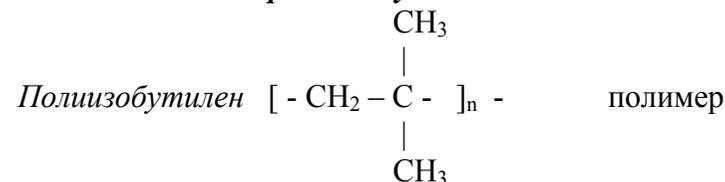
Широкое применение изделия из полипропилена находят в сельском хозяйстве и сельскохозяйственном производстве в качестве трубопроводов для оросительных систем, деталей доильных аппаратов, конструктивные элементы батарей птицефабрик, ящики для хранения яиц, фруктов, овощей, шпагаты для перевязки кип сена, ленты для подвязки виноградных лоз и др. Высокая прозрачность и прочность обеспечивают замену стекла в теплицах, парниках.

Полимер пропилен, обладающий высокой эластичностью, хорошей окрашиваемостью, теплостойкостью, химической стойкостью широко используется в легкой промышленности для изготовления различных изделий. Из него делают абажуры, плафоны для бытовых светильников повышенной мощности. Из полипропилена делают вазы, тарелки, цветочницы, стаканы, блюда, коробочки для парфюмерии, игрушки, каблуки для дамской обуви, щетки автомобилей для подметания улиц. На его основе организовано производство ковровых изделий. Ковры из полипропилена красивы, обладают повышенной стойкостью к истиранию и более дешевы, чем ковры из традиционных материалов. Такие ковры

вые изделия можно использовать для покрытия футбольных полей как «искусственная трава». Волокно из полипропилена по прочности превосходит все известные природные и синтетические волокна. Из полипропиленового волокна и пряжи, производят одежду, сумки, чемоданы, обивочные материалы и другие изделия широкого потребления.

Полипропилен в других странах называют моплен (Италия), гостален (Германия), пропатен (Великобритания), профакс, полипро, олеформ (США), данлай, донбанд (Япония) и др.

5.3. Полимеры изобутилена



изобутилена, получаемый при полимеризации в присутствии катализаторов. Он представляет собой неполярный регулярный полимер, устойчив к действию кислорода и озона при нормальных температурах, стоек к воде, разбавленной и концентрированной серной, соляной, уксусной и муравьиной кислотам, а также разбавленным и концентрированным щелочам аммиака, растворам солей, перекиси водорода. На солнечном свете или при облучении ультрафиолетовыми лучами полимер разрушается, не стоек при действии хлора или брома, но стоек к старению. Эластичность полиизобутилена сохраняется до температуры минус 50⁰С, ниже этой температуры полимер постепенно затвердевает и становится хрупким.

Полиизобутилен растворяется в углеводородах, хлоруглеводородах, эфирах, нерастворим в воде, спирте, ацетоне, уксусной кислоте. Он хорошо окрашивается любыми красителями. Введение в полимер наполнителей (сажа, графит и

др.), стабилизаторов (производные нафтиламинов, фенолов и др.) повышает его прочностные свойства и химическую стойкость.

Полиизобутилен смешивается в любых соотношениях с натуральными и синтетическими каучуками, полиэтиленом, поливинилхлоридом, фенолформальдегидными смолами.

Растворы полиизобутилена используется в качестве клеев и для производства липкой ленты. Высокая коррозионностойкость полимера применяется как антикоррозионные покрытия для химической аппаратуры, трубопроводов, оборудования пищевых производств, в качестве уплотнительного материала, в производстве водостойких тканей и др.

Полиизобутилен используется в виде гидроизоляционных пленок, прокладочных материалов при сооружении фундаментов и для гидроизоляционных мембран при постройке автомобильных дорог.

Полимеры на основе полиизобутилена выпускают материалы под фирменными названиями: оппанол, динаген (Германия), вистанекс (США) и др.

5.4. Полимеры стирола

Полистирол - $\left[-\text{CH}_2 - \underset{\substack{| \\ \text{C}_6\text{H}_5}}{\text{CH}} - \right]_n$ - один из наиболее

известных, достаточно хорошо изученных полимеров. Его получают путем полимеризации стирола по свободно радикальному и ионному механизмам реакции. Полимеризацию проводят в блоке, растворе, в эмульсии или суспензии.

Полистирол представляет собой бесцветный, твердый, стеклоподобный, термопластичный полимер преимущественно линейного строения. Он обладает хорошими оптиче-

скими свойствами, пропускает до 90 % лучей видимого спектра. Под действием УФ-лучей происходит помутнение и пожелтение полистирола, увеличивается его хрупкость. При температуре выше 80⁰С полистирол имеет каучукоподобный вид, при температуре 260 – 300⁰С подвергается деструкции с образованием стирола и других веществ. Полимер растворим в мономере, в ароматических углеводородах, сложных эфирах кетонах и др., но не растворяется в спирте, в бензине, простых эфирах, фенолах.

Полистирол отличается большой стойкостью к воде, щелочам, кислотам (особенно, галогеноводородным), но разрушается под действием концентрированной азотной и ледяной уксусной кислоты. Полимер может легко окрашиваться в различные цвета, пропускает до 90 % излучения видимой части спектра.

Для полистирола характерны низкий дипольный момент, высокая стойкость в действию радиоактивного излучения, незначительная диэлектрическая проницаемость и малый угол диэлектрических потерь, поэтому он широко используется в радио технике, телевидении и других отраслях высокочастотной техники.

Полистирольные волокна, нити, пленки применяют в волоконной оптике (передача света и изображения по пучкам волокон), электротехнике и производстве армированных пластиков.

Смесь тонкодисперсного полистирола с порообразователями (например, с азонитрилом диизомасляной кислоты) в прессовом виде при нагревании выше температуры размягчения полимера происходит разложение порообразователя с выделением газов, и полужидкая масса превращается в пенопласт. Охлажденный пенопласт представляет собой исключительно легкий (в 50 раз легче воды) водостойкий прочный материал с превосходными электро-, тепло- и звукоизолирующими свойствами, который применяется как легкие и

прочные конструкции в строительстве, холодильной технике, судостроении, машиностроении.

Полистирол применяют для остекления зданий, изготовления декоративных стекол и цветных плиток для облицовки. Пенополистирол используется в строительстве как гидро-, звуко-, теплоизоляционный материал, как латексные краски, эмали, антикоррозионные покрытия для защиты древесины, бетона и кирпича.

Полистирол, имея строение ароматическое кольцо, легко может подвергаться нитрованию, сульфированию, галогенированию и т.д. и полученные в результате таких реакций продукты используются в производстве ионитов, привитых сополимерных красителей, редокс – полимеров и др.

Интересным в практическом отношении являются полимеры 2,5-дихлорстирола, которые за счет наличия полярных групп (хлора) имеет более высокую теплостойкость, чем полистирол. Симметрическое расположение атомов хлора (пара-положение) в ароматическом кольце полимера взаимно компенсирует дипольные моменты, обусловленные связями C-Cl, и в целом макромолекула полидихлорстирола неполярна. Поэтому он, не уступая полистиролу по диэлектрическим свойствам, отличается от него меньшей горючести и большей прочностью на удар. Полимеры с повышенными физико-механическими характеристиками можно получить при сополимеризации стирола с винилкарбозолом, дихлорстиролом, дивинилбензолом, акрилонитрилом и др. или путем создания композиции.

Полистирол безвреден и широко применяется в пищевой промышленности как упаковочный материал (содержание остаточного мономера в полимере не должно превышать 0,1% по массе). В других отраслях промышленности допустимо содержание мономера в полистироле 0,5-0,7%.

Ударопрочные полимеры стирола перерабатываются различными способами для получения листов, пленок, труб, профильных, полых изделий и др.

Изделия из полистирольных материалов склеиваются и свариваются. Они широко применяются для изготовления корпусов и деталей бытовых и промышленных, холодильников, емкостей и сосудов, мебели, корпусов телевизоров, радиоприемников и др., деталей машин и оборудования пищевой и текстильной промышленности.

Полистирольные материалы находят широкое использование для упаковки пищевых продуктов и лекарственных препаратов, изготовления бутылей, посуды разового пользования, игрушек, авторучек и др.

Так, полистирольные пленки для упаковки пищевых товаров – тонкостенные стаканчики разового пользования для продажи соков, пива, горячих напитков, мороженого и т.д. дешевле и гигиеничнее аналогичной тары из бумаги. Тару из пленки применяют также для упаковки молока, сметаны, сыра, творога.

На полистирольные пленки легко наносить печать и подвергать их металлизации. В промышленности выпускаются многослойные пленки, слои которых состоят из полистирола, сополимеров стирола и полимеров на основе производных стирола, а также, разноцветные пленки. Например, в трехслойной пленке для молочной тары - внешние слои ее окрашены в белый цвет, а внутренний – черный, это обеспечивает качественную защиту молока от УФ-излучения и придает изделию привлекательный внешний вид. Многослойные полимерные пленки обладают жесткостью, термостойкостью, повышенной стойкостью к действию масел и жиров, низкой газопроницаемостью, светозащитными свойствами. Они, в основном, используются для упаковки пищевых и фармацевтических продуктов, выдерживающей нагрев ИК-лучами и токами сверхвысокой частоты. Упаковка из

многослойных полистирольных пленок не боится сдавливания и удобна при складировании.

Пенополистирольные пленки используют для изготовления посуды одноразового использования и технической упаковки. Например, свежую рыбу упаковывают в пакеты из пенополистирола, поглощающие жидкость. Для упаковки охлажденного мяса, которые необходимо предохранять от изменения цвета, органолептических свойств и от действия бактерий, применяются пленки из полистирола.

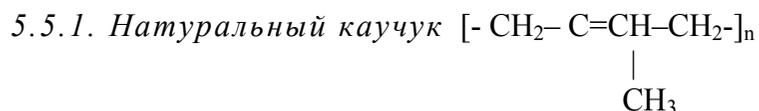
Продукты сульфирования полистирола используют в пищевом производстве в качестве ионитов.

Полистирол, сополимеры, композиции занимают ведущее положение в мировом производстве пластмасс.

Полистиролы, пленки на их основе выпускается в России и других странах под разными торговыми названиями: стирофлекс, норфлекс (Германия), гедекс, стирониль (Франция), каринекс, стирофлекс (Великобритания), сирен, дилен, полифлекс (США).

5.5. Полимеры бутадиена и их производные.

Полимеры на основе бутадиена, его гомологов и производных известны как природного и синтетического происхождения (натуральные, синтетические каучуки).



- природный полимер растительного происхождения - полиизопрен (полиметилбутадиен).

Получают его из млечного сока (латекса) тропического дерева – гевеи и других каучуконосных растений (кок-сагыз, тау–сагыз и т.д.) в результате биосинтеза молекул изопрена. Натуральный каучук представляет собой стереорегулярный цис-изомер полиизопрена. Стереорегуляр-

ность полимера предопределяет его степень кристалличности. При ориентации молекул каучука скорость кристаллизации и степень кристалличности возрастают. От них зависят все физико-механические и химические свойства полимеров: прочность, эластичность, устойчивость к различным воздействиям, растворимость и др.

Натуральный каучук – высокоэластичный полимер, сохраняет свою эластичность при низких температурах (-70°C). Он хорошо растворяется в толуоле, ксилоле, бензине, хлороформе, четыреххлористом углероде, циклогексане, сероуглероде, хуже – в сложных эфирах, высших кетонах, стойк к действию воды. Ненасыщенный характер натурального каучука обуславливает его высокую реакционную способность. Он реагирует с кислородом, галогенами, хлористым водородом и др. В результате взаимодействия натурального каучука с хлороводородом образуется гидрохлорид каучука, который в виде гидрохлоридкаучуковой пленки используют для упаковки различных продуктов, в том числе пищевых. При взаимодействии натурального каучука с формальдегидом в четыреххлористом углероде в присутствии кислот получают термопластичные продукты, обладающие повышенной стойкостью к действию ароматических растворителей и оснований.

Натуральный каучук легко подвергается деструкции под воздействием кислорода, света, тепла, наряду с деструкцией полимера происходит структурирование. Ионизирующие излучения приводят к интенсивному структурированию натурального каучука, а действие озона ведет к образованию озонидов с последующим их разложением (растрескивание изделий каучука).

Резиновые смеси изготавливаются на основе натурального каучука с добавлением наполнителей, пластификаторов, антиоксидантов и антиозонатов, вулканизирующих систем. На их основе производят разнообразные резиновые изделия,

основная область применения – производство шин. Натуральный каучук применяют в кабельной промышленности для изготовления электроизоляционных материалов, в производстве транспортерных лент, приводных ремней, рукавов и др. формовых и неформовых резино-технических изделий, также для изготовления резиновых клеев. Натуральный каучук находит широкое использование в качестве резиновых изделий медицинского, санитарно-гигиенического назначения, товаров широкого потребления (резиновая обувь, детские игрушки и др.), а также в качестве резины в пищевом производстве. Так, при изготовлении дек станков для шелушения зерна эффективно применение резин высокой твердости и износостойкости из композиций, состоящих из натурального каучука и др. компонентов.

Гуттаперча - природный полимер изопрена, получаемого из растения эвкомии и др. По своему химическому составу она состоит из другого геометрического транс-изомера. Гуттаперча отличается от натурального каучука (цис-изомера) по своим свойствам и имеет меньшее промышленное применение.

5.5.2. Синтетические каучуки

Синтетические каучуки представляют собой синтетические полимеры, которые подобно натуральному каучуку могут быть переработаны в резину.

Недостача природного натурального каучука в обеспечении потребностей отраслей промышленности привела к поиску новых полимеров. Одним из значительных достижений прошедшего века является успешное решение проблемы промышленного синтеза каучука. На основе исследований российских ученых Кондакова И.Л. Остромыленского Ц.И., Лебедева С.В. были получены синтетические каучуки. В 1932 году впервые в мире в промышленном масштабе осуществлен синтез каучука по способу Лебедева С.В. пу-

тем полимеризации бутадиена, полученного из этилового спирта.

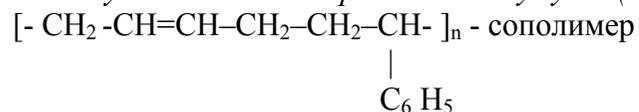
Полибутадиен $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ образуется в результате полимеризации бутадиена, имеет каучукоподобные свойства. Полимеризация молекул бутадиена в присутствии натрия металлического идет в положении 1,4, ведет к получению полибутадиена – полимера регулярного строения, обладающего свойствами, подобными свойствами натурального каучука. Поэтому такой полимер называют сокращенно – синтетическим каучуком бутадиеновым – СКБ. Он применяется для изготовления различных резиновых изделий, автомобильных камер, как электроизоляционный материал и др.

Наибольшее применение находят сополимеры бутадиена с акрилонитрилом, стиролом и др. в том числе для тех или иных целей в пищевом производстве.

Полиизопрен $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-]_n$ - СКИ получают при полимеризации изопрена, аналогичный по своим свойствам на натуральный каучук. В зависимости от способа полимеризации можно получить полимер с нерегулярной структурой (в присутствии перекиси), стереорегулярной – в присутствии катализаторов Циглера-Натта.

Изопреновые каучуки легко смешиваются с различными каучуками, наполнителями и другими ингредиентами. СКИ, получаемые в присутствии катализаторов, применяют вместо натурального каучука при изготовлении разных резиновых изделий. Их можно использовать как самостоятельно, так в сочетании с бутадиеновыми и другими каучуками для производства шин, разнообразных резино-технических изделий различного назначения. Так, они применяют для изготовления резин, которые соприкасаются с пищевыми продуктами, лекарственными препаратами, а так же изделий медицинского назначения, широкого потребления и электроизоляционных материалов.

Бутадиен – стирольные каучуки (С К С)



бутадиена и стирола, в макромолекуле которого присоединение 1,4 составляет около 80% и в положении - 1,2 - 20%. Звенья стирола распределены в макромолекуле СКС нерегулярно.

Бутадиен – стирольные каучуки растворяются в углеводородных растворителях, нестойки к действию смазочных масел, но стойки к действию кислот, кетонов. По стойкости к воде превосходят натуральный каучук, имеют высокую газопроницаемость. Наличие боковых фенильных групп СКС придает большую стойкость к действию различных видов излучений, чем другие каучуки. Ухудшают физико-механические свойства СКС действие тепла, кислорода, озона, света.

Резиновые смеси на основе бутадиен-стирольных каучуков имеют сравнительно невысокую клейкость и несколько повышенную (по сравнению со смесями на основе натурального каучука) адгезию к металлу. Вследствие повышенного эластического восстановления резиновые смеси отличаются относительно большой усадкой. При смешивании СКС с натуральным каучуком улучшается клейкость, повышаются физико-механические свойства, температуростойкость. Композиции на основе бутадиен – стирольных каучуков с бутадиен – нитрильным, хлоропреновых каучуков с тиоколом (полисульфидным каучуком) обладают повышенной стойкостью к действию растворителей, а при добавлении полиизобутилена повышаются динамические свойства.

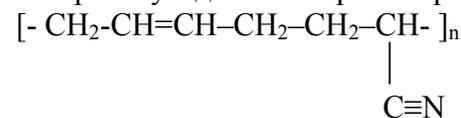
Резины на основе СКС, содержащих активные сажи, достаточно стойки к действию кислот и щелочей, спиртов, кетонов, эфиров, набухают в углеводородах, четыреххлори-

стом углеводе, минеральных маслах, растительных и животных жирах. Вулканизаты СКС по стойкости к набуханию в дизельном масле, бензине, бензоле превосходят смеси на основе натурального каучука.

Бутадиен – стирольные каучуки – наиболее распространенные синтетические каучуки, которые в основном применяются для производства шин. Они находят широкое использование для производства транспортных лент, ремней, рукавов, различных резино-технических изделий, обуви и изделий народного потребления.

Композиции на основе бутадиен-стирольного и натурального каучуков, имеющие высокую твердость и износостойкость, используются в пищевом машиностроении, в частности, в мукомольном, зерновом производстве. В качестве латексов служат основой уплотнительных паст для герметизации стерилизуемой пищевой продукции, металлических колпачков, швов консервных банок, мастичных покрытий полов общественных и производственных зданий и др.

Бутадиен – нитрильные каучуки (СКН) являются сополимером бутадиена и акрилнитрила



СКН – желтоватое упругое вещество, имеющее незначительную прочность, удлинение при разрыве составляет 500-650%, но при наполнении газовой сажой показатели прочности и удлинения увеличиваются. Резины, полученные из бутадиен-нитрильного каучука, широко применяют при повышенных температурах (не выше 140⁰С), сохраняя при этом эластические свойства.

При пониженных температурах свойства СКН изменяются, особенно при увеличении содержания акрилнитрила. Оптимальным содержанием акрилнитрила (18%) в полимере, при котором каучук обладает наибольшей устойчивостью

при пониженных температурах, является СКН-18. У бутадиен-нитрильного каучука наибольшее сопротивление истиранию, чем у других каучуков.

СКН более стоек к действию масел, жиров и алифатических углеводов, чем другие синтетические и натуральные каучуки, поэтому резиновые изделия отличаются маслостойкостью. За счет наличия нитрильных групп в цепи макромолекула каучука полярна и изделия на основе СКН хорошо склеиваются полярными клеями (нитроцеллюлозным, перхлорвиниловым и др.). Повышенную прочность, большую маслостойкость, понижение растворимости в неполярных и слабополярных растворителях также можно объяснить присутствием нитрильных групп в полимерной цепи каучука.

Бутадиен – нитрильный каучук имеет меньшую не насыщенность в цепи по сравнению с бутадиеновым и натуральным каучуками за счет насыщенных звеньев акрилонитрила - $\text{CH}_2\text{—CH—}$, благодаря этому он обладает

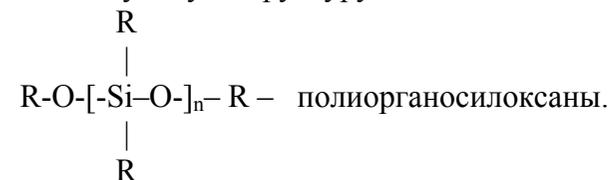


большой стойкостью к окислителям. СКН хорошо смешивается при нагревании с поливинилхлоридом, фенолформальдегидными смолами и полиамидами, что ведет к улучшению технологических свойств резиновых смесей.

Бутадиен – нитрильные каучука находят применение в производстве искусственных кож для изготовления специальной одежды, обуви и др. Из теплостойких резин на основе СКН изготавливают прокладки для сушильных агрегатов, пастеризаторов и других аппаратов, в которых жидкие пищевые продукты подвергаются стерилизации при температуре $120^0\text{--}130^0\text{C}$ и выше.

5.5.3. Кремнийорганические каучуки (силиконовые каучуки) представляют собой кремнийорганиче-

ские полимеры, обладающие каучукоподобными свойствами, и имеют следующую структуру:



Наиболее распространенные силоксаны: диметилсилоксаны, диметилметилвинилсилоксаны, метилфенилсилоксаны, дифенилсилоксаны и др.

Кремнийорганические каучуки представляют собой бесцветную прозрачную желеобразную массу без запаха и вкуса, хорошо растворимую в эфирах, некоторые – в углеводородах, плохо растворимую в спиртах, кетонах, нитрометане, перфторбензоле.

Наличие в основной цепи атомов кремния и кислорода придает им удивительные свойства, сочетающие в себе эластичность органических полимеров с твердостью и теплостойкостью неорганических веществ. Кремний - органические каучуки сохраняют эластичность вплоть до -100^0C и устойчивость до $+250^0\text{C}$, отличаются высокой термоокислительной стабильностью, стойкостью к действию озона и ультрафиолетового излучения.

Полимеры на основе силоксанов применяются при создании лаков и клеев, эмалей, обладающих жаростойкими и атмосферостойкими свойствами, а также при изготовлении стеклотекстолита, пенопласта и других материалов, особенно, где требуется высокая водостойкость. При добавлении их в бетоны достигается полная водостойкость последних.

Резины из кремнийорганических каучуков превосходят резины из всех других каучуков по морозостойкости и атмосферостойкости. Они обладают уникальными диэлектрическими свойствами, которые не изменяются после выдерживания резины в воде длительное время. Для них характерна

высокая газопроницаемость, которая несколько уменьшается с понижением температуры. Резины из полисилоксанов физиологически инертны.

Кремнийорганические каучуки в наибольшем объеме применяют для электроизоляции проводов, кабелей, машин, электронных приборов, а также в авиационной, космической технике для изготовления прокладок, теплостойких воздухопроводов, для теплозащиты оборудования спутников и ракет при прохождении ими атмосферы. Физиологическая инертность позволяет использовать их в медицине, для изготовления трубок переливания крови, клапанов сердца, имплантации носа, ушей и других органов. В пищевой промышленности кремнийорганические полимеры применяют для изготовления «пищевых» резин в виде прокладок для сушильных агрегатов, ультрапастеризаторов и других аппаратов, в которых проводят стерилизацию пищевых продуктов при высоких температурах.

Кремнийорганические лаки используют как антиадгезионные покрытия, наносимые на металлические конструкции для предотвращения прилипания пищевого сырья и полуфабрикатов к поверхностям оборудования. Пленки из кремнийорганического каучука служат как материал с селективной газопроницаемостью для упаковки свежих овощей, фруктов, обеспечивая их длительное хранение.

5.5.4. Полисульфидные каучуки (тиоколы).

Тиоколы – продукты поликонденсации алифатических дигалогенпроизводных с полисульфидами щелочных металлов в виде полиалкилендисульфидов $[-CH_2-S-S-]_n$, или полиалкилентетрасульфиды $[-CH_2-S-S-]_n$



Макромолекулы полисульфидов имеют линейное строение независимо от содержания серы в их основном звене.

Полисульфидные каучуки относятся к каучукам специального назначения, обладающим высокой стойкостью к набуханию в растворителях, топливах и маслах, стабильностью при хранении, устойчивостью к действию озона, солнечного света, влаго- и газонепроницаемостью. Некоторые полисульфидные каучуки могут кристаллизоваться при растяжении, подобно другим каучукам полисульфиды склонны к текучести на холоду. Тиоколы отдельных типов имеют неприятный запах.

Полисульфидные каучуки используются при гуммировании (клеящие покрытия) бетонных резервуаров для хранения нефти и нефтяных продуктов, подводных металлических сооружений, деталей морских судов (винты, и др.). На их основе изготавливают масло- и бензостойкие рукава и изделия, пасты для герметизации различных емкостей, швов, стыков, они применяются для герметизации швов наружных стеновых панелей, зданий и других крупноборных сооружений, оконных проемов, трещин и неплотностей бетонных и железобетонных конструкций. Тиоколы используются в качестве пластификаторов при производстве строительных клеящих и кроющих материалов, а также для получения клеев, покрытий, красок воздушной сушки, шпаклевки, для пропитки кожи и дерева.

5.6. Галогеносодержащие полимеры.

Наиболее известными высокомолекулярными галогенопроизводными углеводородов являются поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, политетрафторэтилен, а также поливинилфторид, поливинилиденфторид, политрифторэтилен.

Поливинилхлорид $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$ - твердый полимер



белого цвета, преимущественно линейного строения.

Поливинилхлорид в основном получают путем эмульсионной или суспензионной полимеризации, отличается значительной полидисперсионностью. Температура размягчения несколько превышает температуру его разложения, при 140°C и более полимер разлагается с выделением хлористого водорода. Растворимость поливинилхлорида зависит от метода получения и молекулярной массы. Полимер со степенью полимеризации 200-500 легко растворяется в кетонах, сложных эфирах, хлорированных углеводородах, в смесях полярного и неполярного растворителей, а с повышением степени полимеризации более 2000 (высокая молекулярная масса) его растворимость ограничена.

Поливинилхлорид в обычных условиях устойчив к кислотам и щелочам, атмосферостоек, негорюч, физиологически совершенно безвреден. При длительном нагревании при температуре более 65°C атомы хлора в макромолекуле полимера могут замещаться ацетатными, аминными, арильными, гидроксильными и другими группами.

В поливинилхлориде в присутствии кислорода, хлористого водорода, щелочей, щелочных металлов, аминов, солей кадмия, цинка, железа и других под действием УФ-, γ -, β -облучения происходят процессы дегидрохлорирования, сшивания и деструкции.

Введение пластификаторов снижает температуры стеклования, повышает эластичность полимера. Поливинилхлорид хорошо совмещается с акрилонитрильными, эпоксидными, фенолформальдегидными смолами.

Из поливинилхлорида изготавливают линолеум, гидро- и газоизоляционные пленки, листы для облицовки резервуаров, плавательных бассейнов и других емкостей, а также

моющие обои, поропласты, трубы и т.д. Поливинилхлорид используется для получения строительных изделий: плитки, карнизы, поручни и т.д.

Непластифицированный поливинилхлорид называют *винилпластом*. Он отличается жесткой структурой, имеет высокие химические, механические и диэлектрические свойства, невысокую теплостойкость (до 60°C) и легко подвергается короблению в условиях переменной температуры.

Винилпласт применяют как конструкционный материал в химической промышленности, строительном производстве, в системах водоснабжения, канализации и ирригации и мелиорации, а также в качестве упаковочного материала бытовых товаров.

Пластифицированный поливинилхлорид (*пластикат*) применяют для производства мягких материалов: уплотняющих прокладок, мягких резервуаров, тары трубок, лент, пленок, втулок, колпачков, мембран, профильных изделий и др. а также в качестве изоляции и как электропроводящие полимеры для экранирования высоковольтных кабелей, изготовления токопроводящих жил, нагревательных элементов и др.

В пищевой промышленности полимеры на основе поливинилхлорида используются в качестве конструкционных (аппаратура из стеклопластиков, в состав которого входит винилпласт), упаковочных материалов (для упаковки охлажденного, соленого, мяса, свежей мороженой рыбы, овощей и фруктов), а также как иониты (анионообменные смолы) в производстве сахара и других продуктов.



Поливинилиденхлорид $[-\text{CH}_2-\text{C}-]_n$ - полимер



белого цвета с линейной кристаллической структурой, имеет высокую температуру размягчения, нерастворим в большинстве органических растворителей, устойчив к действию кислот, щелочей, углеводов, спиртов, эфиров, кетонов и др.

Полимер весьма чувствителен к действию света, тепла и облучению.

Большое значение имеют его сополимеры с винилхлоридом, акрилонитрилом, винилацетатом и др. Сополимеры с винилхлоридом, содержащие 5-95% винилиденхлорида, получили наиболее широкое практическое применение. Сополимеры с винилхлоридом с содержанием 75-90% винилиденхлорида называют *сараном*, они кристаллически, малогорючи, устойчивы к действию спиртов, жиров, масел, скипидара, нефтепродуктов, четыреххлористого углерода, растворов кислот, солей щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов. Сополимеры устойчивы при действии бензола, концентрированной серной кислоты, гашеной извести, щелочи. Они неустойчивы к действию дихлорэтана, дихлорбензола, кетонов, эфиров, тетрагидрофурана, аммиака.

Сополимеры винилиденхлорида используют для производства жестких изделий и деталей, формуемых методом прессования или литья под давлением. Так, они применяются для изготовления различной арматуры, фильера для формирования волокон, медицинских инструментов, корпусов электрических батарей и аккумуляторов, тары, для антикоррозионных обкладок и др. Пленки сарана характеризуются прозрачностью, значительной механической прочностью, малой горючестью, химической стойкостью, способностью стерилизоваться, низкой газо-, паропроницаемостью. Саран в основном используют для упаковки пищевых продуктов в виде многослойных пленок или комбинированных материалов на основе бумаги, пропитанной полимерными композициями, а так же на основе алюминиевой фольги или бумаги с

полимерными покрытиями. Так, для защиты мясных продуктов от проникновения кислорода и влаги и от действия света применяют многослойную пленку саран - поливинилхлорид - саран. Саран используют в качестве усадочной пленки для упаковки замороженной птицы, а также для получения колбасных, сосисочных оболочек.

Широкое применение находят сополимеры при упаковке сыра, для защиты от проникновения кислорода, бактерий, влаги. Для длительного хранения сыра используют многослойные пленки: целлофан-саран-полиэтилен, полиэтилентерефталат – саран - полиэтилен, полиамид – саран - полиэтилен или полипропилен – полиэтилен – саран - полиэтилен. При пастеризации плавящегося сыра его упаковывают в пленки из поливинилиденхлорида или типа саран.

Полуфабрикаты, концентраты также упаковывают в многослойные пленки саран-целлофан-саран или в бумагу с нанесенным из водной дисперсии покрытием на основе сополимера поливинилиденхлорида и поливинилхлорида. При упаковке кофе, в картонные коробки помещают вкладыши из пленок типа саран, что надежно защищает концентраты и полуфабрикаты от проникновения влаги, измельчения и прогоркания. Иногда для повышения стабильности при хранении в пищевые концентраты вводят микрокапсулированные жиры и душистые вещества в оболочке сарана. Возможно использование полимеров и сополимеров в качестве ионитов.

Поливинилфторид $[-\text{CH}_2-\text{CF}_2-]_n$ - твердый продукт



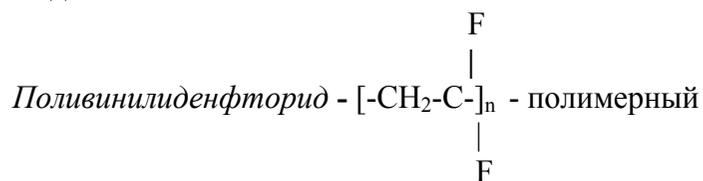
белого цвета, плотностью $1,39 \text{ г/см}^3$, температура плавления $+198^\circ\text{C}$, температура хрупкости -180°C , температура начала разложения $+300^\circ\text{C}$. Поливинилфторид не растворяется в органических растворителях при температуре ниже 110°C , выше этой температуры может растворяться в кетонах, динитрилах, N-замещенных амидах и др. В диметилформамиде поливинил-

фторид образует гель. Устойчив к окислению, гидролизу, деполимеризации, имеет высокую атмосферостойкость. Поливинилфторидная пленка остается прозрачной и гибкой после атмосферных испытаний более 16 лет.

Пленки поливинилфторида устойчивы при действии кипящих растворителей – кетонов, бензола, четыреххлористого углерода в течение 2 часов.

Из поливинилфторида в основном получают пленочные материалы, которые отличаются высокой устойчивостью к истиранию, эрозии и растрескиванию, прочностные свойства не изменяются при длительном действии растворов кислот, щелочей.

Поливинилфторид находит применение для покрытия строительных материалов – стали, фанеры, картона и др. Как конструкционный материал – для изготовления вентилях, пробок, химической тары, аппаратов. Пленки поливинилфторида используются для изоляции электрокабеля, как тароупаковочные материалы для химикатов, продуктов пищевой промышленности. Поливинилфторид можно использовать как ионообменные смолы – иониты в пищевом производстве.



продукт белого цвета, имеющий кристаллическую структуру. Он растворяется в диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, не растворяется в кетонах, эфирах.

Поливинилиденфторид обладает высокой механической прочностью, износо-, атмосферостойкостью, устойчивостью к действию радиоактивных, ультрафиолетовых излу-

чений, а также действию минеральных кислот, щелочей, галогенов, углеводов.

Поливинилиденфторид сохраняет свои свойства при нагревании $\sim 150^{\circ}\text{C}$ в течение более года, при температуре $\sim 340^{\circ}\text{C}$ подвергается деструкции. Полимер термопластичен, из него изготавливают коррозионно- и погодостойкие трубы, шланги, стержни, профилированные изделия, листы, емкости, электроизоляционный материал, прочные волокна и др.

Поливинилиденфторид находит применение в строительном деле, химической, электротехнической, пищевой промышленности. Пленки поливинилиденфторида используют для защиты высокочувствительных приборов в ракетных установках и других, для получения слоистых материалов с металлами, деревом, пластмассами и др., а также как упаковочный материал для различных продуктов, в том числе продуктов пищевого производства.

Поливинилиденфторид марки «Кайнар-500» является основным компонентом при изготовлении красок для отделки наружных стен зданий со сроком более 30 лет, а также эмалей, наносимых на алюминий и сталь распылением и валиками.

Поливинилиденфторид может служить в качестве ионообменных смол.

Политетрафторэтилен, или фторопласт-4, тефлон $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$ - высококристаллический, термопластичный полимер белого цвета. Макромолекула фторопласта-4 отличается регулярным линейным строением, его физическое состояние обратимо применяется при изменении температуры. Переход из твердого состояния в пластическое у него совершается скачкообразно при температуре 327°C , при нагревании выше этой температуры полимер не плавится, становится аморфным и непрозрачным, не переходит из высокоэластичного в вязкотекучее состояние и при нагревании выше 415°C начинается его разложение. Неспособность фторопла-

ста переходить в текучее состояние требует особых приемов его переработки. В отличие от обычных термопластов для переработки политетрафторэтилена используют способы, схожие с процессами порошковой металлургии и получения керамики.

Фторопласт-4 обладает уникальной химической стойкостью к большинству агрессивных сред, он не горит, не растворяется ни в одном растворителе, на него не действуют сильные окислители и другие агрессивные вещества. Полимер не изменяется при длительном кипячении в горячих концентрированных кислотах и щелочек и даже в «царской водке», за что фторопласт называют «органической платиной».

Политетрафторэтилен можно эксплуатировать в агрессивных средах при температурах от -269 до $+280^{\circ}\text{C}$. Он способен медленно взаимодействовать только с элементарным фтором, трехфтористым хлором, расплавленным натрием при 500°C и металлароматическими комплексами в обычных условиях.

Фторопласт-4 биологически безвреден.

Наряду с феноменальной инертностью фторопласт-4 отличается прекрасными электрическими и механическими свойствами, которые сохраняются в широком интервале температур.

Такие ценные свойства фторопласт-4 обуславливают широкий спектр применения его в различных отраслях промышленности. Основными потребителями являются электротехническая, химическая промышленность, машиностроение и др. В радио-, электротехнике и электронной технике фторопласт-4 используется для изготовления изоляционного материала для кабелей, проводов высокого напряжения, трансформаторов, конденсаторов, коаксиальных кабелей, проводов для компьютеров, лент для обмотки, обвязки концов, трубок и др.

В машиностроении политетрафторэтилен применяется для производства заготовок, шестерней, подшипников, уплотнителей и поршневых колец, противоналипающих покрытий, лент и прочее. Высокая стойкость к большинству агрессивных сред и материалов позволяет использовать фторопласт в химической промышленности в качестве разнообразных аппаратов, оборудований, шлангов, упаковок, облицовок труб, заготовок и др. В медицине его биологическая инертность дает возможность применения не только для медицинских приборов, но и при трансплантации внутренних органов человека – для изготовления протезов кровеносных сосудов, элементов клапанов сердца, искусственного сердца и т.д.

Латексы политетрафторэтилена применяют для получения антифрикционных, антиадгезионных, антикоррозионных покрытий, для пропитки различных материалов, которые наносят методами окунания, распыления или полива, затем опекают при температуре ниже или выше 380°C в зависимости от термостойкости материала. Полимерные пленки фторопласта получают методом полива на подложку.

Антиадгезионные материалы находят более широкое применение в пищевой, текстильной и бумажной промышленности. Фторопласт – дорогой и дефицитный полимер, поэтому его чаще используют в виде тонких покрытий. Благодаря низкому коэффициенту трения полимер используется в качестве материала для подшипников, шестерней и других трущихся деталей, работающих без смазки и в агрессивных средах. Для полимера характерна ползучесть под действием даже небольших механических нагрузок и для уменьшения этого недостатка в политетрафторэтилен добавляют различные наполнители, получая разнообразные композиционные материалы, отличающиеся высокой износостойкостью и другими физико-механическими свойствами. Особенно пер-

спективно в виде наполненных композиций фторопласта с бронзой, свинцом, графитом, стекловолокном и др.

В пищевом машиностроении фторопласт является одним из главных полимеров. Из него изготавливают аппаратуру, оборудование, различные детали разнообразного назначения. Так, при транспортировке зерна вместо металлических шнеков используют шнеки с рабочей поверхностью, покрытой фторопластом. Это позволяет уменьшить коэффициент трения зерна о поверхность шнека при транспортировке, значительно уменьшить повреждения зерна, что в целом дает возможность повышать производительность.

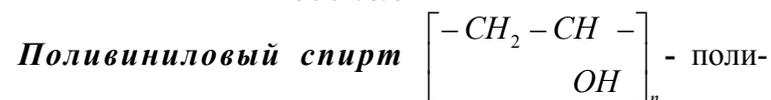
В молочной, консервной, рыбоперерабатывающей промышленности находит широкое распространение транспортерные ленты, отдельные детали, подшипники, которых изготавливают из фторопласта, что дает возможность избежать смазки и сохранить вкусовые качества и питательную ценность пищевых продуктов. Аппараты, оборудования для пищевых продуктов изготавливают из стеклопластиков, плакированных химически стойким фторопластом. Фторопласт входит в состав «пищевых» резин, используемых в качестве прокладок аппаратов и машин, амортизаторов в узлах автоматов для изготовления пакетов из бумаги и полимеров и др.

Полимерные антиадгезионные покрытия наносят на металлические конструкции, чтобы предотвратить прилипание пищевого сырья, полуфабрикатов к поверхностям оборудования (транспортерные ленты, формы и др.) в тесторазделочных линиях хлебопекарных предприятий, при транспортировке фарша, выпечке хлебов, мясных хлебов, ветчины, замораживанияпельменей, в механизированных линиях изготовления кулинарных изделий на мясо-, рыбоконсервных предприятиях и др.

Политетрафторэтилен используют в качестве противопригорающих и противоналипающих покрытий на посуду и

элементы установок для приготовления пищевых продуктов. Эксплуатация посуды с такими покрытиями и токсикологические исследования подтвердили полную безопасность применения этой посуды, а также ее несравненные преимущества.

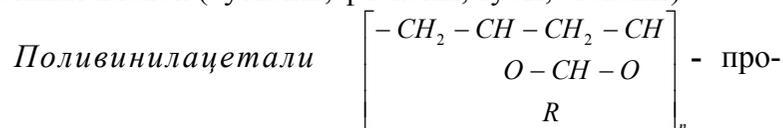
5.7. Полимерные спирты, фенолы и их производные



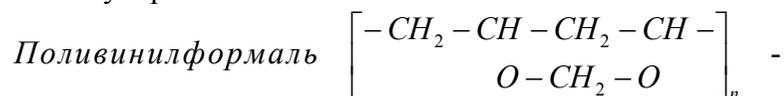
мер, который не имеет своего мономера, поскольку виниловый спирт неустойчив, изомеризуется в ацетальдегид. Получают из полимера – поливинилацетата в результате его гидролиза, технически поливиниловый спирт содержит до 2% ацетильных групп. Поливиниловый спирт – твердый полимер белого цвета, без вкуса и запаха, нетоксичен, имеет микрористаллические образования. Гидроксильные группы полимера образуют водородные связи, почти 70% из них находятся в связанном виде и разрушаются полностью при температуре 150°C. Поливиниловый спирт из-за наличия большого числа водородных связей, растворяется лишь в горячей воде. Водные растворы нестабильны при хранении, постепенно превращается в гель. С увеличением в поливиниловом спирте количества ацетильных групп от 5 до 30% по массе растворимость в воде увеличивается, раствор становится стабильным, образования геля не происходит. Основным растворителем поливинилового спирта на практике является вода. Поливиниловый спирт растворяется в гликолях, глицерине, диметилформамиде, феноле, мочеvine и др. Растворы поливинилового спирта характеризуются высокими пленкообразующими свойствами. Пленки бесцветны, прозрачны, отличаются гибкостью, прочностью, газопроницаемостью. При нагревании полимер размягчается, не плавится, до

140°C не изменяется, выше этой температуры начинает темнеть. Поливиниловый спирт устойчив к действию разбавленных кислот и щелочей, для него характерны все реакции многоатомных спиртов.

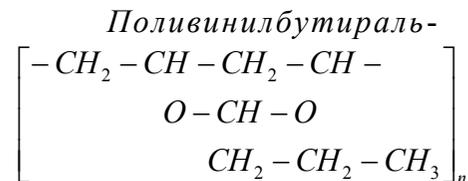
Поливиниловый спирт применяют для формирования волокон, для шлихтования основ пряжи и аппретирования тканей, в качестве эмульгатора для водных эмульсий и паст, для искусственного хирургического волокна, для препаратов в фармацевтике и косметике. Очищенный низкомолекулярный поливиниловый спирт используют в качестве плазмозаменителя при переливании крови, для изготовления лекарственного препарата «Йодиол», консервирования донорской крови и др. Поливиниловый спирт может находить применение в пищевой промышленности в качестве ионита (катионообменные смолы), упаковочного материала для защиты от потери влаги и действия микроорганизмов пищевых продуктов (колбасные, сосисочные оболочки), для получения многослойных пленок (бутылки, флаконы, трубы, стаканы).



дукт взаимодействия поливинилового спирта с альдегидами, на практике больше находят применение поливинилформаль, поливинилбутираль.



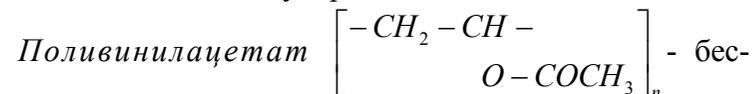
аморфный полимер белого цвета, применяют для изготовления электроизоляционных лаков и клеев, при смещении с синтетическим каучуком и др. можно получить смеси, из которых можно формовать изделия для машиностроения и электротехники.



тоже аморфный полимер белого цвета. Он отличается высокой атмосферостойкостью, стойкостью к действию солнечного света, кислорода и озона и высокой устойчивостью к истиранию. При нагревании, действии кислорода воздуха ведет к образованию гидроперекисей, деструкции и структурированию. Стабилизация, пластификация улучшают качественные характеристики. Поливинилбутираль растворим в спиртах, кетонах, сложных эфирах, уксусной кислоте и др., но не растворяется в бензине, керосине, жирах, этиловом эфире. Поливинилбутираль в виде пластифицированных пленок применяют для изготовления безосколочных стекол триплекс, используемых в автомобиле-, самолетостроении, клеев типа БФ, а также для получения композиций, обладающих повышенными ударной вязкостью и модулем упругости, из которых формуют изделия для машиностроения, электротехники, строительного производства.

Поливинилбутираль служит основой получения лаков и эмалей, и методом напыления на металлических изделиях наносят антикоррозионные, декоративно защитные покрытия пищевого оборудования. Антиадгезионными свойствами обладают лакокрасочные покрытия, которые получают нанесением суспензий лаков модифицированных поливинилбутиралей или напылением порошков, имеющих в своем составе данный полимер. Эти покрытия используют с целью защиты внешних, внутренних поверхностей больших емкостей, цистерн аппаратов, бункеров, машин для самых разнообразных продуктов питания, пищевого сырья. Из спиртового раствора поливинилбутирала можно получить полимерные покрытия, которые находят применение в качестве упаковки для защи-

ты пищевого продукта от усушки и действия микроорганизмов, а также многослойные пленки и комбинированные материалы на основе бумаги, пропитанной композициями, содержащими поливинилбутираль.



цветный прозрачный аморфный полимер, получают радикальной полимеризацией винилацетата в блоке, растворе, эмульсии. Поливинилацетат не имеет вкуса и запаха, нетоксичен и устойчив к действию солнечного света. Под действием щелочей поливинилацетат легко гидролизует в поливиниловый спирт. Поливинилацетат – полярный полимер набухает в воде, хорошо растворим в кетонах, сложных эфирах, хлороуглеводородах, метиловом спирте и не растворим в углеводородах, минеральных маслах, скипидаре, гликоля, глицерине, циклогексаноле.

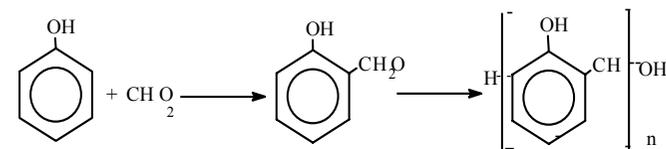
Он обладает высокоэластической деформацией, значительной прочностью. Поливинилацетат очень чувствителен к повышенным температурам, при 170°C начинается изменения полимера с выделением уксусной кислоты и двойной связи в цепи, а в присутствии кислорода воздуха происходит разрыв двойных связей с образованием сшитого полимера. Поливинилацетат, обладая хорошими адгезионными свойствами, легко совмещается с другими полимерами и пластификаторами, образуя различные лаки, эмали, клеи, эмульсии, дисперсии. Бесцветность, светостойкость и высокая адгезия поливинилацетата обуславливают применение его для получения качественного пленкообразующего и клеящего материала, особенно перспективны водные дисперсии (латексы).

Водные дисперсии используют в строительстве для приготовления различных красок, покрытия полимерцемента, дерева, ткани, бумаги (моющие обои) и полимербетона, в полиграфии – для переплетных работ и др. Модифициро-

ванный сополимеризацией с другими мономерами поливинилацетат применяют для изготовления линолеума, патефонных пластинок, для пропитки искусственных кож, проклеивания картонов из кожевенного волокна, аппретирования тканей и т.д.

В пищевой промышленности поливинилацетатная дисперсия используется вместо натуральных клеев для изготовления бумажной тары улучшенного качества на высокопроизводительных автоматах. Водные дисперсии поливинилацетата применяются для получения особого вида упаковки, защищающей пищевые продукты от потери необходимой влаги и действия микроорганизмов. Соплимер поливинилацетата с винилхлоридом используется в качестве лакового покрытия на фольгу, в которую упаковывают плавленый сыр.

Фенолформальдегидные смолы получают в результате реакций поликонденсации с присоединением фенола и формальдегида. Поликонденсацию фенола с формальдегидом осуществляют в водной среде. Бифункциональные фенолы при взаимодействии с формальдегидом образуют линейные олигомеры:



при участии пара-положения фенола образуются трехмерные структуры. На структуру и свойства получаемого олигомера, затем полимера наибольшее значение имеют природа катализатора и молярное соотношение фенола и формальдегида. Так, резольные смолы (резолы-олигомеры) получают в присутствии основных катализаторов (NaOH, Ba(OH)₂, NH₄OH и др.) при избытке формальдегида. При использовании кислотного катализатора (серная, щавелевая ки-

слоты и др.) и избыток фенола образуются новолачные смолы – плавкие и растворимые смолы, которые после нагревания сохраняют свои свойства (термопластичные). Резолы терморреактивны, т.е. смолы, переходящие при нагревании в неплавкое и нерастворимое состояние.

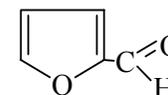
Новолачные смолы могут быть переведены в неплавкие и нерастворимые состояния с помощью уротропина. Они имеют плотность 1,2-1,22 г/см³, хорошо растворяется в спирте и ацетоне, находят применение для изготовления пресс-порошков, спиртовых лаков и политур, изоляционных твердеющих мастик, наждачных кругов, а также как цементирующие средства. Резольные смолы разной стадии отверждения называют резолы, резитолы, резиты (твердый, нерастворимый). Они имеют более жидкую температуру плавления, при нагревании быстро переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. В отвержденном состоянии резольные смолы обладают высокой водостойкостью, химической стойкостью, термостойкостью и хорошими диэлектрическими характеристиками. Они в основном применяются для получения различных прессовочных и формовочных материалов, а также служат основой композиции с различными наполнителями, пластификаторами, красителями и др.

Фенолформальдегидные полимеры используются в строительном деле для производства клеев, спиртовых лаков, эмалей, красок и политур, твердых древесноволокнистых, древесностружечных плит (ДВП, ДСП), для изготовления сотопласта, стеклотекстолита, крупногабаритных панелей и плит для стен, перекрытий зданий, складов, гаражей.

Фенолформальдегидные полимеры используют для защиты ракет и космических спутников от высоких температур, а также в качестве антиадгезионных покрытий, наносимых на металлические конструкции оборудования, аппаратов пищевых производств. При конденсации фенола,

формальдегида и сульфопроизводных крезола получают ионообменные смолы, которые могут быть использованы как иониты в пищевой промышленности. Из фенолформальдегидных смол, добавляя наполнители, получают материалы: фаолит (на основе асбеста), стекловолокнит (стеклянное волокно), арзамит (графит), гетинакс (бумага), текстолит (ткани).

Фурановые полимеры представляют собой олигомерные продукты, содержащие в молекуле фурановые циклы, получают из фурфурола



и фурилового спирта, фурфурола и ацетона (ФА).

Продукты – вязкая жидкость или твердые хрупкие вещества от темно-коричневого до черного цвета, обладают высокими тепло-, кислото-, щелочестойкостью. На основе фурановых смол изготавливают композиционные материалы полимербетоны (бесцементные бетоны) и полимерные замазки (мастики). Известны пресс-материалы с наполнителями: ФАС со стекловолокном, ФАА с асбестом, ФАГ с графитом. Замазки на основе ФА, содержащие мелкодисперсные порошки (песок, андезитовая мука, порошки графита), обладают более высокой механической прочностью, пластичностью, коррозионной стойкостью и меньшей хрупкостью, чем полимербетоны. Поэтому замазки применяют для защиты бетонных строительных конструкций (полов, фундаментов, колон) в химических цехах, а также футеровки оборудования, аппаратов химического и целлюлозно-бумажного производства. Композиции, содержащие мономер ФА, эпоксидную смолу и малеиновый ангидрид и ФА, и мочевино-, аминифурфурольные полимеры, используют для нанесения ла-

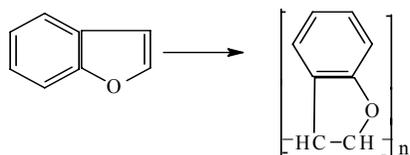
ковых покрытий на стены зданий и аппаратуру химических производств.

МФФ – мочевиноформальдегидфурфурольные полимеры, обладают высокой водостойкостью, механической прочностью и эластичностью и служат клеем для оклеивания древесины и получения древесностружечных плит.

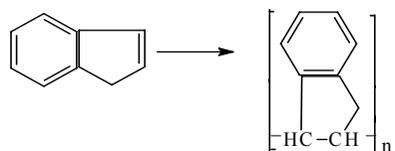
Альтины – новые клеящие и кроющие строительные полимерные материалы, получаемые из фурфуурола, фенолов и других веществ. Альтины применяются в жидком состоянии и в виде мастик с различными наполнителями. Обладая замечательными свойствами фурановых полимеров, альтины используются для покрытия и склеивания бетона, кирпича, керамики, мрамора, металла, дерева, картона и других материалов. Поэтому находят применение в гражданском, промышленном, транспортном, специальном и гидротехническом строительстве. Они незаменимы при ремонте кирпичных, бетонных и газобетонных сооружений, приклеивании облицовочной керамической плитки, мрамора, металла к бетону, для антикоррозионной защиты арматуры и покрытия фундаментов.

Альтины являются строительным и ремонтным материалом при создании дорожных и аэродромных покрытий, для закрепления грунтов и в качестве связующих для строительных растворов и полимербетонов.

Кумароно-инденовые полимеры представляют собой смесь полимеров кумарона

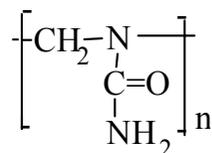


и индена



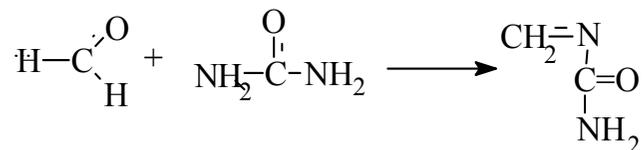
Они нашли применение для производства асбестосмоляных плиток для настила полов, цветного асфальтобетона, получения латексов для водонепроницаемых покрытий, а также в качестве связующего и клеящего вещества при изготовлении линолеума и масляных красок и лаков.

Мочевиноальдегидные, меламиноальдегидные полимеры. Наиболее распространенными являются мочевиноформальдегидные (карбамидные) и меламиноформальдегидные полимеры.



Карбамидные полимеры

получают из формальдегида и мочевины

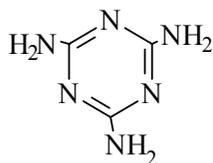


Они представляют собой твердые продукты белого цвета, имеющие линейные и пространственные строения, легко растворимые в воде и нерастворимые в органических растворителях. При отверждении их образуются бесцветные, свето-, водостойкие, твердые, легко окрашивающиеся полимеры.

Мочевиноформальдегидные полимеры применяют в качестве связующих аминопластов, слоистых пластиков и клеев. Из них изготовляют облицовочные и древесностружечные плиты, искусственный мрамор (как связующее для цемента и мраморной крошки), термостойкие пенопласты (мипора, пеноизол и др.). Путем модификации карбамидных

полимеров можно получить изоляционные лаки для покрытия металлов, стекол, паркетных полов, клеи для склеивания древесины (фанеры, плиты) и пористых материалов.

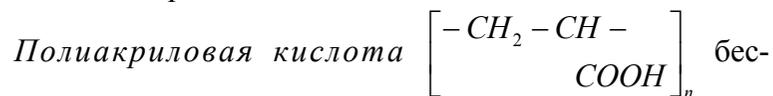
Меламиноформальдегидные полимеры – продукт поликонденсации меламина



и формальдегида. Полимер в сочетании с фенолформальдегидной смолой и наполнителями – древесным шпоном, целлюлозой тканью, бумагой используется для производства пресс-материалов, слоистых пластиков, облицовочных плит. При смешивании с нитроцеллюлозой получают нитролаки для покрытия мебели и других изделий из древесины.

5.8. Полимерные кислоты и их производные

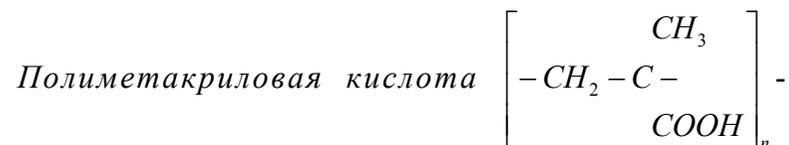
К ним относятся полимеры и сополимеры эфиров, амидов и нитрилов акриловой и метакриловой кислот, которые называют акрилатами.



цветный, твердый, матовобелый хрупкий продукт, напоминающий фарфор. Она растворима в воде, формамиде, диоксане, частично в низших спиртах, нерастворима в мономере, ацетоне, этиловом эфире, циклогексане. Полиакриловая кислота, полученная при низких температурах, имеет большую молекулярную массу, в воде не растворяется, только набухает, растворимость при других растворителях снижа-

ется. По химическим свойствам полиакриловая кислота себя ведет как многоосновные предельные кислоты. Константа диссоциации ее сильно зависит от природы растворителя и титрующего (нейтрализующего) агента. В водном растворе (концентрация 0,1 моль/л) при 25°C и титровании 0,1 н раствором NaOH среднее значение рКа равно 6,4. Полиакриловая кислота при 230-240°C начинает разлагаться.

Полимеры акриловой кислоты отличаются высокой гигроскопичностью и образуют хрупкие твердые пленки, поэтому их не используют в качестве пластика. Полиакриловая кислота и ее соли применяют как флокулянты, а также для шлихтования синтетических волокон, для пропитки специальных сортов бумаги. Сополимеры акриловой кислоты с другими мономерами находят широкое применение. Сополимер с дивинилбензолом используют как ионообменные смолы.



бесцветный стеклообразный (матовобелый) хрупкий неплавкий полимер, растворимый в воде и нерастворимый в неполярных растворителях. С повышением молекулярной массы растворимость в воде понижается. По химическим свойствам она ведет себя как многоосновные или как полиакриловая кислота. Она и ее соли применяются как загустители, эмульгаторы, в качестве аппретуры в кожевенном, обувном производстве. Сополимеры с диеновыми мономерами образуют термостойкие каучуки. Полимеры на основе акриловой и метакриловой кислот используют в качестве органического стекла и ионообменных смол. Сополимеры метакриловой кислоты и бутилметакрилаты являются эффективными компонентами клеев, применяемых в производстве фанеры и слоистых материалов.

Полиалкилакрилаты, – метакрилаты, полиакрилаты $\left[\begin{array}{c} -CH_2 - CH - \\ COOR \end{array} \right]_n$ в зависимости от характера

алкильного радикала отличается различной твердостью, эластичностью, морозостойкостью, растворимостью в разных растворителях. Полиакрилаты и их сополимеры применяются для производства листовых (безосколочного стекла “триплекс”), пленочных материалов. В виде водных дисперсий они используются для приготовления лакокрасочных изделий и клеев (полиакриловые лаки, эмали, клеи), для пропитки бумаги, ткани, кожи, дерева и др. На основе полиакрилатов с неорганическими и органическими веществами получают специальные отливки, которые применяют в стоматологии (протезы зубов, контактные линзы), в производстве слоистых пластиков и т.д.

Полиметакрилаты $\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ -CH_2 - C \\ COOR \end{array} \right]_n$ - атактиче-

ские или стереорегулярные полимеры. Полиметакрилаты с алкильным радикалом – метил, этил, пропил – жесткие прозрачные пластики, с радикалом больше C₃ – клейкие каучукоподобные, воскообразные продукты. В отличие от полиакрилатов полиметакрилаты имеют более высокие температуры стеклования и отличаются твердостью. Полиметакрилаты с небольшими радикалами и сополимеры их с метакриловой кислотой в основном находят применение в производстве безосколочных стекол для автомобильной, авиационной промышленности и других отраслях техники, быта. В медицине для изготовления протезов в хирургии, стоматологии, контактных линз для глаз и др. Эмульсия, дисперсии полиметакрилатов используют для приготовления клеев,

лаков, эмалей, связующих для слоистых пластиков. Полибензилметакрилат применяются для изготовления модели сложных конструкций и деталей машин, аппаратов, приборов. Полиметилметакрилат, получаемый в блоке (массе) и называемый органическим стеклом обладает высокой прозрачностью, проницаемостью для лучей видимого и ультрафиолетового спектров, высокой атмосферостойкостью, хорошими физико-механическими и электрическими свойствами. В основном он используется для производства чистого органического стекла, как конструкционный материал в лазерной технике, строительном, автомобильном производстве, приборо-машиностроении, в пищевой промышленности для изготовления приборов, аппаратов, оборудовании, различных деталей и др.

Полиакрилнитрил $\left[\begin{array}{c} -CH_2 - CH - \\ CN \end{array} \right]_n$ представляет собой

полимер белого цвета. Наличие в макромолекуле полярной нитрильной группы обуславливает сильное межмолекулярное взаимодействие. Полиакрилнитрил растворяется только в сильнополярных растворителях: диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, в концентрированных водных растворе некоторых солей. В концентрированной серной кислоте подвергается гидролизу. Повышение температуры выше 150°С ведет к изменению структуры макромолекулы за счет взаимодействия нитрильных групп между собой, а при 220°С полимер разлагается. Полиакрилнитрил обладает высокими физико-механическими свойствами, по светостойкости он превосходит почти все известные полимеры. Волокно из полимера по своим свойствам похоже на шерсть и хорошо окрашивается, поэтому полиакрилнитрил в основном применяется в текстильном производстве.

Наибольшее применение находят сополимеры акрилнитрила. Так, сополимер акрилнитрила с бутадиеном используется для получения синтетического каучука, который не

способен набухать в бензине, керосине, смазочных маслах, а тройной сополимер с бутадиеном, стиролом называют АБС – пластиком. АБС – пластики отличаются высокой влагостойкостью, стойкостью к действию растворителей, масел, кислот, щелочей, обладают большой твердостью, прочностью при изгибе, поэтому они применяются как ударопрочный конструкционный материал в различных отраслях промышленности, в том числе и в пищевом производстве. Теплостойкие резины на основе бутадиен-нитрильного каучука используются в качестве прокладок для специальных агрегатов, пастеризаторов и других аппаратов, где проводится стерилизация при высоких температурах пищевых продуктов. Из композиций на основе связующего эластакрила изготавливают химически стойкие декоративные плитки, применяемые для облицовки стен зданий, лестничных маршей, колонн, ванн, емкостей, для устройства полов на предприятиях.

5.9. Полиэфир

Полиэфир – гетероцепные полимеры, имеющие в основной цепи повторяющиеся сложные или простые эфирные группировки.

Полиэтилентерефталат (лавсан, терилен)

$$H[O - CH_2 - CH_2 - OCOC_6H_4 - CO -]_n OH$$
 - твердый полимер белого цвета, представляет собой сложный полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля. При комнатной температуре полиэтилентерефталат не растворяется в воде и органических растворителях, является хорошим диэлектриком, имеет низкую гигроскопичность, высокую термостойкость (290°C), устойчивость к действию световых, рентгеновских, γ -лучей, ультрафиолетовых излучений. Он сохраняет основные эксплуатационные характеристики в диапазоне рабочих температур от -60° до +170°C, при температуре выше 300°C подвергается деструкции. Лавсан хи-

мически устойчив к действию щелочей, органических кислот, спиртов, а также бактерий, плесени.

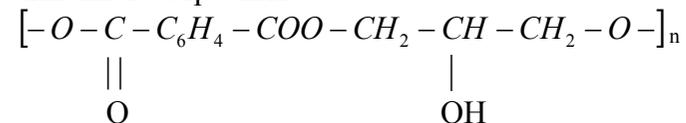
Полиэтилентерефталат обладает большой прочностью, высокой равнотолщиной, незначительной усадкой при повышенных температурах, негорючестью, поэтому он находит широкое применение как основы для лент магнитной записи и кино-, фотопленок. Его применяют в качестве теплостойкой изоляции обмоток трансформаторов, двигателей и других электрических, а также кабельной изоляции. Такая изоляция устойчива при эксплуатации в морской воде, почве, атмосфере. Полимер используют главным образом в качестве полиэфирных волокон, из него изготавливают пленки, литьевые изделия. Он легко подвергается металлизации алюминием и др. металлами.

Металлизированные пленки полиэтилентерефталата используют в производстве радиоаппаратуры и товаров народного потребления (в производстве трикотажных «серебряных», «золотых» нитей, елочные украшения и др.).

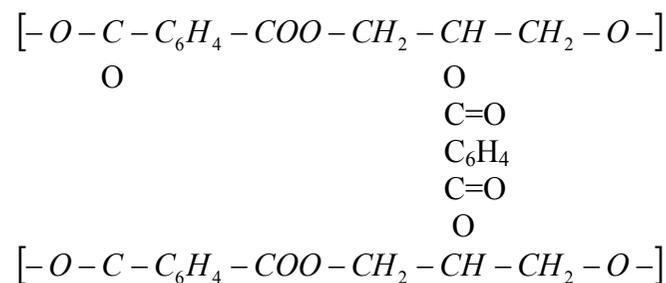
Полиэтилентерефталатные пленки широко применяют для герметизации двигателей холодильных установок, в качестве мембран для счетных устройств и диафрагменных насосов и др., а также как конструкционный материал в вакуумной аппаратуре, для изготовления различных емкостей оборудования в разных областях, в том числе пищевом производстве. Пленки полимера применяют для упаковки пищевых продуктов. Так, для защиты от влаги измельчения полуфабрикатов, концентратов используют комбинированные пленки: полиэтилентерефталат – фольга – полиэтилен. Подобную пленку применяют при длительном хранении шоколадных изделий, так как такая упаковка предотвращает образование плесени и миграцию жира и сахара на поверхность при повышенных температурах. Комбинированные пленки: полиэтилентерефталат – саран - полиэтилен применяют при упаковке натурального сыра, защищая его от проникновения

кислорода, влаги, бактерий. Копченную рыбу упаковывают в вакууме в многослойные пленки: полиэтилентерефталат – целлофан - полиэтилен, предохраняя ее от проникновения посторонних запахов, а также бактерий. Соленое мясо, предназначенное для длительного хранения, упаковывают на высокопроизводительных автоматах в вакууме или в атмосфере инертных газов. Для этого используют пленки: полиэтилентерефталат – полиэтилен, защищая продукт от проникновения кислорода, влаги от действия света.

Глифталевые полимеры – полиэфирные полимеры на основе фталевого ангидрида и глицерина. Они могут быть линейного строения



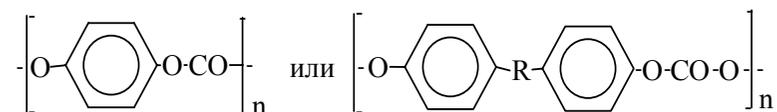
или пространственного строения при избытке фталевого ангидрида



Глифталевые полимеры применяют в лакокрасочной промышленности, на их основе изготавливают лаки, грунты, эмали, мастики, а также для производства алкидного линолеума и замазок для футеровок. Глифталевые смолы, высыхая на воздухе, образуют покрытия, которые обладают значи-

тельной прочностью, твердостью и эластичностью, стойкостью к химическим реагентам, растворителям

Поликарбонаты – сложные полиэфиры угольной кислоты и диоксисоединений. Наибольший практический интерес представляют линейные ароматические поликарбонаты, благодаря комплексу ценных физико-механических свойств:



Поликарбонаты являются кристаллическими полимерами. Расплавы полимера при быстром охлаждении превращаются в стеклообразные вещества.

Поликарбонаты обладают высокими прочностными свойствами. Изделия из них характеризуются высокой стабильностью размеров при переработке, несклонны к ползучести. Свойства поликарбонат изменяются незначительно в очень широком интервале температур от -150°C до $+200^\circ\text{C}$, в том числе высокие диэлектрические характеристики, стойкость к атмосферным воздействиям (влаги, света, воздуха).

Поликарбонаты устойчивы к действию микроорганизмов, гуминовых кислот, содержащихся в почве, к плесени; инертны к водным растворам мыл, синтетических моющих средств, отбеливающих и химических веществ, дезинфицирующих средств, красителей, пигментов, ко всем видам пищевых продуктов. Полимеры биологически инертны, хорошо совмещаются с другими полимерами, образуя композиции, отличающиеся повышенной ударопрочностью, прочностью на изгиб, на различные деформации и другими специфическими свойствами. Поликарбонаты обладают низкой гигро-

скопичностью, оптической прозрачностью, достаточной устойчивостью к действию ультрафиолетовых лучей, излучений высокой энергии.

Поликарбонаты перерабатывают всеми известными методами переработки термопластов. Пленки из поликарбонатов формуют из растворов. Поликарбонаты применяются для изготовления различного изделия электротехники: ограничители, защитные экраны для кинескопов телевизоров, плит печатных схем и т.д. Они используются для производства деталей инструментов и контролирующих приборов, вычислительных машин и вентиляторов, деталей машин, перерабатывающих молоко, кухонной утвари, деталей холодильников, калориферов, посуды и др.

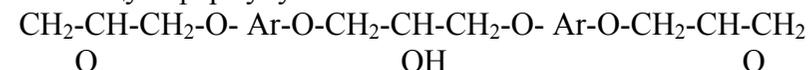
Методом экструзии с раздувом можно изготавливать пустотелые изделия (сосуды, бутылки), которые используют для хранения фармацевтических и косметических препаратов, пищевых продуктов. В медицинской промышленности применяют поликарбонаты для изготовления оборудования, фильтров для крови, чашек Петри, корпусов бормашинок, зубных протезов и др. Растворимые ароматические поликарбонаты применяют для получения лекарственных препаратов пролонгированного действия (активные ингредиенты покрывают тонкой пленкой полимера). Пленки служат для изоляции магнитных сердечников сложной конфигурации, двигателей электрических машин и др. Пленки из поликарбоната можно подвергать металлизации в вакууме.

Поликарбонаты имеют хорошую адгезию к большинству материалов. Порошкообразные поликарбонаты используют для покрытия металлических деталей напылением или в виде лаков наносят на поверхность изделий.

Полимер угольной кислоты и многоатомных фенолов можно подвергнуть полимераналогичным превращениям, в результате чего можно получить ионообменные смолы, ко-

торые можно использовать как иониты в пищевой промышленности.

Эпоксидные смолы – олигомеры или полимеры, полученные поликонденсацией окиси алкенов или галогенгидринов с многоатомными спиртами и фенолами. Наибольшее применение нашли эпоксидные смолы на основе эпихлоргидрина и двухатомного фенола (НО-Аг-ОН), которые имеют общую формулу:



Эпоксидные смолы представляют собой вязкие жидкости и твердые хрупкие вещества, которые за счет эпоксигидроксильных групп вступают во взаимодействие с различными веществами (отвердителями) и образуют твердые нерастворимые соединения, имеющие трехмерную структуру. Отвердителями являются полиэтиленполиамин – ПЭПА, диэтилентриамин – ДЭТА и другие, а также полиамиды, полисульфиды, карбоновые кислоты и их ангидриды. Материалы на основе эпоксидных смол обладают высокой адгезией ко многим полимерам, металлам, бетонам и др. и отличаются значительной атмосферо- и водостойкостью, а также высокой инертностью к агрессивным, химическим соединениям. Они имеют высокие электроизоляционные свойства. Из них готовят различные связующие для производства пластмасс, клеи, эмали, лакокрасочные абразивные, фрикционные материалы, герметики, пенопласты и др.

Хорошая адгезия ко многим материалам, механическая прочность и химическая стойкость эпоксидных смол используют для покрытия внутренних поверхностей больших емкостей для вина, спирта, фруктовых соков, цистерн молочных продуктов, аппаратов хлебопекарного дрожжевого производства, бункеров расфасовочных автоматов, силосов для бесстарного хранения муки. Из них изготавливают детали рыбопе-

рерабатывающих машин, эксплуатируемых в морских условиях.

Эпоксидные полимеры хорошо совмещаются с другими материалами, совмещение их с дегтевыми материалами позволяет получать прочные и экономичные связующие для полимербетонов и мастик. Фуранозпоксидная композиция используется для гидроизоляции железобетонных сооружений, антикоррозионной защиты металлических конструкций. На основе фосфорноорганических эпоксидных полимеров изготавливают негорючие и самозатухающие покрытия.

5.10. Полиамиды

Полиамиды - гетероцепные высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи макромолекулы повторяющиеся амидные группы (-CO-NH-) и имеющие общие формулу: $(-NH-R-CO-NH-R'-CO-)_n$

Полиамидами являются как синтетические, так и природные высокомолекулярные соединения белка. Амидные группы содержат также полимочевины, полиуретаны.

В зависимости от характера углеводородного остатка полиамиды могут быть алифатическими и ароматическими.

Полиамиды получают в результате реакций поликонденсации диаминов и дикарбоновых кислот и их солей и эфиров, из аминокислот и их солей эфиров, а также полимеризацией лактамов аминокислот.

Алифатические полиамиды в зависимости от химической структуры могут быть линейными, разветвленными или сшитыми и свойства их изменяются в широких пределах. Одни полиамиды представляют собой твердые роговидные кристаллические продукты белого цвета, другие аморфные, прозрачные, стеклообразные вещества. Макромолекулы полиамидов за счет амидных групп связаны водородными связями, что обуславливает твердое кристаллическое состояние. Высокой степенью кристалличности обла-

дают регулярные алифатические гомополиамиды (полиамиды – 6,6 и 6,10, полиамиды - 6), а также некоторые полиамиды, содержащие в своем составе чередующиеся алифатические и ароматические звенья.

В гомологических рядах полиамиды, полученные из диаминов и дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода в молекуле, обладают более высокими температурами плавления, чем аналогичные полиамиды с нечетным числом атомов углерода. Полиамиды из ароматических компонентов обладают более высокой температурой плавления. Алифатические полиамиды растворяются лишь в сильно полярных растворителях (минеральные, органические кислоты, замещенные карбоновые кислоты, фенолы, спирты и др.), но не растворяются в воде, углеводородных растворителях, низших спиртах.

Они могут быть подвергнуты реакции гидролиза, аминолиза, ацидолиза и др. при повышенной температуре, а на холоду полиамиды устойчивы. Водород амидной группы в полиамидах может замещаться на другие атомные группировки. Эти превращения существенно влияют на свойства полиамидов. Модифицированные полиамиды приобретают способность растворяться в спиртоводной смеси или устойчивость к действию растворителей и химических реагентов, низкую воспламеняемость. Они могут сохранять свои физико-механические, электрические показатели при высоких температурах - высокую твердость, диэлектрическую проницаемость и устойчивость к ионизирующему облучению.

Наиболее распространенными полиамидами являются полигексаметилендиаминамид, полигексаметиленсебацинамид, поли-ε-капроамид, поли-ω-ундеканамид и смешанные полиамиды. Полиамиды находят применение в разных отраслях промышленности. Благодаря высокой механической прочности, износоустойчивости, сопротивлению многократному изгибу, красивому внешнему виду из них делают дета-

ли машин (шестерни, подшипники, втулки и др.), авиа- и автокорд, канаты, конвейерные ленты, фильтровальные ткани, текстильные изделия, рыболовные сети и др. Так, в пищевой промышленности и других отраслях широко распространены транспортерные ленты, звенья которых изготавливают из легких и коррозионностойких полиамидов. Из полиамидов изготавливают подшипники, смазкой для них служит вода. Использование такой смазки или самосмазывающихся материалов для трущихся деталей позволяет сохранить вкусовые качества и питательную ценность пищевых продуктов.

Полиамиды в основном используют в виде синтетических волокон, обладающих высокой прочностью, устойчивостью к истиранию, гниению, действию бактерий и моли, а также для изготовления пленок. Низкомолекулярные полиамиды (версамиды) служат как отвердители для эпоксидных смол; в виде композиции с эпоксидными смолами из них изготавливают заливочные компаунды, клеи и связующие для стеклопластиков, металлов, кожи, ткани, керамики, бетона, древесины, резины и др.

Полиамидные волокна наибольшее распространение получили как сырье для производства товаров широкого потребления, а также шинного корда и резино-технических изделий. Путем химической модификации полиамидных вещей получают бикомпонентные волокна. Полиамидные волокна имеют наибольшее распространение среди синтетических волокон. Они известны под разными названиями: капрон, нейлон (найлоны –6; -6,6; -7; -4; -11; -12), дедерон и т.д.

Полиамидные пленки отличаются высокими физико-механическими показателями: большой гибкостью, прозрачностью, высокой износостойкостью и хорошей сопротивляемостью к излому. Они устойчивы к действию щело-

чей, органических растворителей и масел, неустойчивы к действию кислот.

Полиамидные пленки, на основе модифицированных полимеров обладают исключительной водостойкостью. Модифицирование для улучшения физико-механических показателей пленок осуществляют армированием тканями из синтетических волокон или изготовлением многослойных пленок, которые отличаются высокой эластичностью и атмосферостойкостью. Полиамидные пленки легко подвергаются металлизации. Так, дублированные алюминиевой фольгой пленки прочны, термостойки и гигиеничны.

Пленки на основе полиамида 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 помещений, парников, теплиц, а также в качестве электроизоляционных материалов. Мешки из полиамидных пленок используют для стерилизации медицинского инструмента, в такой упаковке инструменты можно подвергать химической стерилизации при помощи окиси этилена. Полиамидные мешки совершенно непроницаемы для бактерий, поэтому стерильный инструмент можно хранить в них длительное время.

Полиамидные пленки применяют как тара - упаковочные материалы в пищевой промышленности. Пленки из полиамида – 6, 10 используют для упаковки и хранения растительного, сливочного и топленного масла и других жиров. В качестве оболочек для колбас и сосисок служат пленки из полиамида – 11 и полиамида 12. Пленки из этих полиамидов используют для упаковки замороженного мяса, рыбы и других продуктов. Из полиамидных, а также дублированных полиэтиленом и трехслойных пленок изготавливают мешки для замораживания продуктов, которые можно не удалять при варке и запекания пищевых изделий. Так, в качестве упаковоч-

вочного материала для соленого мяса, предназначенного для длительного хранения (упаковывают на автоматах в вакууме или в атмосфере инертного газа) применяют двухслойные пленки: - полиамид-полиэтилен. Многослойные пленки – полиамид-саран-полиэтилен используют для защиты натурального сыра от проникновения кислорода, бактерий, влаги, а также для длительного хранения. Для обеспечения сохранности запаха копченой рыбы, предохранения от проникновения посторонних запахов и защиты от бактерий упаковывают ее в пленку из полиамида – 12 (рыбу можно разогревать, не снимая упаковки). Хлебобулочные изделия с целью защиты от черствования, образования плесени, а также соблюдения правил гигиены упаковывают в полиэтиленовые, полиамидные и др. пленки. При необходимости сохранения на длительный срок хлебобулочные изделия, замороженное тесто можно упаковывать на специальных автоматах, используя пленки из полиамидов – 12. Хлеб в такой упаковке может сохраняться до 7 месяцев.

Полиуретаны – полимеры, в макромолекулах которых содержатся уретановые группы $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ получают из многоатомных спиртов и диизоцианатов кислот $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$.

По своему строению $[-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^1-\text{O}-]_n$ полиуретаны близки к полиамамидам, но наличие дополнительного атома кислорода придает им повышенную гибкость. Этим можно объяснить понижение температуры плавления у полиуретанов, чем у полиамидов.

В промышленности для получения полиуретанов в качестве сырья применяют: гексаметилендиизоцианат, толуолдиизоцианат и диизоцианаты с другими ароматическими остатками, которые полимеризуются с различными гликолями.

Полиуретаны, как полиамиды растворяются в концентрированных минеральных кислотах и менее гигроскопич-

ны, но более устойчивы к действию воды, окислителей, света и низких температур, чем полиамиды. Полиуретан почти не растворим в широко применяемых растворителях. Они обладают повышенной износоустойчивостью и устойчивостью к многократному изгибу. Полиуретаны используются в производстве волокон, для получения клеев, каучуков, пленок, пенопластов, антикоррозийных покрытий. Полиуретановое волокно применяется для производства щетины, сетей, фильтровального полотна, электроизоляционной и других технических тканей. Под названием “полистали” (Германия) полиуретановые клеи обеспечивают высокую прочность склеивания различных материалов, в том числе и стали, стекла, древесины, текстильных тканей и др. Каучуки на основе полиуретана (уретановые) отличаются устойчивостью к действию атмосферных агентов, ультрафиолетовых лучей и особенно γ -радиации. При умеренных температурах уретановые каучуки физиологически инертны.

Из уретановых каучуков производят как крупногабаритные изделия, так и мелких размеров, из них изготавливают шины, которые отличаются большей проходимостью, чем шины из углеводородных каучуков (6-7 раз больше). Уретановые каучуки используют для изготовления деталей оборудования, устройств для транспортировки, флутационных установок, шлангов, рукавов и др., применяемых в горнодобывающей, нефтедобывающей, текстильной, бумагоделательной промышленности. Тонкими листами покрывают поверхности пропеллеров, лопастей вертолетов для защиты деталей абразивного износа. Приводные ремни из уретановых эластомеров применяют в счетно-решающих устройствах, магнитофонах, пишущих, стиральных машинах и др. уретановые термоэластопласты широко используют в автомобилестроении для изготовления различных деталей – вкладыши – рулевых тяг, эластичные элементы для передней подвески, амортизаторы, уплотнители и др.

Большой интерес представляют производство пенополиуретанов (поролон), служащих для изготовления звуко-теплоизоляционных материалов, мягких изделий, одежды и т.д.

Полиуретаны в виде лаков и эмалей образуют пленки, которые характеризуются значительной твердостью при хорошей эластичности, чрезвычайно высоким сопротивлением царапанию и истиранию. Полиуретановые пленки не изменяются при воздействии разбавленных кислот, щелочей, растворов солей, а также отличаются высокой стойкостью к воде, минеральным маслам, бензину, ароматическим углеводородам, эфирам, кетонам и др.

Покрытия сохраняют устойчивость к атмосферным воздействиям при эксплуатации в широком интервале температур (от -50° до $+130^{\circ}\text{C}$).

Высокие защитные и электроизоляционные свойства полиуретановых покрытий послужили основанием для применения их в ряде отраслей промышленности. Они широко используются для покрытия деревянных изделий (лаки, для полов, мебели, спортивного инвентаря и др.), бетонных сооружений, изделий из пластмасс, линолеума и др. Полиуретановые лаки и эмали часто применяют для защиты химической аппаратуры, хранилищ нефтепродуктов, аппаратуры, оборудования пищевой промышленности. Так, в пищевом производстве для транспортировки зерна используют металлические пленки. Для уменьшения повреждения зерна при трении о поверхность металла рабочую часть шнека защищают полиуретановым покрытием. При этом в результате уменьшения коэффициента трения зерна о поверхность шнека повышается производительность транспортировки на 25% и значительно уменьшается повреждение зерна.

5.11. Природные высокомолекулярные соединения и их производные

Высокомолекулярными соединениями природного происхождения (биополимеры) являются белки, ферменты, нуклеофильные кислоты, полисахариды, лигнин, пектиновые вещества и др.

Белки – высокомолекулярные органические соединения, молекулы которых состоят из остатков аминокислот, соединенных между собой амидной (пептидной) связью – CO-NH- и образуют цепи:



Белки образуются в живых организмах, являясь их важнейшей составной частью, имеют ряд общих признаков и биологических особенностей. Белки можно рассматривать как природные поликонденсационные соединения, полученные из аминокислот. Строго определенную последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи белковой молекулы называют первичной структурой белка. В поддержании специфических структур белка большую роль играют многочисленные водородные связи, возникающие между полярными CO- и NH-группами. Водородные связи могут образоваться в пределах одной полипептидной нити, одной макромолекулы белка (внутримолекулярные связи). Это ведет к возникновению спиралевидной структуры полипептидной цепи, стабилизированной множеством водородных связей, и обеспечивает максимальную устойчивость молекулы белка. Такой способ организации полипептидной связи носит название вторичной структуры белка. Водородные связи в спирали образуются между CO – группами одного аминокислотного остатка и NH-группами другого остатка аминокислоты, расположенного над или под первым (α -спираль). Один виток спирали состоит из 3,6 аминокислотного остатка. Однако α -спираль не единственная конфигурация, которую принимает полипептидная нить.

У некоторых белков (фиброин, волосы, шерсть и др.) водородные связи могут устанавливаться не между витками одной цепи, как в α -спиралях, а между СО- и NH-группами разных нитей белка. Такая зигзагообразная структура полипептидной цепи называется β -конформацией или структурой. В природе преобладают белки с α -спиралью. Взаимодействия между различными участками полипептидной цепи приводят к самосвертыванию цепи в компактную глобулу, что обуславливаются генетически последовательностью связи аминокислотных остатков, и стабилизируют полученную структуру. Такой способ укладки спиральных структур в глобулу называют третичной структурой белка. Для белков более сложного строения характерна четвертичная структура, при которой глобулы полипептидной цепи объединяются в более сложное образование - субъединица (надмолекулярные структуры). В одну субъединицу может входить несколько полипептидных цепей. Белок активен только при наличии четвертичной структуры. Молекулярная масса белков колеблется от 6.000 до 10 млн. В воде белки дают коллоидные растворы. При денатурации происходит потеря натуральных свойств под влиянием физических и химических факторов, но при этом не разрушаются первичная структура белка.

Белки являются биполярным ионом, амфотерны меняют свои заряды в зависимости от кислотности растворов. Функции белков в организме разнообразны. Белки обуславливают структурные, энергетические и функциональные основы процессов жизнедеятельности, с ними связаны характерные черты живых организмов – рост, проявление наследственности, движение и др. все биохимические процессы осуществляются при участии биокатализаторов – ферментов, играющих важную роль в регуляции определенных направленных химических превращений.

Белки-гормоны играют большую роль в регуляции обмена веществ, а белки-антитела - в защитной функции организма, обуславливая явления иммунитета. Из белков образуются опорные, мышечные ткани, ткани мембраны, оболочка клеток и др.

В процессе обмена веществ белки, участвуя во всех жизненно важных процессах, непрерывно расходуются. Поэтому для обеспечения физиологических функций организма человека и животных, их жизнедеятельности необходимо доставлять белок с пищей.

Белок является чрезвычайно важной и обязательной составной частью продуктов питания он не может быть заменен другими пищевыми веществами. Различные пищевые продукты содержат неодинаковые количества белка, его больше всего в мясе, рыбе и сыре, яйцах, орехах, горохе. Источником пищевого белка являются продукты переработки зерна, хлеба, овощи.

В настоящее время основным поставщиком белка являются зерновые, но в качественном отношении белки, содержащиеся в них, значительно уступают белкам животного происхождения. Улучшение зерновых белков, доведение их качества по аминокислотному составу до уровня белков животного происхождения – важная научно практическая задача, которую можно решить при современном уровне знаний как в научном аспекте, так и в практическом. Так, анализ биологической ценности различных растительных белков, показал высокую ценность белков ржи, риса, овса, гречихи. Другим путем, ведущим к этой цели, является селекция и выведение сортов растений с наилучшим аминокислотным составом белков. Выведены сорта пшеницы, кукурузы, богатые лизином, триптофаном. Улучшение качества белка хлебных изделий возможно за счет добавки при их выпечке отходов молочной промышленности.

В настоящее время из отходов нефтяной промышленности производится синтез микробного белка, который используется на корм скоту, что значительно снижает себестоимость производства продуктов животноводства. Для производства аминокислот, в том, числе и незаменимых, широко применяется микробиологический синтез – методы биотехнологии. В легкой и пищевой промышленности широко используются продукты переработки белковых веществ в виде кожевенных материалов, волокон, шерсти, натурального шелка, желатины, клеев и др.

Ферменты, или энзимы представляют собой сложные биологические катализаторы белковой природы, или специфические белки, которые находятся во всех клетках и тканях организмов и играют роль биокатализаторов. Вещества, подвергающиеся разнообразным химическим превращениям под действием ферментов, называют субстратами. Особенностью ферментов являются их чрезвычайно высокая активность и высокая специфичность. Действие каждого фермента строго ограничено, он катализирует только данный тип реакции в одном направлении, обратную реакцию осуществляют другим ферментом. Ферментов очень много, известны более 3000 различных ферментов, часть их изучены. Ферментные препараты нашли широкое применение в различных отраслях промышленности: медицинской пищевой, легкой, химической и в сельском хозяйстве.

Ферменты играют очень важную роль в пищевой промышленности, в одних случаях осуществляя или оказывая содействие в проведении многих технологических процессов, а в других – затрудняя их протекание. Многие процессы превращения исходного сырья в готовые продукты в пищевой промышленности осуществляются с помощью ферментов. Это – виноделие, пивоварение, хлебопечение, сыроделие, производство спирта, кисломолочных продуктов и др.

Ферменты по типу катализируемой реакции делят на шесть классов: оксидоредуктазы, трансферазы, гидролазы, лиазы, изомеразы, синтетазы. Так, наиболее важны в пищевой технологии ферменты:

Оксидоредуктазы (окислительно-восстановительные ферменты). Они катализируют окислительные и восстановительные реакции различных веществ и составляют большую группу ферментов. Так, *липоксигеназа* окисляет кислородом воздуха ненасыщенные жирные кислоты и их эфиры. Её действие является одной из причин пригорания муки и крупы, разрушения каротиноидов при сушке и хранении продуктов растительного происхождения. Ферменты группы оксидоредуктазы активируют процесс спиртового брожения и окисления аминокислоты тирозина в меланины, имеющие темный цвет, чем можно объяснить темный цвет ржаного хлеба и потемнение макарон при сушке.

Гидролазы. Ферменты этой группы играют особенно важную роль в пищеварении и в процессах пищевой технологии. Протеолитические ферменты катализируют гидролиз белков и пептидов. Они участвуют в процессах, происходящих при переработке мяса, в хлебопечении, умягчении мяса и кожи, при получении сыров.

Для полного гидролиза белковой молекулы необходим целый набор ферментов.

Гидролиз полисахаридов происходит под действием карбогидразы.

Липаза способствует гидролизу жиров на свободные кислоты и глицерин. Этот процесс имеет большое значение при хранении зерна и зернопродуктов, масличного и животного сырья.

В настоящее время налажено промышленное производство ферментных препаратов. Применение их в пищевой промышленности способствует усовершенствованию техно-

логии получения новых продуктов питания и дает большой экономический эффект.

Нуклеиновые кислоты представляют собой полимерные вещества, состоящие из гетероциклических соединений, углевода и фосфорной кислоты и входят в состав каждой клетки, каждого вируса. Нуклеиновые кислоты делятся на: дезоксирибонуклеиновую кислоту (ДНК) и рибонуклеиновую кислоту (РНК).

ДНК в высших организмах главным образом сосредоточена в клеточном ядре. Бактерии не имеют отдельного ядра, и ДНК находится в специальной органелле-хромосоме. Роль ДНК в природе – хранение и передача потомству генетической информации, т.е. программирование структуры всех синтезируемых клеткой белков, но ДНК непосредственно в синтезе белков не участвуют. Эту работу выполняют в основном находящиеся в цитоплазме РНК, которая особым образом копируется с ДНК. Отсюда, ДНК есть хранилище генетической информации в клетке, а РНК – инструмент, с помощью которого реализуется информация. ДНК и РНК обязательно входят в состав всех живых организмов. Вирусы содержат только РНК. Источником получения ДНК обычно является вилочковая железа (тимус) телят, так как в ее клетках ядра составляют больше половины объема. Для получения РНК удобнее использовать дрожжи.

Крахмал – природный полимер - полисахарид с общей формулой $[-C_6H_{10}O_5-]_n$ важнейшая часть растений и многих пищевых продуктов. Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов: амилозы, имеющей линейную структуру и амилопектина с разветвленной цепью. Соотношение амилозы и амилопектина в крахмале зависит от вида растения. В среднем крахмал содержит 25% амилозы и 75% амилопектина. В зернах риса содержится до 82% крахмала, кукурузы – 65-82%, пшеницы – 67-75%, клубнях картофеля

– 12-24%, получают крахмал в промышленном масштабе в основном из картофеля, риса, кукурузы. Крахмал – белый аморфный порошок, напоминающий пшеничную муку и нерастворимый в холодной воде, спирте, эфире. В теплой воде крахмал набухает с образованием более или менее однородного – крахмального клейстера. При быстром нагревании молекулы крахмала расщепляются на более мелкие молекулы – декстрины. Под действием ферментов пищеварительного сока при температуре 40°C и минеральных кислот при кипячении крахмал гидролизруется до образования глюкозы по схеме:



Крахмал и его компоненты могут образовать ряд соединений простых, сложных эфиров и др. Нитрокрахмалы являются взрывчатыми веществами. При действии йода амилоза дает интенсивное синее окрашивание, амилопектин – краснофиолетовое. При нагревании до 70°C и выше окраска йод-крахмального комплекса исчезает, а при охлаждении появляется вновь.

Крахмал имеет широкое применение в различных отраслях, в первую очередь в пищевой промышленности для переработки в патоку и глюкозу, для приготовления кулинарных и кондитерских изделий, в производстве колбас; для получения этилового и н-бутилового спиртов, ацетона, молочной, лимонной и глюконовой кислот, глицерина и других важных продуктов в бродильной промышленности. Крахмал находит применение в фармацевтической промышленности и в промышленности микробиологии для производства антибиотиков, витаминов и других препаратов.

Крахмал служит основой для шлихтования тканей и загущения красок в текстильном производстве, а также он используется для производства декстринов и разнообразных промышленных клеев. Из амилозы можно получить прочные

пленки типа целлофановых, амилопектин применяют в качестве клеев в пищевой промышленности.

Целлюлоза – полисахарид, имеющий общую формулу $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ - один из самых распространенных природных полимеров, главная составляющая клеточных стенок высших растений. В волокнах семян хлопка содержится 95-98% целлюлозы, в лубяных волокнах (лен, джут, рами) – 60-85%, в тканях древесины – 40-55%, в зеленых листьях, траве и низших растений – 10-25%.

Целлюлоза, очищенная от примесей представляет собой белое волокнистое вещество фибриллярной капиллярнопористой структуры. Размеры волокон определяют их практическое применение: длинные более 20 мм используют как текстильные волокна, короткие менее 3 мм – для производства бумаги, картона и химической переработки.

Макромолекулы целлюлозы имеют линейные неразветвленные цепи, построенные из большого числа остатков β -глюкозы. Целлюлоза – сравнительно жесткоцепной полимер, что возможно связано с высокой степенью асимметрии из-за циклической структуры элементарного звена, наличия сильнополярных гидроксильных групп и их интенсивного межмолекулярного взаимодействия. Целлюлоза растворима лишь в водных растворах комплексных гидроксидов поливалентных металлов с аммиаком и аминами.

Реакционноспособные гидроксильные группы целлюлозы могут замещаться, образуя различные производные простых, сложных эфиров. Замена водорода гидроксильных групп макромолекулы целлюлозы на остатки кислот или спиртов изменяет физико-механические свойства. Так, метилцеллюлоза растворима в воде, ацетил-, нитроцеллюлоза и бензилцеллюлоза растворяются в органических растворителях. Если введенные радикалы содержат группы основного (аминогруппы) или кислого (остатки кислот) характера,

то такие производные целлюлозы приобретают ионообменные свойства целлюлоиониты.

Фосфор- и азотосодержащие производные целлюлоза резко снижает ее горючесть и повышает огнестойкость. Простые эфиры целлюлозы более стойки к химическому воздействию, чем сложные, и отличаются высокой морозостойкостью и термостабильностью. Нитраты целлюлозы используют в основном для производства пороха, а также для получения целлулоида и быстро высыхающих нитролаков. Нитролаки совместно с другими полимерами и высыхающими маслами применяются для покрытия мебели, металлических предметов, тканей.

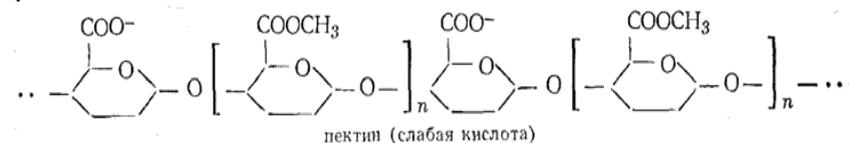
Целлюлоза и ее производные находят широкое применение для производства химических волокон и пленок. Из простых эфиров наибольшее практическое значение имеет этилцеллюлоза, которая трудно воспламеняется, хорошо формуется, изделия из него отличаются высокой прочностью на удар, сохраняя гибкость и упругость до $-40^{\circ}C$.

Водорастворимая метилцеллюлоза используется в качестве загустителя для пищевых продуктов, как эмульгатор и клей. Пленки на основе целлюлозы и ее производных (целлофановые пленки) широко применяются как упаковочный материал. Так, для упаковки охлажденного мяса используют целлофан с наружным лаковым покрытием, что позволяет сохранить цвет, органолептические свойства продукта и защитить его от действия бактерий. Целлофан входит в состав многослойных пленок, применяемых для длительного хранения пищевых продуктов (мясо, сыр, копченая рыба). Целлофановые пленки служат для получения колбасных и сосисочных оболочек, расфасовки плавленого сыра, упаковки некоторых кондитерских изделий.

Лигнин и другие полисахариды.

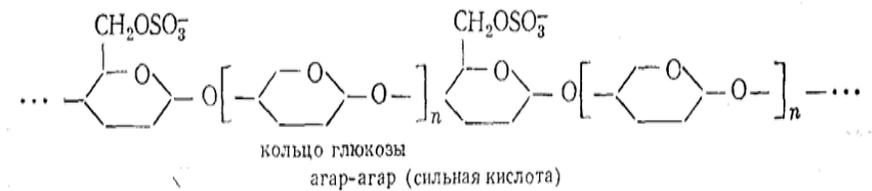
Лигнин - природный полимер, составная часть одревесневших растительных тканей, заполняющая вместе с гемицеллюлозами пустоты между фибриллами целлюлозы и определяет прочность ствола и стеблей растений. Лигнин представляет собой желто-коричневое аморфное вещество. Содержание лигнина в древесине составляет около 30%. Лигнин – нерегулярный полимер с разветвленными макромолекулами, построенными главным образом из остатков замещенных фенолоспиртов. Лигнин пока еще не нашел широкого применения. Отходы гидролизной и бумажной промышленности являются измененными формами лигнина. Из лигнина путем модификации можно получить дубильные вещества, активные угли, дешевые крепители, связующие добавки к цементу, в бетон и др. Из лигнина могут быть получены ценные вещества: ванилин, ванилиновая кислота, пирокатехин и его производные и др.

Пектиновые вещества – высокомолекулярные углеводы растительного происхождения, элементарным звеном, которых является Д-галактуроновая кислота. Пектиновые вещества встречаются в тканях наземных растений и в некоторых водорослях. Пектины получают из кожуры цитрусов, яблок и арбуза, а также из свекловичного жома. Пектиновые вещества применяют в пищевой промышленности для получения зефира, мармелада и джемов, фруктовых соков, мороженого, майонеза и др. В фармацевтической промышленности используют пектиновые вещества как гелеобразователи.



Галактаны – полисахариды, состоящие в основном из остатков галактозы. Галактаны находятся в красных морских водорослях – агар и каррагинан.

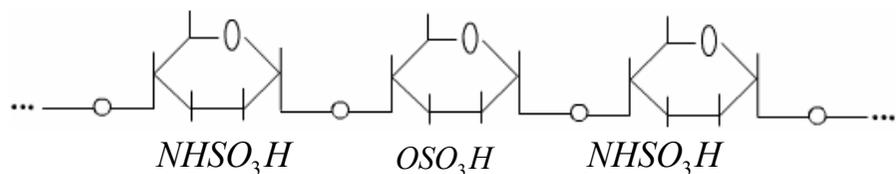
Агар (агар-агар) – смесь полисахаридов морских водорослей.



Агар – бесцветный или слегка окрашенный в желтоватый цвет продукт, получаемый в виде пластин, хлопьев или порошка, не растворяется в воде, но растворяется в горячей воде, образуя плотные гели. Агар применяют в пищевой промышленности в качестве желирующего средства и стабилизатора (кондитерские изделия, мясные и рыбные студни, мороженое) в медицине, микробиологии. Каррагинан биологически активен. Он способствует росту соединительной ткани, проявляет антикоагулянтные свойства. Каррагинан образует гели, взаимодействие его с растворами казеина молока приводит к резкому увеличению вязкости среды. На этом основано применение каррагинана в пищевой промышленности. Галактаны широко распространены в растениях, они найдены в тканях животных и микроорганизмах. Так, животный галактан получен из легких крупного рогатого скота как побочный продукт производства гепарина.

Гепарин – линейный полимер - полисахарид, построенный из производных глюкозы. Природный гепарин представляет собой гликопротеид, и белковая часть легко отщепляется обычными методами выделения. Гепарин находится в печени и других тканях. Важнейшее его биологическое свойство – способность препятствовать свертыванию крови, подавлять деление клеток. Гепарин является антикоагулянтом.





5.12. Строительные полимерные материалы и изделия из них

Цементы представляют собой большую группу неорганических вяжущих материалов гидравлического твердения. Сырьем являются мелкоизмельченные порошки мергеля (смесь карбонатов и кварцевого материала), известняков, глин, отходов (шлаки, пиритные огарки) и др. после обжига в печах до спекания при температуре 1450-1550⁰С и добавки небольшого количества гипса, минеральных добавок. Такой искусственный порошкообразный материал обладает способностью при смешивании с водой образовать пластичное тесто, которое после предварительного затвердения на воздухе может продолжать твердеть и длительно сохранять свою прочность в воде. Основной вид цементов – портландцемент различных разновидностей. Остальные виды цементов имеют специальные назначения.

Бетоны – искусственные строительные материалы, образующиеся в результате твердения смесей, состоящих из цемента (или другого вяжущего материала), мелких и крупных наполнителей и воды. На 1 м³ бетона расходуется 1000-1200 кг крупного наполнителя, 400-500 кг мелкого и 300-400 кг цемента. По характеру наполнителей и структуры (плотная или пористая) бетоны делят на тяжелые (объемная масса более 1800 кг/м³), используемые для промышленных и гражданских сооружений, гидротехнических, дорожном и других видах строительства, и легкие (менее 1800 кг/м³) – как ограждающие конструкции и теплоизоляционный материал.

Асбесты – материалы, представляющие собой группу природных гидросиликатов, способных при механическом воздействии расщепляться на гибкие тонкие (до 0,5 мкм) волокна с длиной выше 18 мм. Асбест обладает огнестойкостью, щелочестойкостью, адсорбционной активностью, низкой тепло-, звуко-, электропроводностью. С цементом, битумом, асфальтом, органическими веществами образуют устойчивые композиции, а также устойчивые водные суспензии. Наиболее широко применяемым видом является хризотил.

Асбоцемент представляет собой строительный материал, состоящий из 85-90 % цемента и –10-15 % хризотиласбеста. Главные виды изделий из асбоцемента – асбошифер, трубы, половые плиты, стеновые детали, вентиляционные короба, электроизоляционные доски и др. Асбоцементные изделия отличаются огнестойкостью, малой теплопроводностью и водопроницаемостью, атмосферостойкостью, высокой механической прочностью.

Полимербетоны (пластбетоны) – строительные материалы, составленные из полимерных соединений и минеральных компонентов (песок, щебень и др.). В качестве полимерных составляющих в полимербетоне используются главным образом терморезистивные полимеры. Таковыми являются эпоксидные, фенолформальдегидные, фурановые, полиэфирные, карбамидные, поливинилацетатные, кумароно-инденовые полимеры. Чаще используются дешевые фуруролацетоновые полимеры, которые отличаются химической стойкостью и термостойкостью. Высокую устойчивость к истиранию имеют бетоны на основе фурановых и эпоксидных полимеров. Эпоксидные полимербетоны отличаются высокой адгезией к большинству сухих строительных материалов.

Полимербетоны, не содержащие цемента, используются для устройства монолитных бесшовных полов, отде-

лочных и защитных покрытий, ремонта и омоноличивания бетонных элементов. Из них изготавливают элементы наружной облицовки гидротехнических сооружений, рассчитанных на особо тяжелые эксплуатационные условия. Уменьшению теплопроводности и объемной массы строительного материала способствуют использование крупнопористого полимербетона с особо легкими заполнителями.

В строительном производстве возрастает интерес к бетонам на основе минеральных вяжущих веществ, обладающих высокой прочностью и коррозионной стойкостью. Такие материалы называют бетонополимерами. Их получают введением в бетонную смесь модифицирующих добавок в виде латексов натурального, бутадиенстирольного, бутадиенакрилнитрильного, полихлоропренового и других каучуков. Также можно использовать водные дисперсии термопластичных полимеров (поливинилацетат, сополимеры винилацетата с винилхлоридом, винилиденхлоридом, дибутилмалеинатом и винилпропионатом. При добавлении жидких терморезактивных полиэфиров или эпоксидных полимеров в цементные бетоны отверждение смеси происходит в процессе гидратации цемента. Также можно вводить в бетоны растворимые в воде фенолформальдегидные, карбамидные полимеры и поливиниловый спирт. Полимерные добавки способствуют армированию и уплотнению бетона, повышая его прочность и адгезию смеси к затвердевшему бетону, а также позволяют изменить реологические свойства и кинетику твердения бетонных смесей. При этом обеспечивается твердение бетонов при низких температурах и предотвращается коррозия железной арматуры.

Полимерцементы – материалы на основе композиционного связующего, представляющего органические полимерные соединения и неорганические вяжущие вещества. В полимерцементе органическим компонентом служат водные дисперсии поливинилацетата, латексы каучуков, водо-

растворимые эпоксидные, полиэфирные, фурановые и карбамидные полимеры, эфиры целлюлозы. Неорганическими вяжущими являются портландцемент, глиноземистый и магнезиальный цемент, жидкое стекло, гипс, известь.

Различают полимерцементные бетоны, строительные растворы и отделочные составы. При получении бетонов и растворов используют грубодисперсные наполнители: для бетонов – песок, щебень, а для растворов – песок. Отделочные составы изготавливают из мелкодисперсных материалов – мел, каменная мука, молотый песок, асбест, тальк. Можно получить цветные отделочные составы с использованием органическим красителем и неорганических пигментов.

Полимерцементы применяют главным образом для отделочных работ, приклеивания керамических плит, выравнивания бетонных поверхностей, заделки различных стыков, для внутренней и внешней отделки зданий, для целей гидро-, маслоизоляции, защиты стальной арматуры и т.п.

Газонаполненные (вспененные) полимеры можно получить из любых полимеров. Наиболее известны на основе полиуретана, полистирола, поливинилхлорида, эпоксидных, феноло- и мочевиноформальдегидных полимеров. Вспененные полимеры обладают легкостью, высокими тепло-, звукоизоляционными свойствами. Их делят на *пенопласты* (материалы с закрытыми, не сообщающимися между собой ячейками) и *поропласты* (материалы с сообщающимися между собой ячейками). Пористая структура создается при помощи газо- или пенообразующих веществ (фреонов, порофоров, CCl_4 , ПВА), которые вводятся в полимеры. Получают их в виде блоков или формованных изделий или деталей. Пенопласты делят на легкие (высоковспененные) с плотностью до 500 кг/м^3 и облегченные (частично вспененные) с плотностью $500\text{-}800 \text{ кг/м}^3$, а также на эластичные, полужесткие и жесткие.

Для введения газовой фазы в полимерные материалы применяются следующие способы:

добавление компонентов, которые, взаимодействуя между собой, выделяют большое количество газообразных продуктов;

введение специальных веществ (порофоров), которые при термическом, каталитическом, световом разложении выделяют газообразные вещества.

действием сжатого газа или легкокипящей жидкости насыщают полимеры, находящиеся в вязкотекучем состоянии.

механическое и пневматическое вспенивание воздухом и другими газами в жидкий полимер.

удаление частиц твердого вещества путем вымывания, выплавления, сублимации и др. из полимерного материала, предварительно введенного в исходный полимер.

Пенопласты обладают лучшими теплоизоляционными свойствами, чем традиционные теплоизолирующие материалы. Величина коэффициента теплопроводности, в большей степени зависит от природы газа, заполняющего ячейки, чем от природы полимера. Лучшие теплоизоляционные, диэлектрические, влаго- и водопоглощения показатели имеют пенопласты, имеющие закрытую структуру ячеек.

Пенопласты широко используются в качестве легкоконструкционного и теплоизоляционного материала для изготовления двух- и многослойных конструкций. Это – несущие и навесные стеновые панели и перегородки, защитная и декоративная облицовка. Для этих целей наиболее пригодны пеноуретаны, пеностирол, пенофенопласты. Как теплоизоляционный материал они применяются для изготовления холодильников, морозильных установок, рефрижераторов, хранилищ и др. пенопласты с закрытыми ячейками из-за низкого водопоглощения используют при изго-

товлении плавучих изделий (буи, бакены, понтоны), спасательных средств (пояса, нагрудники, плоты, легкие лодки и катера). Эластичные пенопласты применяют как амортизационный материал в производстве мягкой мебели, подошвы для обуви, спортивного инвентаря, в виде листов используются для дублирования с тканями, для подкладки для ковров. В качестве прокладок в шлемах, касках, защитных рукавиц при работе с отбойными молотками, в вентиляционных установках эластичные полиуретановые, поливинилхлоридные материалы служат для звукоизоляции и уменьшения вибрации.

Пенопласты с открытыми ячейками нашли применение для глушения шумов, для фильтрации газов и жидкостей и как упаковочные материалы.

Стеклопластики – материалы, получаемые из полимерного связующего и наполнителя стекловолокна – нити и ткани. В качестве связующего чаще используют полиэфирные, эпоксидные, фенолформальдегидные и другие полимеры. Стеклопластики отличаются высокой прочностью, прочность их зависит от природы полимера и массового соотношения компонентов. Наиболее прочным является стеклопластик с содержанием 65-70 % кварцевого или бесщелочного стекловолокна.

В строительном производстве имеет широкое применение стеклопластик СВМ (стекловолокнистый анизотропный материал). Для получения его используют стеклошпон с параллельно расположенными волокнами, такая ориентация волокон в стеклопластике придает ему высокую механическую прочность. С помощью их можно создавать сооружения самой неожиданной и причудливой формы. Из них изготавливают декоративные материалы, крупногабаритные панели, плиты для стен, перекрытий, зонтичных конструкций и

объемных санитарно-технических блоков, гаражи, складские помещения и т.п.

Листы из стеклопластиков (волокнистые, плоские) пропускают до 80 % светового излучения, используют их для кровли, перекрытий и перегородок. Из них формуют балки, уголки, детали и изделия различного профиля.

Материал из стеклопластика имеет самое широкое применение для изготовления различных строительных предметов, санитарно-технического оборудования и для гидроизоляционных работ и занимает одно из ведущих мест среди других традиционных материалов (дерево, камень, сталь и бетон) в строительстве.

Полимерные пленочные материалы занимают важное место в строительном производстве. Получают их из полимерных соединений с добавлением пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов и красителей. В основном они выполняют роль гидроизоляционных, кровельных и антикоррозионных материалов. Наиболее широко применяется полиэтиленовая пленка низкого давления для гидро-, пароизоляционных целей, например, при изоляции фундаментов от грунтовых вод, при этом полиэтилен обладает высокой гнилосойкостью, не разрушается микроорганизмами. Пленки используются для остекления теплиц, временное остекление строящихся зданий, для покрытия строительных листов и сооружаемых объектов в непогоду, а также для защиты строительной площадки от атмосферных воздействий, от пыли при сносе старых построек.

Важное значение приобретают пленки из полипропилена, которые отличаются более качественными характеристиками. Ее используют для гидроизоляции фундаментов подземных объектов, земляных плотин и туннелей. Роль подобных пленочных материалов возрастает в связи с новой эрой – эрой воздушной архитектуры, где главное место за-

нимают безопорные сооружения, несущим элементом конструкции которых является воздух.

Клеи, мастики и герметики.

Многие полимерные композиции используются в строительстве в качестве клеев, мастики герметиков. Склеивание литых, слоистых и волокнистых материалов, элементов различных изделий и конструкций из древесины, металла и бетона проводится с помощью различных клеев на основе поливинилацетата, фенолформальдегидных, эпоксидных, полиуретановых, перхлорвиниловых и других полимеров. Так, для производства древесностружечных (ДСП), древесноволокнистых (ДВП) плит используются фенолальдегидные клеи; для склеивания стекловолокнистых материалов с металлом – фенолкаучуковые клеи; полиуретановыми эпоксидными клеями склеивают различные неорганические материалы друг с другом и металлом. Феноло-, мочевиноформальдегидные клеи широко применяют для склеивания фанерных плит и строительных конструкций из древесины, металлов, пластмасс, стекла, керамики и т.д. приклеивание декоративно-облицовочных материалов проводят перхлорвиниловым клеем и поливинилацетатной дисперсией.

Клеящие мастики готовят из битумных битумно-резиновых, кумароно-каучуковых, коллоксилиновых, казеино-цементных и других композиций. Так, известную клеящую мастику *синтелакс*, используемую для приклеивания полимерных покрытий пола, плит из полистирола, поливинилхлорида, рулонных покрытий, получают из синтетического латекса, наполнителей и загустителей.

Герметизацию стыков крупнопанельных зданий и других строительных объектов проводят с помощью ***герметиков***, которые представляют собой специальные пленки и прокладки, изготовленные из полиизобутилена, полиэтилена

в смеси с парафином и наполнителями, а также битумно-резиновые и бутилкаучуковые композиции.

Герметиками могут быть различные мастики на основе битума, дегтя, асфальта, канифоли, казеина, резины, полиэтилена, латексов, эпоксидных, фенолформальдегидных, кремнийорганических, кумароновых и фурановых полимеров. Трещины по бетону можно покрывать эластичной композицией на основе сульфохлорированного полиэтилена, тиокола и сульфированного каучука.

Для герметизации стыков кровельных панелей и других строительных конструкций используют герметизирующую липкую ленту – *ликален*, изготовленную на основе синтетических каучуков, наполнителей и пластификаторов. Герметизацию стыков между стеклом и металлом и других строительных конструкций проводят с помощью тиоколовых пленок и мастик; а также с использованием самополимеризующего продукта, получаемого в качестве побочных веществ при синтезе каучука и называемого *этинолем* (дивинилацетиленовый лак).

Для герметизации открытых стыков наружных стеновых панелей применяют воздухозащитную ленту – *герволент*, представляющую собой рулонный пленочный гидроизоляционный материал на основе синтетических каучуков, термоэластопластов и наполнителей.

Литература:

1. Полимерные пленочные материалы. Под ред. Гуля В.Е. –М.-Л.: Химия, 1976.
2. Такахаси Г. Пленки из полимеров, - М.-Л.: Химия 1971.
3. Гуль В. Е., Беляцкая О. Н. , Пленочные полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов, М: Пищевая промышленность, 1968.
4. Малкин А. Я., Вольфсон С.А.,Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки, М., 1975.

5. Генель С. В., Кестельман Н. Я., Кестельман В. Н., Полимерные материалы в пищевом машиностроении,, 2 изд., М.,1969.
6. Знаменский Н. Н., Полимерные материалы в молочной промышленности, 2 изд., М., 1967.
7. Шишкина Н.Н., Назаров А.С. Применение полимерных пленок для упаковки мясопродуктов. –М.: 1965.
8. Ткачев Н.И. полимеры в хлебопекарной, кондитерской, макаронной и дрожжевой промышленности. –М.: 1970.
9. Ларионов В.В. Применение пластмасс в рыбной промышленности, М., 1965.
10. Иванюков Д.В., Фридман М.Л. Полипропилен. М. –Л.: Химия, 1974.
11. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки. Коллектив авторов, -М.-Л.: Химия, 1975.
12. Кнузянц И.Л., Фокин А.В. Мир фторуглеродов. М.: Знание, 1968.
13. Догадкин Б.А. Химия эластомеров. –М.-Л.: Химия, 1972.
14. Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. М.-Л.: Химия, 1978.
15. Гуль В.Е., Дьяконова В.П. Физико-химические основы производства полимерных пленок. – М.: Высш. школа. -1978.
16. Лепилкина А.Н., Ноздрин С.И., Сокол М.Г. Пенопластические массы в мясной и молочной промышленности, М., 1968.
17. Поповский В.Г. и др. Применение полимерных материалов в консервной промышленности. –М.: 1971.
18. Кореньков Г.Л. и др. Химическая промышленность за рубежом, в 1 (85), 3, 1970.
19. Аксенова Т.В. Химическая промышленность за рубежом, в 8 (92), 51, 1970.
20. Гуль В.Е. Полимеры сохр. продукты. М.: Знание, 1985.
21. Муровин Я.Г., Толмачев М.Н. Применение полимерных и комбинированных материалов для упаковки пищевых продуктов. М.: Агропромиздат, 1985.
22. Нечаев А.П., Скурихин И.М. Все о пище с точки зрения химика. М.: Высшая школа, 1991.
23. Толстогузов В.Б. Искусственные продукты питания: Новый путь получения пищи и его перспективы. Научные основы производства. М.: наука, 1978.
24. Слонимский Г.Л., Толстогузов В.Б. – В кн.: Успехи и физики полимеров. – М.-Л.: Химия, 1970.

25. Смирнова О.В., Ерофеева С.Б. Поликарбонаты. – М.-Л.: Химия, 1975.
26. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. Изд-во АН СССР, 1960.
27. Дебский В. Полиметилметакрилат. –М.-Л.: Химия, 1972.
28. Бахман А., Мюллер К. Фенопласты. –М.-Л.: Химия, 1978.
29. Виршна Э., Бжезинский . Аминопласты. –М.: Мир, 1973.
30. Соболевский М.В. и др. Свойства и область применения кремнийорганических продуктов. –М.-Л.: Химия, 1975.
31. Петрова А.П. Термостойкие клеи. –М.-Л.: Химия, 1977.
32. Моделирование производственных процессов мясной и молочной промышленности. Под ред. Ивашкина Ю.А.- М.:Агрпромиздат.-1987.
33. Личко Н.М. Технология переработки продуктов растениеводства.-М.:КолосС, 2000.
34. Переработка продукции растительного и животного происхождения. Под ред. А.В.Богомолова, Д.В.Перцового.-СПб ГИОРД, 2001.
35. Бакулева В.И. Рациональное использование вторичных ресурсов сырья на предприятиях мясной промышленности в России и за рубежом. -М.: АгроНИИТЭИИММП, 1991.
36. Дудкин М.С., ШелкуновЛ.Ф. Новые продукты питания.- М.:МАНК «Наука», 1998.
37. Антипова Л.В. и др. Рациональное использование вторичного сырья животного происхождения. Агрпромиздат, 1999.

V. САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Комплекс показателей, которые могут вызвать потенциальную опасность полимерных изделий для здоровья человека и их соответствие гигиеническим требованиям, предъявляемым к материалам конкретного назначения, определяет санитарно-гигиеническую характеристику.

Независимо от области применения полимерных материалов, они должны удовлетворять общему требованию – не выделять в окружающую среду вредных веществ в количествах, вызывающих неблагоприятные действия на организм человека

V.1. Основные методы исследования

Соответствие полимерных материалов санитарно-гигиеническим требованиям испытывают путем проведения:

- санитарно-химического исследования по идентификации и определению концентрации веществ, мигрирующих из материала в контактирующие с ним среды;
- токсикологического исследования по выявлению возможного токсического действия материала и содержащихся в нем химических веществ на организм.
- Помимо этого в зависимости от сферы применения и условий эксплуатации полимеров важное значение в их санитарно-гигиенической характеристике имеют такие показатели как *органолептические* (запах, привкус), *физиолого-гигиенические* (температура кожи при контакте с материалом), *физико-гигиенические* (теплопроводность, водо- и паропроницаемость материала, его электризуемость), *микробиологические* (влияние полимера на развитие микрофлоры).

Специфика применения полимерных материалов в пищевой промышленности и общественном питании заключается в том, что они чаще всего находятся в соприкосновении с пищевыми продуктами и сырьем.

Полимерные материалы в своем составе содержат различные компоненты: отвердители, пластификаторы, наполнители, красители, порообразователи и др. В результате контакта с поверхностью полимерного материала пищевые продукты могут быть загрязнены вредными веществами, которые неблагоприятно воздействуют на организм. При этом происходит взаимодействие между полимерным материалом и пищевой средой, в результате чего из материала мигрируют содержащиеся в нем низкомолекулярные компоненты: мономеры, растворители, катализаторы, стабилизаторы и др.

Так же в миграции могут участвовать продукты деструкции, гидролиза и др., которые образуются при переработке полимера в изделие, при эксплуатации его в условиях действия механической нагрузки, различной температуры, радиации и др. Нередко присутствующие в пищевой среде продукты – жиры, спирты, кислоты при контакте с поверхностью полимера могут вызывать реакции, которые приводят к образованию низкомолекулярных мигрирующих веществ.

Таким образом, миграция - сложный многофакторный физико-химический процесс с продолжительностью от нескольких часов до многих месяцев, иногда и лет.

Процесс миграции представляет собой взаимно встречные проникновения диффундирующих веществ в материале, скорость которых зависит от степени сродства мигрирующего соединения и полимера, от степени кристалличности последнего.

Кроме того, продукты питания могут сорбировать вещества, которые выделяются в окружающую среду из полимерных облицовок тары, аппаратов, оборудования пищевой промышленности.

Важным и обязательным этапом в санитарно-гигиенической характеристике полимеров, применяемых в пищевом производстве, являются органолептические исследования образцов материалов, модельных растворов и пищевых продуктов. В полученных вытяжках определяют изменение цвета, появление мутности или осадка, вкуса или привкуса и постороннего запаха. Оценка запаха проводится по пятибалльной шкале, интенсивность выше одного балла не допускается. Вкус выражают словами: слабый, ясно выраженный, сильный. Привкус – посторонний, горьковатый, щиплющий, свойственный нефтепродуктам и др. Материалы не должны изменять органолептические свойства продукта. Данные органолептических исследований служат одним из важных, а в ряде случаев определяющих гигиенических показателей пригодности материалов для пищевой промышленности. Отклонение от органолептических свойств, принятых стандартом, является основанием для запрета применения материала, контактирующего с пищевой продукцией.

Неблагоприятное воздействие строительных полимерных материалов на организм человека связано в основном с выделением вредных веществ в окружающую среду, накоплением на их поверхности статического электричества, бактериостатическим действием на микрофлору помещения. Немаловажное значение имеют физико-гигиенические показатели материалов, такие как водопоглощение, объемная масса, пористость, воздухопроницаемость, теплоусвоение, теплоемкость.

Для строительных материалов при оценке органолептических показателей, наибольшее внимание уделяют их запаху, так как посторонний запах в помещении отрицательно влияет на состояние организма, может вызвать ощущение дискомфорта в виде головных болей, тошноты, приступов бронхиальной астмы и другие нарушения дыхания,

осложнения отдельных заболеваний. Запах материалов оценивают в лабораторных (специальные камеры-генераторы) и эксплуатационных условиях. Для оценки используют 6-балльную шкалу. В жилых помещениях, детских и лечебных учреждениях интенсивность запаха не должна превышать 2 баллов.

Проведение *санитарно-химического исследования* вызывает большие затруднения, обусловленные природой полимерных материалов, сложностью состава пищевых продуктов и их неустойчивостью при хранении (прогоркание, скисание, брожение).

Санитарно-химические исследования проводят в условиях, максимально приближенных к эксплуатационным. Значения концентрации токсичных соединений, полученных в санитарно-химических исследованиях, сравнивают с их предельно-допустимой концентрацией (ПДК), установленной в специальных токсикологических экспериментах и окончательное решение о возможности использования полимерного материала, в конкретных условиях эксплуатации принимая только после токсикологических исследований.

В качестве модельных сред для санитарно-химических экспериментов в пищевой промышленности используются жидкости, имитирующие пищевые среды. В разных странах рекомендованы различные среды, имитирующие одни и те же пищевые продукты. Так, для полимеров, пригодных к контакту с жиросодержащими продуктами в России применяют подсолнечное масло, в Великобритании – оливковое масло с 2% олеиновой кислоты, в Германии – диэтиловый эфир, в США, Италии, Франции – гептан, гексан.

Модельные растворы не имеют специфических запахов и вкусов, свойственных натуральным продуктам, которые могут перекрывать посторонние вкусы и запахи. Модельная среда готовится в зависимости от вида продукта по установленной методике. Режим температуры заливки, выдержки

полимерного материала в модельном растворе зависит от реальных условий контакта материалом с продуктом питания, время выдержки обычно не превышает 10 суток, а для материалов, контактирующих с консервами – 10, 30, 60 суток и более. Соотношение площади материала и объема модельной среды удобнее брать 1:1.

Санитарно-химические исследования включают:

- определение суммарного количества веществ;
- анализ отдельных компонентов материала.

Показателями суммарного количества мигрирующих веществ являются окисляемость, бромное число, сухой остаток, изменение рН водных вытяжек, определение спектра исследуемых соединений. Высокие показатели окисляемости, бромного числа показывают наличие органических соединений. Окончательное заключение о возможности использования материала для контакта с пищевыми продуктами может быть сделано после анализа отдельных компонентов и их количественной оценки согласно установленным нормам.

Санитарно-химическое исследование для строительных материалов имеет решающее значение в их санитарно-гигиенической характеристике, так как концентрация токсичных веществ в воздухе помещения определяет возможность пребывания в нем человека. Для оценки воздуха в помещениях используют ПДК, установленную для веществ, содержащихся в атмосферном воздухе. Такую оценку нельзя считать оптимальной, поскольку воздух в закрытых помещениях существенно отличается от атмосферного (ограниченный объем, поглощение химических веществ строительными материалами и последующее их выделение и др.). Целесообразно гигиеническое нормирование ингредиентов строительных полимерных материалов путем установления допустимых уровней миграции вредных веществ на стадии выхода их с предприятия-изготовителя, так как это позво-

лит осуществить предупредительный надзор свойства выпускаемого материала. В начальный период после изготовления материала вредные вещества выделяются наиболее интенсивно. Зная концентрацию этих веществ на выходе материала с производства, можно определить их содержание в воздухе к моменту заселения здания.

Токсикологические исследования пищевых полимерных материалов проводят преимущественно путем введения исследуемых веществ животным через рот (энтерально). Проводимые хронические эксперименты на животных отличаются большой продолжительностью. Так, при оценке изделий, предназначенных для хранения продуктов, которые входят в рацион человека круглый год продолжительность составляет 12 месяцев. Испытуемый полимерный материал, вытяжки из него вводят животным, а также продукты питания, которые находились в длительном контакте с материалом. Токсикологические исследования показывают, что наибольшую опасность для здоровья представляют пластификаторы, которые легко экстрагируются жирами. Поэтому для полимеров, используемых в пищевой промышленности, применяют лишь немногие пластификаторы, как глицерин, некоторые фталаты, себацинаты, цитраты и адипинаты. Из стабилизаторов, изученных в биологических экспериментах, гигиеническим требованиям удовлетворяют отдельные производные фенолов, некоторые соли стеариновой кислоты и эпоксидированные растительные масла. При гигиенической оценке пригодности материалов для контакта с пищевыми продуктами должны быть учтены следующие факторы:

- отсутствия изменений органолептических свойств продукта – внешнего вида, прочности, консистенции, запаха, цвета, вкуса;
- отсутствие миграции в пищевую среду чужеродных веществ из материала в количествах, превышающих гигиенический норматив.

- отсутствие химических реакций или других взаимодействий между пищевым продуктом и материалом.

- отсутствие стимулирующего действия самого материала и его компонентов на развитие микрофлоры.

При использовании полимерных материалов в качестве тары и упаковки решаются такие задачи как:

- обеспечение возможности расфасовки и транспортировки продуктов;

- сохранение питательной ценности продукта;

- защита от воздействия окружающей среды, болезнетворных и вредных микроорганизмов;

- увеличение срока годности продукта и т.д. Полимерные материалы применяются для упаковки пищевых продуктов в зависимости от их химической природы и физической структуры. Полиэтилен, полипропилен используются для упаковки водосодержащих продуктов и ограниченно жиросодержащих. Полиамиды предназначены для жиростойкости продуктов и непригодны для контакта с водой. Эти примеры показывают об избирательности использования полимеров, необходимости их модификации в зависимости от назначения и условий эксплуатации. После выдачи соответствующего заключения на упаковочные изделия пищевого назначения проставляется маркировка: «для пищевых продуктов», «для сухих пищевых продуктов», «для холодной воды» и т.д.

Токсикологические исследования материалов, применяемых в строительном производстве, проводят путем выявления хронического воздействия на организм факторов малой интенсивности, комбинированного действия различных химических веществ, обращая внимание на кумулятивные свойства полимерных материалов. Важное значение имеет изучение вредного действия полимерных материалов на людей различного возраста. Также обязательной является оценка аллергических свойств материалов и отдаленных по-

следствий их влияния на организм. Хронические опыты осуществляют в затравочных камерах – генераторах круглосуточно. Продолжительность эксперимента с не менее двух видов животных (мыши и крысы) составляет не менее 3 месяцев (чаще 6-9 месяцев).

Немаловажной санитарно-гигиенической характеристикой строительных материалов является оценка их физико-физиолого-гигиенических показателей. Так, покрытия полов определяют тепловой комфорт помещения, главным интегральным показателем которого является *коэффициент теплоусвоения*. В отличие от деревянных полов полимерные покрытия имеют худшие теплозащитные свойства, вызывая учащение простудных заболеваний. Для зданий различного назначения установлены оптимальные коэффициенты теплоусвоения полимерных покрытий полов. Жилые и общественные помещения имеют величину коэффициента теплоусвоения не более $10 \text{ ккал}/(\text{м} \cdot 0,5 \text{ ч} \cdot \text{C}^0)$, промышленные предприятия и общественные здания (кратковременное пребывание человека) – $12 \text{ ккал}/(\text{м} \cdot 0,5 \text{ ч} \cdot \text{C}^0)$. Для оценки теплозащитных свойств учитывают такие физиолого-гигиенические характеристики, как субъективные показатели теплоощущения испытуемых (по 5-балльной шкале) и температуры кожи после физиологического эксперимента.

Оценка пригодности строительных материалов (покрытия полов) определяют нормой, показывающей накопление на их поверхности статического электричества. При напряженности более $15 \text{ кВ}/\text{м}$ ($150 \text{ В}/\text{см}$) отмечаются сдвиги в активности ферментов, некоторые изменения белков плазмы. Организм человека реагирует на знак заряда: отрицательный действует благоприятно (кожа приобретает заряд, противоположный знаку заряда материала), а положительный – не благоприятствует. Оценку электризуемости образцов материала проводят в специальной камере при комнатной температуре и относительной влажности воздуха 30-35 %. Время

стекания заряда до остаточного потенциала 0,2 кВ, соответствующего пороговой величине восприятия зарядов статического электричества организмом человека, должно быть не более 60 сек.

Строительные материалы должны пройти испытание на микробиологические исследования, т.е. оценивают их воздействие на микрофлору помещения. Противомикробными свойствами обладают материалы на основе поливинилхлорида, полимербетона и др. Некоторые полимерные материалы способствуют размножению и развитию микроорганизмов. Микробиологические исследования проводят путем бактериологического анализа воздуха помещений, смывов или отпечатков с поверхности изделий.

Также учитываются показатели общей микробной обсемененности, загрязненность кишечной палочкой. При использовании материалов в строительстве лечебных учреждений еще определяют выживаемость патогенной микрофлоры.

Санитарно-гигиенические требования к материалам медицинского назначения особенно высоки, так как они непосредственно контактируют с организмом больного человека на основании результатов санитарно-химических и токсикологических исследований полимеров медицинского назначения введены ограничения на применение отдельных материалов и ингредиентов.

Гигиенические требования разрабатываются и утверждаются органами Госсанэпиднадзора в результате токсикологических и других специальных исследований.

Список веществ, вводимых в рецептуру полимерного или другого материала, определяется службой Госсанэпиднадзора. Добавки эти подразделяются на допустимые и недопустимые в зависимости от биологической активности, степени миграции из полимерных материалов, опасности вредного влияния на организм. Они регламентируются ги-

гиеническими нормативами: ДКМ – допустимое количество миграции, ДМ – максимальная допустимая суточная вода.

V.2. Характеристика некоторых полимерных материалов и их производных

Контакт человека с некоторыми полимерами могут вызвать отдельное негативное действие в виде аллергических дерматитов или в пищевой промышленности и общественном питании применяемый ряд полимерных материалов, химические вещества, которых могут мигрировать в пищевой продукт. Ниже приведены санитарно-гигиенические характеристики полимеров.

Полиэтилены высокого, среднего и низкого давления характеризуются высокой химической стойкостью к агрессивным средам, инертностью к воде, влагонепроницаемостью, высокой морозостойкостью. Недостатком полиэтилена для пищевой промышленности являются низкая масло- и жиростойкость, а также высокая газопроницаемость, появление запаха при контакте с продуктами, а также подверженность его к старению под действием света, кислорода воздуха. Появление запаха, по-видимому, связано с образованием низкомолекулярных продуктов окисления при высокотемпературной переработке полимера, что можно предотвратить добавлением антиоксидантов. Мономер и полимер нетоксичны. При скармливании животных порошкообразным полиэтиленом или спаивании их вытяжками из полимера, у них не обнаружены признаки патологии. Санитарно-химические исследования показали наличие миграции из материала небольших количеств окисляющихся и бромлирующихся соединений, а вытяжках из материала обнаружены незначительные количества Al, Ti, Cl, спиртов применяемых при удалении катализаторов.

Полипропилен – более жесткий полимер, превосходит полиэтилен по теплостойкостью, стойкости к воздействию внешних факторов. Его мономер не обладает токсичностью. Результаты эксперимента на животных показали, что введение полимера, вытяжек из него не вызывает токсическое действие. Полимеры пропилена имеют ограниченное применение в пищевой промышленности из-за появления специфического привкуса и запаха при контакте с пищевыми продуктами. Лишен этих недостатков полипропилен марки «пропатен» и используется в водоснабжении, в качестве тары под стерилизованные продукты, деталей для кухонной и посудомоечной машин, молочного сепаратора и др.

Полиизобутилен. Органолептические и физико-химические свойства воды при контакте с полимерами не изменяются. Поли изобутилен не реагирует с хлором и не способствует развитию микроорганизмов и водорослей. Водные вытяжки полимера безвредны для животных.

Полистирол. Мономер полимера – стирол отличается токсичностью. Опасность полимера связана с образованием мономера в результате деструкции полистирола при переработке, его старении. Для полистирола, применяемого в пищевой промышленности и в водоснабжении, ПДК стирола в модельных средах составляет 0,05 мг/л или ДКМ установлены 0,01 мг/л.

Сополимеры стирола менее токсичны, чем гомополимер. Так, трехкомпонентные сополимеры марки СНП применяются в качестве упаковочной тары для сыров, молочных и мясных продуктов, а также для изготовления деталей холодильников, терок, лотков, электромиксеров, посуды и др.

Резины на основе каучука получают с использованием различных добавок. Они требуют тщательного токсикологического исследования из-за высокого уровня миграции

из них разнообразных ингредиентов, а также продуктов, которые образуются в результате вулканизации. Из мигрирующих веществ важное токсикологическое значение имеют ускорители вулканизации. Резины используют в качестве прокладок, уплотнителей и манжет в аппаратах и машинах, а также в виде пленок упаковки замороженных и гигроскопических продуктов, фруктов, мясных и кулинарных продуктов. Пленка *эскаплен* применяют для упаковки бескоркового сыра, продукции неправильной формы, используя термоусадочные свойства полимера ДКМ различных добавок, состоящих из самых разных веществ, составляют от 0,03-0,5 мг/л.

Кремнийорганические каучуки химически стабильны, физиологически инертны, имеют биологическую совместимость с тканями организма, поэтому они находят широкое применение в качестве деталей, трубок и др. в эндопротезировании в медицине, а также как «пищевая» резина для прокладок, уплотнителей аппаратов, оборудования в пищевом производстве. Но исходные мономеры, из которых получают эти полимеры, обладают высокой токсичностью. АБС – пластики – сополимеры акрилонитрила с бутадиеном и стиролом имеют высокую влагостойкость и стойкость к действию растворителей, масел, кислот, щелочей, большую твердость и прочность и используют как конструкционный материал в пищевом производстве ДКМ акрилонитрила составляют 0,02 мг/л.

Поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида. Полимеры химически стойки, отличаются большой прочностью, поэтому они применяются широко в пищевом производстве как оборудования, трубопроводы, пленки для изготовления тары, упаковочных материалов для продуктов питания. Токсичность данных видов полимерного материала может быть связана с миграцией из поливинилхлорида химических веществ пластификаторов, стабилизаторов, кото-

рые нередко увлекают за собой остаточный мономер. Допустимый уровень этих соединений регламентируется нормативными документами. К токсичным соединениям относят следующие вещества и ДКМ составляют: а) винилхлорид – 0,01 мг/л; б) пластификаторы: диалкилфталаты, фталаты линейных спиртов C_7H_{10} – 2,0 мг/л; в) стабилизаторы (оловоорганические): ди-, триоктилпроизводные олова – 0,1 мг/л; диоктилгликолят, тиоксиэтилен, диоктилово – 0,05 мг/л.

Фторопласты практически нетоксичны, устойчивы к действию высокоагрессивных модельных сред. Они отличаются высокой термостойкостью, морозостойкостью, механической прочностью, низким коэффициентом трения, поэтому применяются в медицине в качестве материалов внутреннего протезирования, в пищевой промышленности как покрытия для аппаратов, для оборудовании (кастрюль, сковородок), а также для изготовления подшипников и др. ДКМ фтор-иона и фтороорганические соединения (суммарно) – 0,5 мг/л; свинца 0,01 мг/л.

Полимерные материалы на основе эпоксидных смол по своим свойствам обладают стойкостью к действию моющих и дезинфицирующих веществ, к обработке паром, благодаря им они имеют применение в консервной промышленности для изготовления лаков, клеев, белкоустойчивых эмалей, а также для изготовления покрытий металлических емкостей под пиво, соки и вина. Гигиеническое значение имеют содержащиеся в эпоксидных смолах мономеры, отвердители, разбавители и другие добавки. Известны данные, говорящие о том, что эти соединения могут обладать сенсibiliзирующим, радиомиметическим (усиливающими действие радиации) и канцерогенными свойствами. Наряду с этим отмечено, что при введении в желудок животных растворов эпоксидных смол в ацетоне проявляется небольшая токсичность, которая уменьшается с увеличени-

ем молекулярной массы смолы. ДКМ составляют для хлор- и дихлоргидрин – 0,25 мг/л (для полимеров), эпихлоргидрин, хлор- и дихлоргидрин – 0,1 мг/л; эпихлоргидрин – 0,01 (из лакированных банок и крышек); полиэтиленполиамин (отвердитель смол), дефиниллопропан – 0,01 мг/л; метафенилдиамин, фенол – 0,05 мг/л; формальдегид – 0,1 мг/л; цинк, свинец – не допускается.

Полимерные материалы на основе фенопластов и аминопластов

Фенопласты представляют собой пластмассы на основе фенолформальдегидных смол. К этой группе относят полиэферы в виде пенопластов, сложных полимеров – полиэтилентерефталаты и поликарбонаты. Аминопласты составляют полимеры на основе мочевино-, меламинаформальдегидных смол. Эти материалы опасны в гигиеническом отношении из-за миграции при контакте в среду токсичных веществ: формальдегида, фенола (крезола), гексаметилентетрамина и др., особенно при нагревании. Некоторые из них, попадая в жидкости организма, могут вызывать денатурацию белков. Водные вытяжки смол приобретают специфический запах, привкус. Поэтому применение таких полимерных материалов в длительном контакте с пищевыми продуктами нежелательно.

Некоторые виды фенопластов используются для изготовления пресспорошков, прессматериалов, клеев, лаков, деталей декоративного назначения. Из полимера формальдегида изготавливают втулки, вкладыши подшипников, шестерен. *Пентопласт* – не токсичный материал применяют как конструкционный материал при изготовлении деталей точных размеров и защитных покрытий для аппаратуры, емкостей, трубопроводов холодного и горячего водоснабжения. Металит – декоративный слоистый пластик из аминопластов применяют для облицовки столов стен на предприятиях общественного питания и торговли. ДКМ присутствующих в

полимерных материалах веществ составляют фенола – 0,05 мг/л; формальдегида – 0,1 мг/л.

Полиакрилаты и сополимеры. Акриловые полимеры отличаются чрезвычайно высокой стойкостью к агрессивным средам – кислотам, щелочам, растительным и животным жирам. Они используются как безосколочное органическое стекло, как конструкционный материал. Токсичность этих полимеров связана содержанием остаточных мономеров. При поступлении в организм сами полимеры не проявляют токсичность, поэтому находят применение в стоматологии, глазном протезировании, а для эндопротезирования используют сополимер с винилпирролидоном.

В пищевой промышленности применяют для изготовления деталей аппаратов, оборудования в различных отраслях: к доильным аппаратам, как емкости в кондитерской и хлебопекарной производстве для ржаного теста, жидких дрожжей, инвертного спирта, фруктово-ягодный под варки, сульфитированного яблочного пюре. ДКМ метилметокрилата составляет 0,25 мг/л, стирола, отдельно или в присутствии метилметокрилата или акрилнитрила – 0,01 мг/л.

Полиэтилентерефталат и материалы на его основе при гигиеническом исследовании не обнаруживают выраженного токсического действия на организм. Полимерные материалы отличаются теплостойкостью механической прочностью, влагостойкостью к плесени и др. пленки полимера и другие его изделия используются в пищевой промышленности для фильтрации молока, отделения сыворотки в производстве творога, а также для упаковки и стерилизации блюд (разогревание можно производить в самой пленке). ДКМ спиртов (при неудовлетворительных органолептических показателях) составляют: метиловый – 0,2 мг/л, изопропиловый, пропиловый – 0,1 мг/л, изобутиловый, бутиловый – 0,5 мг/л; растворителей (бензин, гексан, гептан, ацетон, этилацетат, формальдегид) – 0,1 мг/л.

Поликарбонаты устойчивы к действию микроорганизмов, плесени, стойки к атмосферным воздействиям. Они имеют механическую прочность, обладают большой инертностью ко всем видам продуктов питания, к водным растворам моющих, дезинфицирующих средств, красителей, пигментов и др. применяют поликарбонаты как конструкционный материал в машиностроении, в производстве посуды, клеев. ДКМ дифенилолпропана (диана) составляют 0,01 мг/л.

Полиамиды имеют высокую механическую прочность, не растворяются в органических неполярных растворителях, но легко набухают в сильнополярных веществах (фенолы, крезолы, концентрированная серная, муравьиная кислоты). Они обладают стойкостью к маслам, жирам, щелочам, к действию микроорганизмов даже в условиях тропического климата. Под действием отбеливающих веществ, особенно содержащих хлор, полимеры подвергаются деструкции. Полиамидные материалы находят применение для изготовления деталей машин, механизмов, прокладочных изделий, а также в виде клеев, лаков и упаковочных пленок в пищевой промышленности. Так, из капрона изготавливают детали кремосбивалок и других пищевых аппаратов, машин, контактирующих с маслом, мясом и другими продуктами. Полиамид – 7 используют для фильтрования молока, изготовления ножей маслообразователя при выработке сливочного масла; полиамид П-610 – для деталей доильных аппаратов; пленка ПК-4 для упаковки жиров и масел; пленка П-11, П-12, П-610 – для упаковки и стерилизации различных продуктов питания. ДКМ гексаметилендиамина составляют 0,01 мг/л, ε -капролактама (в полиамиде - 6) – 0,5 мг/л.

Полиуретаны, как полиамиды, обладают высокой механической прочностью, но отличаются более повышенной гибкостью, могут растворяться в концентрированных минеральных кислотах, более устойчивы к действию воды, окислителей, света, не растворяются в широко применяемых

растворителях. Они используются в основном для получения клеев, каучуков, пленок, волокон, пенопластов, антикоррозионных покрытий. Полиуретановые полимеры обладают токсичностью за счет присутствия в них диизоцианатов, специфичность воздействия которых на организм зависит от их химического строения. Алифатические диизоцианаты могут оказывать раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки дыхательных путей и глаз, а ароматические – могут вызвать аллергические проявления. Полиуретановые каучуки при умеренных температурах физиологически инертны. ДКМ хлор – и дихлоргидрина составляют 0,15 мг/л.

Материалы на основе целлюлозы

Целлюлоза в виде пленок используется в пищевой промышленности: целлофан, целлулоид целлон, как изделия из бумаг и картона. Соответствующими документами оформляются гигиенические требования. Используются пленки целлюлозы для изготовления оболочек колбасных, сосисочных изделий, для упаковки кондитерских, макаронных и других продуктов.

Картонные упаковки фирмы PKL (Германия) позволяют производить асептическую расфасовку жидких пищевых продуктов – соки, молоко, супы и др. такая упаковка обеспечивает сохранность витаминов, других питательных веществ, защищает продукт от воздействия света и механического повреждения. Во многих странах мира широко используются пакеты ТетраБрик Асептик для упаковки напитков, жидких и пастообразных продуктов, обеспечивая сохранность продукта без использования кон сервантов. Производят такие пакеты концерн Лаваль (Швеция), подольское предприятие ТетраПак в России.

Широкое распространение получают комбинированные материалы – сочетание полимерных пленок, картона,

бумаги, фольги. Многослойные пленки типа целлофан – полиэтилен, лавсан-полиэтилен.

Полиэтиленовый воск с парафином дает возможность получить прочное покрытие бумаги и картона. Такой воск марки Е-114 используется для покрытия бумажной и картонной тары для молока, мороженого, сливочного масла, маргарина и других продуктов, а также покрытия стаканчиков однородного использования. Бумага, покрытая полиэтиленовой пленкой, удобна для упаковки молока, сливок, других жидких и пастообразных продуктов, меда мороженого и др.

Алюминиевая фольга с лаковым покрытием на основе поливинилхлорида используется для упаковки плавленого сыра, животных жиров и других жиросодержащих продуктов, а фольга в комбинации с бумагой обладает большой механической прочностью и низкой проницаемостью запаха и находит применение для упаковки чая, кофе и др. ароматических продуктов. Новый отечественный упаковочный материал создан на основе алюминиевой фольги, склеенной с полипропиленом (ламистер), аналогичных немецкому материалу штераль. Он используется для кулинарной продукции, изготовления банок для консервов.

У.3. Экологические вопросы по утилизации полимерных упаковок

Выбросы использованных упаковочных материалов ежегодно засоряют окружающую среду и оказывают негативное влияние на здоровье человека. Для решения вопроса проводятся организационно-техническая, научная работа по утилизации упаковочного материала. Для экологической характеристики упаковочных материалов принимают единицы загрязнения среды УВР, которые учитывают возможность и легкость утилизации, ее стоимость, другие показатели, рассчитываемые по специальной методике. Принято, не рекомендовать упаковку, если УВР превышает 100. Экологиче-

ские вопросы по полимерной упаковке можно решить следующими путями:

1. **Применение многообразной тары.** При увеличении количества оборотов тары уменьшается экологическая нагрузка и делает тару экономной. Вместо одноразовых упаковок типа ТетраПак и др. использовать многооборотную тару, например, высокопрочные бутылки из полиэтилентерефталата. Разрабатываются специальные системы возврата бутылок.

2. **Сжигание использованной полимерной упаковки.** Отходы упаковочной тары используются в качестве топлива ТЭЦ, и бытовых нужд. По теплотворной способности 2 т отходов упаковок эквивалентны 1 т нефти, но этот способ утилизации имеет недостаток – выделение при сжигании газообразного хлористого водорода в больших количествах, надо решать проблему его нейтрализации и других вредных компонентов.

3. **Утилизация отходов полимерной тары.** Бывшие в употреблении упаковки перерабатываются во вторичное сырье для получения новой тары, упаковки или для изготовления новых изделий. Для этого применяются различные технологии: а) отходы подвергаются высокотемпературной обработке (пиролиз), в результате которой образуются исходные материалы полимеров или отдельные виды газообразного и жидкого топлива; б) использование отходов в качестве наполнителей, добавок для строительных материалов; в) применение отдельных видов полимера в качестве добавок при изготовлении новых изделий, тары; г) восстановление отходов упаковки на основе алюминиевой фольги.

4. **Использование самодеструкции полимерной упаковки.** По данному методу упаковочный материал, попадая в землю, должен разлагаться под воздействием микроорганизмов, света, кислорода и других факторов. При этом возможны био-, фото- и окислительные деструкции. Надо учи-

тывать, что, во-первых, некоторые отдельные полимеры подвергаются деструкции очень медленно или не разрушаются, увеличивая опасность загрязнения природной среды; во-вторых, деструкция может сопровождаться с выделением в атмосферу и почву вредных веществ; в-третьих, процесс распада полимерных материалов может начаться задолго до того, как содержимое упаковки будет использовано.

Исходя из этого видно, что вопросы экологии полимерной упаковки остаются не до конца решенными, требуют последующего проведения исследований и разработки безопасной технологии утилизации отходов.

Литература:

1. Позняковский В.М. Гигиенические основы питания и экспертизы продовольственных товаров: Учебник. - Новосибирск; Изд-во Новосибирского университета, 1996.
2. Шевченко М.Г., Генель С.В., Феофанов В.Д. Гигиенические требования к полимерным материалам, применяемым в пищевой промышленности. – М., 1972.
3. Санитарно-гигиенические методы исследования пищевых продуктов и воды. Под ред. Яцула Г.С., Киев: Здоровье, 1994.
4. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья пищевых продуктов. СанПИН 2.3.2. 560 М., 1997.
5. Санитарно-гигиенические и микробиологические исследования (исходного сырья и готовой продукции) по тематическому плану ТО ВНИИМПА, Ташкент, 1981.
6. Гигиеническая оценка качества продуктов питания животного происхождения.
7. Полимерные материалы в санитарной технике. Сб. трудов №1,2 под ред. Шевелева Ф.А., Госстройиздат, М., 1962
8. Донченко А.В. Безопасность пищевой продукции.-М.: Пищепромиздат, 2001.
9. Руководство по методам анализа качества и безопасности пищевых продуктов. Под ред. И.М.Скурихина, В.А.Тутельяна.- М.:Брандес, Медицина, 1998.
10. Рабинович И.М. Применение полимеров в медицине.-Л.1972.

11. Гигиена применения полимерных материалов в строительстве.- Киев.-1973.
12. Методические указания по санитарно-гигиенической оценке полимерных материалов, предназначенных для применения в строительстве жилых и общественных зданий.-2 изд., М.1970.

Оглавление

	Стр.
Введение.....	
I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ И РЕАКЦИИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ.....	
1.Высокомолекулярные соединения и их роль в природе и технике.....	
2. Основные понятия о высокомолекулярных соединениях.....	
2.1. Регулярность структуры.....	
2.2. Полярность полимера.....	
3. Классификация высокомолекулярных соединений.....	
4. Особенности строения и свойств высокомолекулярных соединений.....	
4.1. Полидисперсность полимеров.....	
4.2. Межмолекулярное взаимодействие полимеров.....	
5. Получение высокомолекулярных соединений.....	
5.1. Мономеры.....	
5.2. Полимеризация.....	
5.3. Поликонденсация.....	
5.4. Особенности процессов полимеризации и Поликонденсации.....	
Литература.....	
II. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О ФИЗИКО-ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	
1. Гибкость макромолекулярной цепи.....	
1.1. Влияние различных факторов на гибкость цепи макромолекул.....	
2. Агрегатные и фазовые состояния полимеров.....	
3. Структура полимеров.....	
3.1. Надмолекулярные структуры в высокомолекулярных соединениях.....	
4. Физические состояния высокомолекулярных соединений.....	
4.1. Виды деформации полимеров.....	
4.2. Физическое состояние полимеров.....	
4.3. Высокоэластическое состояние полимеров.....	
4.4. Релаксационные процессы.....	
4.5. Стеклообразное состояние высокомолекулярных соединений.....	
4.6. Вязкотекучее состояние высокомолекулярных соединений.....	
4.7. Кристаллическое состояние высокомолекулярных соединений.....	
III. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ, ИХ РАСТВОРЫ И ПЕРЕРАБОТКА.....	

1. Прочность полимеров.....	
1.1. Общие закономерности разрушения полимеров.....	
2. Проницаемость полимеров.....	
2.1. Газопроницаемость.....	
2.2. Паропроницаемость.....	
3. Электрические свойства высокомолекулярных соединений.....	
3.1. Полимерные диэлектрики.....	
3.2. Полимерные полупроводники.....	
3.3. Полиэлектролиты.....	
3.4. Ионообменные высокомолекулярные соединения. Иониты в пищевой промышленности.....	
4. Химические изменения структуры высокомолекулярных соединений.....	
4.1. Физическая деструкция полимеров.....	
4.2. Химическая деструкция полимеров.....	
4.3. Старение высокомолекулярных соединений и меры по их защите.....	
5. Растворы и дисперсии высокомолекулярных соединений.....	
5.1. Виды растворов.....	
5.2. Растворение и набухание полимеров.....	
5.3. Истинные растворы.....	
5.3.1. Взаимодействие полимеров в растворах.....	
5.3.2. Фракционирование полимеров.....	
5.4. Разбавленные растворы полимеров. Определение молекулярной массы.....	
5.5. Концентрированные растворы, студни высокомолекулярных соединений.....	
5.5.1. Студии высокомолекулярных соединений.....	
5.6. Пластификация полимеров.....	
6. Композиционные полимерные материалы.....	
7. Термостойкие высокопрочные материалы.....	
8. Переработка пластмасс в полимерные материалы и изделия.....	
Литература.....	
IV. ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	
1. Полимеры в пищевой промышленности.....	
2. Искусственная пища.....	
3. Полимеры в строительном производстве.....	
4. Полимеры в машиностроении и других отраслях промышленности.....	
5. Представители высокомолекулярных соединений.....	
5.1. Полимеры этилена.....	

5.2 Полимеры пропилена.....	
5.3. Полимеры изобутилена.....	
5.4. Полимеры стирола.....	
5.5. Полимеры бутадиена и их производные.....	
5.5.1. Натуральный каучук.....	
5.5.2. Синтетические каучуки.....	
5.5.3. Кремнийорганические каучуки (силиконовые каучуки).....	
5.6. Галогеносодержащие полимеры.....	
5.7. Полимерные спирты, фенолы и их производные.....	
5.8. Полимерные кислоты и их производные.....	
5.9. Полиэферы.....	
5.10. Полиамиды.....	
5.11. Природные высокомолекулярные соединения и их производные.....	
5.12. Строительные полимерные материалы и изделия из них.....	
Литература.....	
V. САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	
1. Основные методы исследования и требования к полимерам для пищевого и строительного производства.....	
2. Характеристика некоторых полимеров, их составных частей.....	
3. Экологические вопросы по утилизации использованных поли- мерных изделий	

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

АБС-пластик	Бутадиен нитрильный каучук (СКН)	Гисторезис	Гетероцепные полимеры
Абляция		Глобула	Гибкость макромолекулярной цепи
Адгезия		Гемоцепные полимеры	Ингибиторы
Агар-агар	Взаимодействие меж-, внутримолекулярных сил	Гуттаперча	Инициаторы
Агрегатное состояние полимеров		Дальний порядок	Инициирование
Акрилаты		Дегидратация	Иодиол
Акрилнитрил		Деструкция полимеров	Иониты
Акриловая кислота	- ионное	- физическая	Ионная связь в полимеризации
Акролеин	- дипольное или ориентационное	- химическая	Ионообменные смолы
Алмаз		Деформация полимеров, виды	Искусственные полимеры
Аллиловый спирт	- деформационное или индукционное	- высокоэластическая	Истинные растворы
Алюмосиликаты		- пластическая (остаточная)	
Алюминиевая фольга	- дисперсионное	- упругая (обратимая)	Капрон
Альтины	Винилацетат	Дипольные моменты	Карбамидные полимеры
Аминопласты	Винилиденфторид	Дисперсии	Карбоцепные полимеры
Амилаза, амилопектин	Винилиденхлорид	Дисперсионное взаимодействие	Катализаторы
Аморфное состояние	Виниловые эфиры	Диспропорционирование макро-радикалов	Катионная полимеризация
Анионная полимеризация	Винилпиридин	Диффузия	Катиониты
Аниониты	Винилпирролидон	Диэлектрики полимерные	Каучуки
Антипирены	Винилфторид	Долговечность материала	- натуральные
Асбест	Винилхлорид	Желатин	- синтетические
Асимметрические атомы углерода	Вискоза	Жесткие полимеры	- кремнийорганические
Атактические полимеры	Вискозиметрия	«Живущие» полимеры	- полисульфидные (тиоколы)
Ацетилцеллюлозы	Водородная связь	Жидкое состояние	Кинетическая гибкость
	Вязкость полимера		Классификация полимеров
	Вязкотекучее состояние	Заторможенное внутреннее вращение	Клеи
Белки	Высокоэластичное состояние	Замедлители	Когезия
Бетон		Застудневание	Конформация
Блоксополимеры	Газопроницаемость полимеров	Звенья полимера	Композиционные полимеры
Блочная полимеризация	Галактаны	Изомерия полимера	Коэффициент теплоусвоения
Ближний порядок	Гель	Изотактические полимеры	Крахмал
Бутадиен	Гепарин	Изобутилен	Кривые термомеханические
Бутадиен-нетральный каучук	Герволент	Изопрен	Кристаллическое состояние
Бутадиен-стирольный каучук	Герметики		Кристаллические полимеры
			Кумароно-инденовые полимеры

Ленты	Лавсан	Поливинилхлорид	Поливинилпиридин
Линейные полимеры	Ламели	Полигерманы	Поливинилпирролидон
Лигнин	Лаки	Полидисперсность (полимолекулярность)	Поливинилфторил
Макрокарбоанион	Остаточная деформация	Полиизобутилен	Полипропилен и сополимеры
Макрокарбокатион	Ограниченное набухание	Полиизопрен	Полисахариды
Макромолекула	Пачки	Поликарбонаты	Полисиланы
Макрорадикалы	Пачечное строение	Поликонденсация	Полисилоксаны
Мастики	Паропроницаемость	Полимеризация	Полистирол и сополимеры
Межмолекулярное взаимодействие полимеров	Пектиновые вещества	- радикальная	Полистананоксаны
Меламино-альдегидные полимеры	Пенопласты	- ионная	Политетрафторэтилен
Метакрилаты	Перекиси как инициаторы	- ступенчатая	Полититаноксаны
- мономеры	Период идентичности «Пластины» (ламели)	- цепная	Полиуретаны
- полимеры, сополимеры	Пластификаторы	- способы проведения	Полифосфаты
Механизм полимеризации	Пластификация полимеров	Полимерные диэлектрики	Полифосфорные кислоты
Механическая деструкция	Пластическая деформация	- полупроводники	Полифосфонитрилхлорид
Микрофибрилла	Пластомеры	- электролиты	Полихлоропрен
Модуль упругости	Поворотные изомеры	Полимерные стекла	Полимеры этилена
Молекулярная масса	Полиакрилаты	Полимеры	Полиэлектролиты
Мономеры	Полиакрилнитрил	- природные	Полиэфиры
	Полиакриловая кислота	- искусственные	Полиэтилентерефталат (териллен, лавсан)
	Полиакролеин	- синтетические	Полосатые структуры
Набухание полимеров	Полиаллиловый спирт	- атактические	Полупроводники полимерные
Надмолекулярные структуры	Полиамиды	- изотактические	Полярность полимеров
Неорганические полимеры	Полиангидриды	- кумароно-инденовые	Полярные, неполярные полимеры
Неполярные полимеры	Полиарилаты	- линейные	Поропласты
Нитроцеллюлоза	Полиарсениды	- органические	Потенциальная энергия
Нитрилы	Полимербетоны	- неорганические	Предел прочности
Новолаки	Полибутадиен	- сетчатые	Предел упругости
Нуклеиновые кислоты	Полибутилен	- синдиотактические	Приведенная вязкость
	Поливинилацетали	- стереорегулярные	Привитые сополимеры
Обратимые и необратимые деформации	Поливинилацетат	- термостойкие	Природные полимеры
Обрыв цепи	Поливинилбутираль	- термопластичные	Проницаемость полимеров
Окиси алкенов	Поливинилиденфторид	- терморезактивные	Пространственные полимеры
Органические стекла	Поливинилиденхлорид	Полимерцемент	Протофибриллы
Органические полимеры	Поливиниловый спирт	Полиметакриловая кислота	Прочность полимеров
	Поливиниловые эфиры	Полиметакрилаты	
		Полипептиды	

Разрушение полимеров	Радикальная полимеризация	Физическая деструкция	Фенолы двухатомные
Растворение полимеров	Разбавленные растворы	Физическое состояние полимеров	Ферменты
Растворы полимеров	Разветвленные полимеры	Фотохимическая деструкция	Фибриллы
- виды	- полимеризации	Фторсодержащие полимеры	
Растительные материалы	Стереорегулярные полимеры	Фракционирование полимеров	
Реакции полимеров	Структура полимеров	Фторопласт (терилен)	
Регуляторы полимеризации	- надмолекулярная структура	Фурановые полимеры	
Регулярность структуры	Студни		
Регулярные полимеры	Ступенчатая полимеризация	Характеристическая вязкость	
Резол, резиты	Суспензионная полимеризация	Химическая деструкция	
Рекомбинация радикалов	Сферолиты	Химические изменения полимеров	
Релаксационные процессы		Хлоропрен	
Рост цепи	Тангенс угла	Хризотил	
	Температура	Целлюлоза	
Саран	- плавления	Цепные реакции	
Санитарно-гигиенические нормы	- стеклования	Цепь кинетическая	
СВАМ	- текучести	Цемент	
Связь водородная	- хрупкости	Цеолиты	
Свободные радикалы	Теплостойкость		
Сегменты	Термическая деструкция	Электрическая прочность	
Серосодержащие полимеры	Термодинамическая гибкость	Элементарное звено полимера	
Сетчатые полимеры	Термомеханические кривые	Элементарорганические полимеры	
Силиконы	Термопластичные полимеры	Эмульгаторы	
Синдиотактические полимеры	Терморезистивные полимеры	Эмульсионная полимеризация	
Синтелакс	Термостойкость	Энергия	
Синтетические полимеры, каучуки	Течение истинное	- когезии	
Сольваты	Тиксотропия	- активации	
Сополимеры	Титанорганические полимеры	- связи между атомами	
Старение полимеров		Эпоксидные полимеры	
Стабилизаторы	Удельная вязкость	Этиноль	
Стеклообразное состояние полимеров	Ультразвуковая деструкция		
Стеклопластики	Упругая деформация		
Степень	Усталость материалов		
- дисперсности	Утомление полимеров		
- набухания	Фаза, фазовое состояние		
	Фенолальдегидные полимеры (фенопласты)		

Ключевые слова: высокомолекулярные соединения, полимеры, полимеризация, поликонденсация.

Подписано в печать 13.12.2005 г. Формат
60x84 1/16. Усл.печ.л. 20,0.
Тираж 100 экз. Бумага писчая.
Печать операт. Заказ 299.

Издательство ВСГУ
670013 г.Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в