

ВЫСШЕЕ

ОБРАЗОВАНИЕ

Л. А. Максанова, О. Ж. Аюрова

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

2-е издание

УМО ВО
РЕКОМЕНДУЕТ

 **Юрайт**
ЦЕНТРАЛЬНОЕ
БИБЛИОТЕЧНО-ИНФОРМАЦИОННОЕ
ОБЩЕСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
БИБЛИО-ОНЛАЙН

Л. А. Максанова, О. Ж. Аюрова

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ВУЗОВ

2-е издание

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по инженерно-техническим направлениям*

**Книга доступна в электронной библиотеке biblio-online.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2019

УДК 678(075.8)

ББК 24.7я73

М17

Авторы:

Максанова Любовь Алексеевна — доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии Института пищевой инженерии и биотехнологии Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления;

Аюрова Оксана Жимбеевна — кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории химии полимеров Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук.

Рецензенты:

Могнонов Д. М. — доктор химических наук, профессор;

Ханхасаев Г. Ф. — доктор технических наук, профессор;

Базарова Ж. Г. — доктор химических наук, профессор.

Максанова, Л. А.

М17 Высокомолекулярные соединения и материалы для пищевой промышленности : учебное пособие для вузов / Л. А. Максанова, О. Ж. Аюрова. — 2-е изд. — Москва : Издательство Юрайт, 2019. — 220 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-10625-1

Рассматриваются строение и структура высокомолекулярных соединений, фазовые и физические состояния, физико-химические и физико-механические свойства. Дается санитарно-гигиеническая оценка материалов на основе высокомолекулярных соединений при эксплуатации, транспортировке, хранении. Большое внимание уделяется вопросам утилизации использованных изделий и экологической безопасности.

Издание адресовано студентам высших учебных заведений, обучающимся по инженерно-техническим направлениям.

УДК 678(075.8)

ББК 24.7я73

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

© Максанова Л. А., 2005

© Максанова Л. А., Аюрова О. Ж., 2019,
с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

ISBN 978-5-534-10625-1

Оглавление

Предисловие	6
Глава 1. Общие сведения о высокомолекулярных соединениях.....	9
1.1. Роль высокомолекулярных соединений в природе и технике	9
1.2. Основные понятия химии высокомолекулярных соединений	15
1.2.1. Регулярные и нерегулярные полимеры	19
1.2.2. Полярные и неполярные полимеры	22
1.3. Классификация высокомолекулярных соединений	23
1.4. Особенности строения высокомолекулярных соединений	31
1.4.1. Полидисперсность полимеров	31
1.4.2. Межмолекулярное взаимодействие полимеров.....	34
<i>Список литературы</i>	36
Глава 2. Получение высокомолекулярных соединений	37
2.1. Мономеры.....	37
2.2. Полимеризация	40
2.2.1. Радикальная полимеризация.....	41
2.2.2. Ионная полимеризация.....	44
2.2.3. Способы проведения полимеризации.....	48
2.3. Поликонденсация.....	50
2.4. Особенности процессов полимеризации и поликонденсации	53
<i>Список литературы</i>	54
Глава 3. Основные понятия физикохимии высокомолекулярных соединений.....	55
3.1. Гибкость макромолекулярной цепи	55
3.2. Агрегатные и фазовые состояния полимеров	63
3.3. Структура полимеров.....	66
3.4. Физические состояния полимеров	76
3.4.1. Деформация полимеров.....	76
3.4.2. Термомеханический метод исследования полимеров.....	83
3.4.3. Высокоэластическое состояние полимеров	85
3.4.4. Релаксационные процессы	86
3.4.5. Стеклообразное состояние полимеров	89
3.4.6. Вязкотекучее состояние полимеров.....	93
3.4.7. Кристаллическое состояние полимеров.....	95
<i>Список литературы</i>	98

Глава 4. Свойства полимеров.....	99
4.1. Прочность полимеров. Общие закономерности разрушения полимеров.....	99
4.2. Проницаемость полимеров.....	104
4.2.1. Газопроницаемость.....	104
4.2.2. Паропроницаемость	106
4.3. Электрические свойства полимеров	108
4.3.1. Полимерные диэлектрики	108
4.3.2. Полимерные полупроводники.....	109
4.3.3. Полиэлектролиты	109
4.3.4. Ионообменные полимеры (иониты).....	113
4.4. Композиционные полимерные материалы.....	117
4.5. Химические превращения высокомолекулярных соединений.....	121
4.5.1. Физическая деструкция полимеров.....	121
4.5.2. Химическая деструкция полимеров	125
4.5.3. Старение полимеров.....	127
<i>Список литературы</i>	130
Глава 5. Растворы полимеров	131
5.1. Растворение и набухание полимеров	132
5.2. Истинные растворы	138
5.2.1. Сольватация и ассоциация в растворах	139
5.2.2. Фракционирование полимеров.....	140
5.3. Разбавленные растворы полимеров. Определение молекулярной массы	141
5.4. Концентрированные растворы полимеров. Студни полимеров... ..	144
5.5. Пластификация полимеров.....	148
<i>Список литературы</i>	154
Глава 6. Высокомолекулярные соединения в пищевой промышленности	156
6.1. Полимеры в пищевой и других отраслях промышленности.....	156
6.2. Физико-химические основы искусственной пищи	159
6.3. Отдельные представители высокомолекулярных соединений.....	163
6.3.1. Полимеры этилена	163
6.3.2. Полимеры пропилена	167
6.3.3. Полимеры изобутилена	170
6.3.4. Полимеры стирола.....	171
6.3.5. Полимеры бутадиена и его производных	173
6.3.6. Галогенсодержащие полимеры	179
6.3.7. Полимерные спирты, их производные и фенолоформальдегидные полимеры	185
6.3.8. Полимерные кислоты и их производные	189
6.3.9. Полиэфиры.....	192
6.3.10. Полиамиды и полиуретаны	196

6.3.11. Природные высокомолекулярные соединения и их производные	200
<i>Список литературы</i>	208

Глава 7. Санитарно-гигиеническая характеристика полимерных материалов	209
7.1. Основные методы исследования	209
7.1.1. Санитарно-химические исследования.....	210
7.1.2. Токсикологические исследования	211
7.2. Характеристика некоторых полимерных материалов	213
7.3. Экологическая безопасность при утилизации полимерных упаковок.....	218
<i>Список литературы</i>	220

Предисловие

К высокомолекулярным соединениям относят химические вещества, молекулы которых состоят из многих сотен атомов.

Высокомолекулярные вещества составляют главную часть растительного и животного мира. Они являются основой продуктов питания, пищевого сырья животного и растительного происхождения, искусственной пищи. Крупнейшие отрасли промышленности — резиновая, синтетического каучука, пластических масс, искусственных и синтетических волокон, пленок, лаков и красок, бумажная, электроизоляционных материалов и т. д. полностью основаны на переработке высокомолекулярных соединений и материалов на их основе. Высокомолекулярные соединения широко применяются также в качестве конструкционных материалов для создания машин, аппаратов, оборудования, самых различных деталей в разных областях техники, сельского хозяйства, быта, в пищевой промышленности. Материалы на их основе широко используются как тара, упаковочные изделия, пленки для продуктов питания и т. д.

Транспортировка, хранение и реализация продуктов питания неизбежно связаны с большими потерями. Применение материалов на основе высокомолекулярных соединений позволяет коренным образом перестроить весь технологический цикл пищевых производств и таким образом свести эти потери к минимуму. Так, при использовании полимерных материалов на основе высокомолекулярных соединений была создана новая упаковка для многих продуктов питания, улучшено качества изделий, попадающих к потребителю, и существенно уменьшены потери. Применение синтетических фильтрующих тканей для очистки молока, отделения сыворотки в производстве творога, приготовлении плавленых и твердых сыров, сгущенного молока дало большую экономию, одновременно повысив качество продукта и улучшив условия труда.

Однако, несмотря на распространенность и тесную связь с жизнью человека, наука о высокомолекулярных соединениях выделилась в самостоятельную область знаний только в первой половине XX столетия. К середине прошлого века были установлены строение и структура макромолекул благодаря успехам, достигнутым органической, физической химией, развитию физико-химических методов исследования. Становление науки о высокомолекулярных соединениях 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.

На основе проведенных исследований были созданы принципиально новые материалы, мало похожие на природные, но совмещающие в себе свойства органических и неорганических веществ. Получены стеклопластики и углеродные волокна, не уступающие по прочности стали, материалы, превышающие по своей химической инертности благородные металлы, материалы с заранее заданными свойствами.

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.

В основу данной книги положен курс лекций, читаемый автором на протяжении многих лет в Восточно-Сибирском государственном технологическом университете, по тематике «Технология продуктов питания», «Производство продуктов питания растительного и животного происхождения», «Технология продуктов специального назначения и общественного питания», «Товароведение и экспертиза товаров», «Биотехнология», «Пищевая инженерия», «Технология и дизайн упаковочного производства», «Технология и конструирование изделий легкой промышленности», «Технология строительных материалов».

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

В результате изучения пособия студент должен:

знать

- важнейшие особенности свойств высокомолекулярных соединений, отличающих их от свойств низкомолекулярных соединений;
- принципы синтеза полимеров;
- основные области применения полимеров;

уметь

- анализировать, обобщать и систематизировать учебный материал;
- адаптировать знания и умения, полученные при изучении дисциплины, к решению конкретных задач, связанных с профессиональной деятельностью;
- самостоятельно работать с учебной и справочной литературой по химии высокомолекулярных соединений;

владеть

- теоретическими основами современной химии полимеров;
- навыками синтеза высокомолекулярных соединений;
- методологией и практическими навыками для решения исследовательских задач по химии высокомолекулярных соединений.

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить профессора Д. М. Могнонова, профессора Г. Ф. Ханхасаева, профессора Ж. Г. Базарову, сотрудников кафедры за ряд ценных советов, данных ими при подготовке книги. Особую признательность авторы выражают своим семьям за понимание и долготерпение.

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

Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

1.1. Роль высокомолекулярных соединений в природе и технике

По величине молекулярной массы все молекулы можно разделить на малые, средние и большие.

Низкомолекулярными называют соединения с молекулярной массой ниже 500. Вещества с молекулярной массой порядка 10 000—1 000 000 называют высокомолекулярными. Соединения с промежуточными значениями молекулярных масс относят к олигомерам. Поведение и свойства высокомолекулярных соединений изучает химия и физика 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. С точки зрения химического поведения различий между низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями не существует. Так, наряду с низкомолекулярными углеводородами имеются их высокомолекулярные аналоги: этилен и полиэтилен, галогенпроизводные — поливинилхлорид и др., спирты — поливиниловый спирт и др., кислоты — полиакриловая, полиметакриловая и др., эфиры — полиметиленоксид и др., амиды — полиамиды, углеводы — крахмал, целлюлоза и т. д.

Эти высокомолекулярные соединения участвуют в тех же характерных реакциях, что и низкомолекулярные вещества соответствующего класса, но, несмотря на это, их протекание имеет ряд существенных отличий. Методы исследования высокомолекулярных соединений также во многом отличаются от методов, применяемых при изучении низкомолекулярных веществ.

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. Высокомоле-

кулярные соединения органической и неорганической природы 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 свойства древесины, хлопка, льна определяются в основном значительным содержанием в них другого высокомолекулярного полисахарида — целлюлозы. Полезные ископаемые — каменные и бурые угли, торф также можно отнести к высокомолекулярным материалам, они представляют собой продукты геологического превращения растительных тканей (целлюлозы, лигнина).

В табл. 1 приведены данные о содержании высокомолекулярных соединений в некоторых важнейших растительных материалах.

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 (диоксид углерода), который, будучи конечным продуктом окисления любых соединений углерода, непрерывно выделяется в атмосферу.

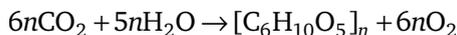
Таблица 1

**Содержание высокомолекулярных соединений
в некоторых растительных материалах**

Растительные материалы	Содержание, % на сухое вещество					
	целлюлоза	крахмал	лигнин	прочие высокомолекулярные углеводы	белки	всего
Картофель	4,4	12—24	—	8,4	2,0	86,8
Пшеница	8—14	52—55 (67—75)	—	14,8	11—12	85—86
Рожь	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

Растительные материалы	Содержание, % на сухое вещество					
	целлюлоза	крахмал	лигнин	прочие высокомолекулярные углеводы	белки	всего
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
лиственнная	52	—	21,2	23,4	—	96,6
Хлопок	97—98	—	—	0,5—1	—	98—99
Лен	80—90	—	—	8—10	—	90—92

Углекислый газ в результате ассимиляции растениями претерпевает обратное превращение в сложные органические соединения. Фотосинтез, при котором происходит ассимиляция CO_2 и образование высших полисахаридов, суммарно выражается уравнением



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

Энергия Солнца, аккумулированная растениями, растрачивается:

- 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 вновь образуется углекислый газ. Таким образом, происходит круговорот углерода в природе 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.

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 осуществляют доставку низкомолекулярных веществ от одних органов и тканей к другим и т. д. *«Жизнь есть способ существования белковых тел»* (Ф. Энгельс).

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.

Таблица 2

Содержание белков в некоторых продуктах животного и растительного происхождения

Продукты животного происхождения	Содержание белков, % на сухое вещество	Продукты растительного происхождения	Содержание белков, % на сухое вещество
Мясо	60—80	Пшеница	12—21
Молоко	24	Кукуруза	11—14
Рыба	17—23	Рожь	8—43
Яйцо	60	Ячмень	8—13
Кожа	93—98	Горох	28—32
Шерсть	86—88	Бобы сои	39,6
Кровь	45	Семена масличных культур	14—37
Мозг	31—51	Капуста белокочанная	1,8
Мышечные ткани	70—80	Свекла	1,5

Для жизнеобеспечения человека и живых существ 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.

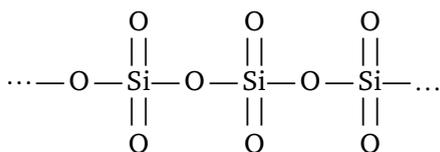
В табл. 2 приведены данные о содержании белков в некоторых продуктах животного и растительного происхождения.

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

Высокомолекулярные соединения неорганического происхождения так же распространены в минеральном мире, как органические высокомолекулярные соединения в живой природе. Составную часть земной коры в основном представляют высокомолекулярные соединения оксидов кремния, алюминия и других многовалентных элементов. Наиболее распространенными являются кремневый ангидрид $(\text{SiO}_2)_n$, который встречается 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 кремния и кислорода в цепи 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 элементного 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, они не получены пока в молекулярно-дисперсном состоянии, поэтому физические и химические свойства их макромолекул не рассматриваются.

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, диффузного 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. На Земле только высокомолекулярные тела достаточно устойчивы к химическим и физическим изменениям. Исходя из этого можно сделать вывод, что долговечность 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, поэтому развитие и эволюция живой природы протекает интенсивнее, чем мертвой. Устойчивость неорганических высокомолекулярных тел очень велика. Для того чтобы произошли какие-либо заметные изменения мертвой природы, требуются целые геологические эпохи.

Следует 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. Так, для углеводорода $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ только число структурных изомеров составляет 1858, а для $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ оно достигает 366 319. Теперь можно представить, какое огромное безграничное число изомеров имеет высокомолекулярное соединение. Отсюда можно объяснить бесконечное многообразие явлений при-

роды, 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 являются источниками образования 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 недостаточно изучены конкретные пути и механизмы образования, изменения и распада макромолекул даже простейших природных высокомолекулярных соединений.

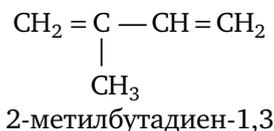
Для своих нужд человек широко использует высокомолекулярные вещества. Многие отрасли промышленности занимаются переработкой высокомолекулярных материалов. Это — производство хлопчатобумажных, шерстяных и льняных текстильных волокон, натурального шелка, меховая и кожевенная, пищевая промышленность, деревообработка, целлюлозно-бумажная, резиновая промышленность, стекольная и керамическая промышленность, производство строительных материалов и др. Некоторые отрасли промышленности используют процессы расщепления природных высокомолекулярных материалов для получения ценных пищевых продуктов и технических низкомолекулярных веществ. К ним относятся гидролизная промышленность (производство спирта гидролизом древесины), крахмально-паточные, пивоварение и другие бродильные производства.

1.2. Основные понятия химии высокомолекулярных соединений

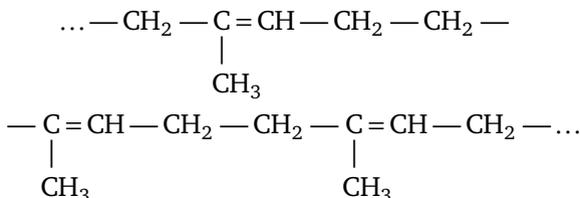
Макромолекулы большинства высокомолекулярных соединений построены из одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов — *элементарных звеньев*. Такие высокомолекулярные соединения называют иначе *полимерами*, а низкомолекулярные вещества, из которых получают полимеры, — *мономерами*.

Например, мономером крахмала является глюкоза $C_6H_{12}O_6$. Молекулы глюкозы, взаимодействуя многократно между собой, образуют полимер общей формулы $[C_6H_{10}O_5]_n$, в котором элементарным

звеном является ангидрид глюкозы. Так, элементарным звеном макромолекулы каучука $[C_5H_8]_n$ является остаток мономера — изопрен:



Молекулы изопрена, соединяясь между собой, образуют макромолекулярную цепь:



Число элементарных звеньев, входящих в состав макромолекулы, характеризуется *степенью полимеризации* и обозначается 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 называют высокомолекулярными соединениями (высокополимерами), 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 отсутствует чередование 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 могут состоять из одинаковых по химическому строению молекул мономеров или из разных молекул мономеров. Полимеры, которые образованы одинаковыми молекулами мономера, называют *гомополимерами*. Если в высокомолекулярном соединении элементарные звенья представляют собой остатки разных

молекул мономеров, то такие полимеры называют *сополимерами*, или *смешанными полимерами*. Название полимера складывается из названия мономера и приставки «поли». Например, полимер, полученный из этилена, называют полиэтиленом, из винилхлорида — поливинилхлоридом, из акриловой кислоты — полиакриловой кислотой и т. д.

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

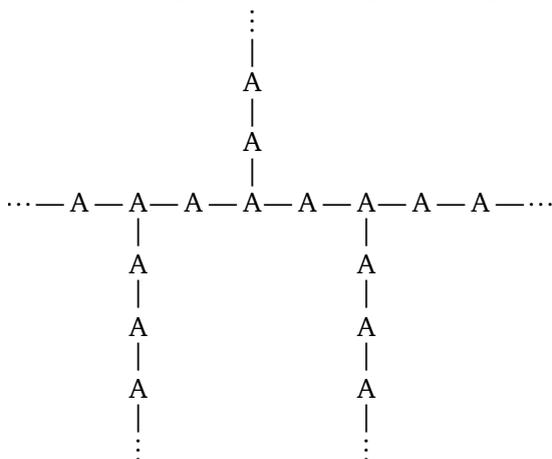
Макромолекулы *линейных полимеров* образуют длинные цепи с очень высокой степенью асимметрии. Если остаток мономера обозначить буквой А, то линейный полимер можно изобразить следующим образом:



Линейное строение цепи имеют макромолекулы крахмала (амилоза — составная часть), целлюлоза, натуральный каучук, некоторые белки (казеин, зеин), многие синтетические полимеры.

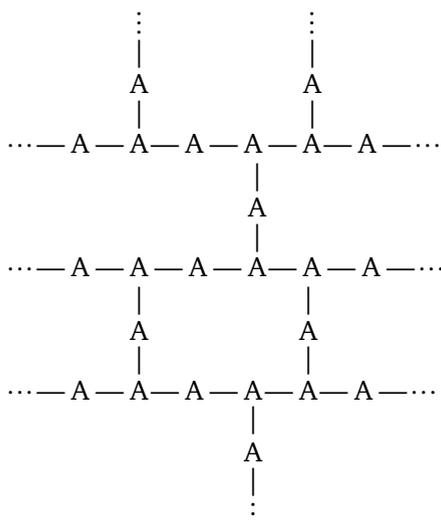
Макромолекулы *разветвленных полимеров* представляют собой длинные цепи (основная, или главная) с боковыми ответвлениями. Число боковых ответвлений, а также отношение длины главной (основной) цепи к длине боковых цепей и их взаимное расположение могут быть различными, что оказывает существенное влияние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

Разветвленные полимеры имеют следующее строение:



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

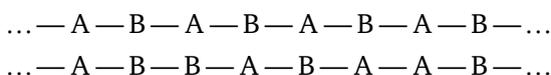
Пространственные (сетчатые) полимеры состоят из длинных цепей, соединенных друг с другом в трехмерную сетку поперечными химическими связями:



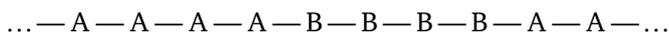
В пространственном полимере невозможно выделить отдельные молекулы, так как все его атомы соединены между собой в единую трехмерную сетку. Вот почему понятие «молекула» теряет свой обычный смысл. Вследствие наличия прочной химической связи между цепями затрудняется их взаимное перемещение, поэтому полимеры не могут быть переведены в жидкое состояние без разрушения структуры. Пространственное строение имеют белки шерсти, кварц $[\text{SiO}_2]_n$, алмаз $[\text{C}]_n$ и другие полимеры.

Сополимеры линейного, разветвленного, пространственного строения могут иметь разные составы макромолекулярной цепи.

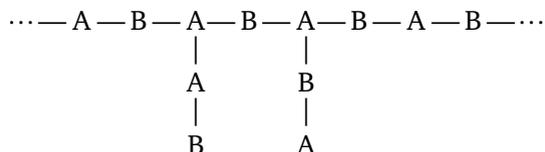
Звенья в цепи могут образовывать простые сополимеры



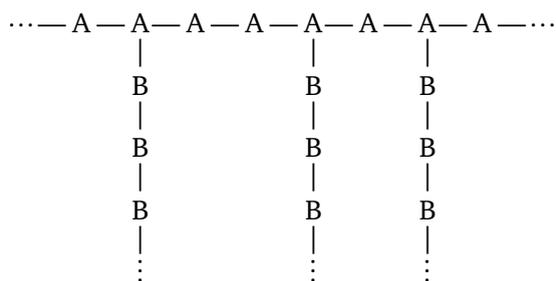
или блоксополимеры



Разветвленные сополимеры находятся в смешанном виде:



а также в виде привитых сополимеров, или графтсополимеров



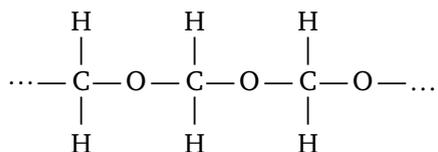
По строению основной цепи все полимеры можно разделить на гомоцепные и гетероцепные.

Гомоцепные полимеры в основной цепи содержат одинаковые атомы. К ним относятся, например:

- карбоцепные полимеры ... — CH₂ — CH₂ — CH₂ — CH₂ — ...
- полисиланы ... — SiH₂ — SiH₂ — SiH₂ — SiH₂ — ...
- полигерманы ... — GeH₂ — GeH₂ — GeH₂ — GeH₂ — ...

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

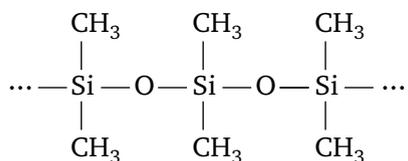
- простые эфиры (полиоксиметилен)



- полиамиды (белки)



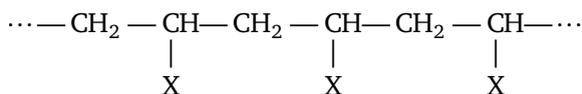
- полисилоксаны (силиконы)



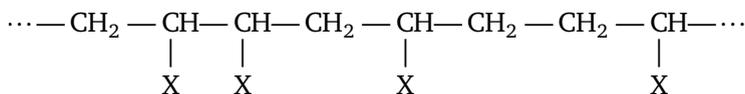
1.2.1. Регулярные и нерегулярные полимеры

Мономерные звенья в цепи могут располагаться беспорядочно или регулярно, образуя нерегулярные и регулярные полимеры.

В *регулярных полимерах* мономерные звенья соединяются по схеме «голова к хвосту» (α-, β-взаимодействие):



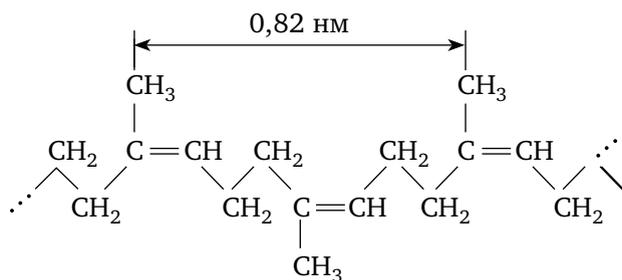
Иногда мономеры могут соединяться по схеме «голова к голове» или «хвост к хвосту» (α, α - или β, β -присоединение), что приводит к нарушению регулярности в макромолекулярной цепи. Такие полимеры называют *нерегулярными*:



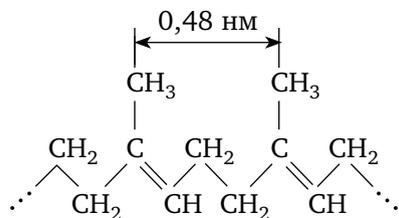
Нерегулярное строение имеют как линейные, так разветвленные полимеры и сополимеры. Нерегулярность в цепи разветвленных полимеров может быть обусловлена разной степенью разветвленности, поскольку места присоединения боковой цепи, число ответвлений и длина могут быть различными.

Если регулярное расположение элементарных звеньев в цепи соблюдается не только в плоскости, но и в пространстве, то такие полимеры называют *стереорегулярными*. При регулярном расположении звеньев или заместителей в пространстве наблюдается пространственная (конфигурационная) изомерия: геометрическая (*цис*- и *транс*-изомерии) и оптическая (D-, L-ряд).

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



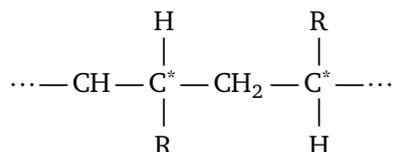
цис-Изомер (натуральный каучук)



транс-Изомер (гуттаперча)

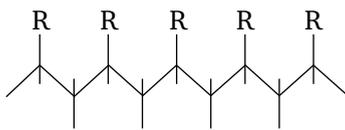
Если в цепи макромолекулы диеновые остатки соединены беспорядочно в *цис*- и *транс*-положениях, то такие полимеры *стереонерегулярны*.

Кроме того, полимеры могут иметь в макромолекулярной цепи асимметрические атомы углерода и тогда появляется оптическая изомерия элементарных звеньев, конфигурация которых соответствует D- или L-форме:



Такие стереорегулярные полимеры делятся на *изотактические* и *синдиотактические*.

В *изотактических* полимерах атомы углерода в макромолекулярной цепи имеют какую-либо одну пространственную конфигурацию (все D- или все L-формы). В общем виде строение такого полимера можно изобразить так:



На рис. 1 схематически показана спираль изотактического полипропилена $pp [-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$. Черные шары — атомы углерода, маленькие белые шары — атомы водорода, большие — метильные группы.

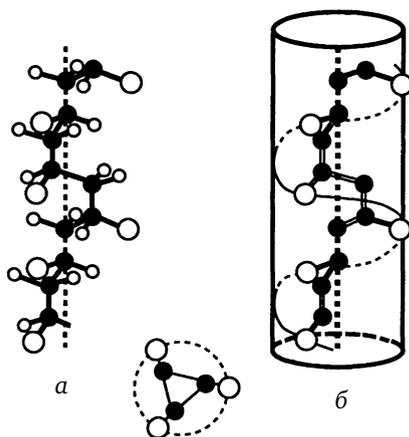
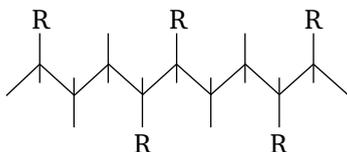


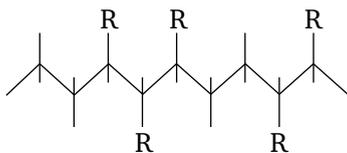
Рис. 1. Схема спирали изотактического полипропилена:

a — пространственное расположение атомов и групп; *б* — та же цепь внутри цилиндра (атомы водорода не показаны)

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



Полимеры, в которых беспорядочно чередуются асимметрические атомы D- и L-конфигурации, называются *атактическими*:



1.2.2. Полярные и неполярные полимеры

Макромолекулы полимеров, построенные из различных атомов, характеризуются особым свойством — *полярностью*, 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 атом водорода. Это приводит к увеличению средней плотности электронного облака у атома галогена по сравнению с атомом водорода. Такая молекула приобретает некоторый электрический, или дипольный, момент D , численное значение которого определяется произведением 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 — 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 находятся в пределах от 0 до 10 дебай. У молекул из одинаковых атомов и построенных симметрично 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. У молекул из различных атомов, построенных несимметрично, дипольные моменты больше нуля (H_2O , HCl , CH_3COOH и др.). Например, дипольный момент воды равен $1,84 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.·см.

В зависимости от состава и строения макромолекулы могут быть полярными и неполярными. Полимеры углеводородного ряда — полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиизопрен и др. — неполярны. Наиболее полярными полимерами являются целлюлоза,

крахмал, поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота, полиакрилонитрил, которые содержат большое число полярных групп —ОН, —СООН, —СN. Менее полярны полимерные эфиры. Дипольный момент макромолекул равен векторной сумме дипольных моментов полярных групп, распределенных вдоль цепи. Поэтому значение дипольного момента макромолекулы в первую очередь определяется формой цепи.

Однако присутствие полярных групп в молекуле не всегда свидетельствует о полярности молекулы 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 тетрахлорметана равен нулю. В молекуле политетрафторэтилена (фторопласта) связи С—F полярны, но эти связи расположены симметрично, поэтому электрическое поле звена симметрично и в целом макромолекула фторопласта неполярна, хотя содержит большое число полярных связей.

1.3. Классификация высокомолекулярных соединений

В принципе высокомолекулярные соединения могут быть получены почти из всех элементов Периодической системы Д. И. Менделеева. Для образования полимера элемент должен иметь минимум две валентности, т. е. быть би- или более функциональным. Поэтому элементы I 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 табл. 3.

Таблица 3

Энергия связи между атомами

Одинаковые атомы (гомоцепные полимеры)		Разные атомы (гетероцепные полимеры)	
связь	энергия связи, кДж/моль	связь	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

Одинаковые атомы (гомоцепные полимеры)		Разные атомы (гетероцепные полимеры)	
связь	энергия связи, кДж/моль	связь	энергия связи, кДж/моль
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

Из данных табл. 3 следует, что наиболее прочными являются связи между атомами углерода, наименее прочными — между атомами кислорода и азота. Видимо, малая прочность связей между O—O и N—N является причиной отсутствия полимерных соединений кислорода 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 из этих атомов, характеризуются высокой прочностью. Например, особенно прочные связи имеют бор с кислородом и азотом, кремний с кислородом, полимеры которых являются высокопрочными, высокоплавкими веществами.

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

К *органическим полимерам* относятся соединения, макромолекулы которых состоят из атомов углерода, водорода, кислорода, азота, серы, галогенов. В табл. 4 представлены мономеры и их полимеры в соответствии с классификацией, принятой в органической химии.

К *элементорганическим полимерам* относятся соединения, цепи которых состоят из атомов углерода и гетероатома (кроме атомов азота, кислорода, серы):



Наиболее распространенные мономеры и их полимеры

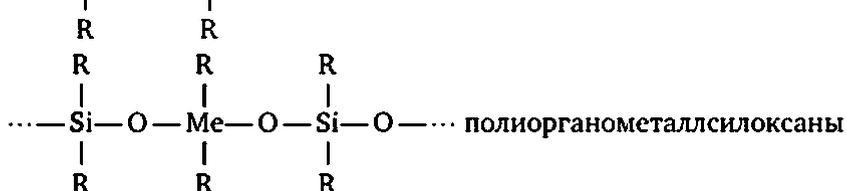
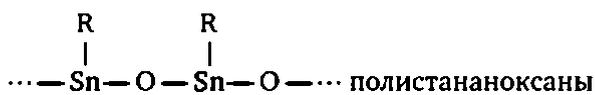
Формула	Название	Формула	Название
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	Этилен	$[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -]_n$	Полиэтилен
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$	Пропилен	$[-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) -]_n$	Полипропилен
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_5$	Бутилен	$[-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) -]_n$	Полибутилен
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Изобутилен	$[-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 -]_n$	Полиизобутилен
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$	Стирол	$[-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) -]_n$	Полистирол
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	Бутадиен	$[-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -]_n$	Полибутадиен
$\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$ CH_3	Изопрен	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Полиизопрен
$\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$ Cl	Хлоропрен	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Полихлоропрен
$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	Винилхлорид	$[-\text{CH}_2 - \text{CHCl} -]_n$	Поливинилхлорид
$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	Винилдихлорид	$[-\text{CH}_2 - \text{CCl}_2 -]_n$	Поливинилдихлорид
$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	Тетрафторэтилен	$[-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -]_n$	Политетрафторэтилен
$\text{CF}_2 = \text{CFCl}$	Трифторхлорэтилен	$[-\text{CF}_2 - \text{CFCl} -]_n$	Политрифторхлорэтилен
—	Винильный спирт	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$	Поливинильный спирт

Продолжение табл. 4

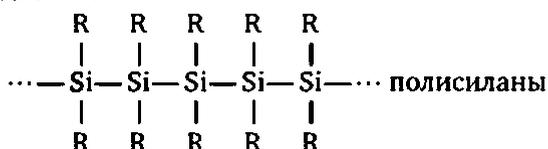
Формула	Название	Формула	Название
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Аллиловый спирт	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]_n$	Полиаллиловый спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	Виниловые простые эфиры	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{OR} \end{array} \right]_n$	Поливиниловые простые эфиры
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{OCOR} \end{array}$	Виниловые сложные эфиры	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{OCOR} \end{array} \right]_n$	Поливиниловые сложные эфиры
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{CHO} \end{array}$	Акролеин	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{CHO} \end{array} \right]_n$	Полиакролеин
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	Метилвинилкетон	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{COCH}_3 \end{array} \right]_n$	Полиметилвинилкетон
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	Акриловая кислота	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$	Полиакриловая кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	Метакриловая кислота	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$	Полиметакриловая кислота

Формула	Название	Формула	Название
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{COOR} \end{array}$	Акрилаты	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{COOR} \end{array} \right]_n$	Полиакрилаты
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{COOR} \end{array}$	Метакрилаты	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{COOR} \end{array} \right]_n$	Полиметакрилаты
$\text{CH}_2 = \text{CHCN}$	Акрилонитрил	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$	Полиакрилонитрил
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C} = \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array}$	N-Винилпирролидон	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C} = \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	Поливинилпирролидон
$\text{HO}[-\text{CH}_2-]_m\text{OH}$	Двухатомные спирты	$[-\text{O}-\text{CH}_2-]_m-\text{O}-$	Простые полиэфиры
$\text{H}_2\text{C} = \text{O}$	Метаналь	$[-\text{CH}_2\text{O}-]_n$	Полиметиленоксид
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	Этиленоксида	$[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-]_n$	Полиэтиленоксида
$\text{HO}-\text{R}-\text{COOH}$	Окислота	$[-\text{O}-\text{R}-\text{CO}-]_n$	Сложные полиэфиры

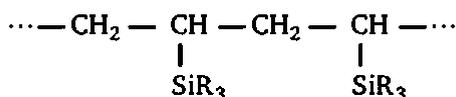
Формула	Название	Формула	Название
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{OH} + \text{HO}-\text{R}-\text{OH} \end{array}$	Угольная кислота + двухатомный спирт	$[-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}-\text{O}-]_n$	Поликарбонаты
$\text{HOAGOH} + \text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$	Двухатомный фенол + двухосновная кислота	$[-\text{OAGOCO}-\text{R}-\text{CO}-]_n$	Полиарилаты
$\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$	Двухосновная кислота	$[-\text{CO}-\text{R}-\text{CO}-\text{O}-]_n$	Полиангидриды
$\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$	Двухатомный спирт + этиленоксид	$[-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$	Эпоксидные полимеры
$\text{NH}_2-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$	Диамины + двухосновная кислота	$[-\text{NH}-\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}'-\text{CO}-]_n$	Полиамиды
$\text{OCNH}-\text{R}-\text{NHCO} + \text{HO}-\text{R}'-\text{OH}$	Диазотианаты + двухатомный спирт	$[-\text{CONH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{OR}'\text{O}-]_n$	Полиуретаны



соединения с цепями неорганической природы и органическими радикалами

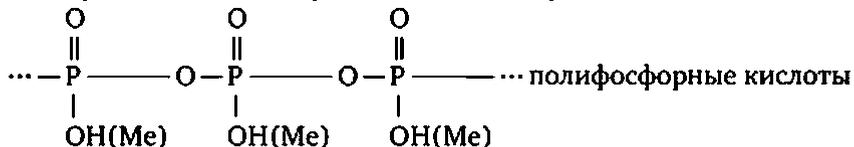


и соединения, цепи которых состоят из атомов углерода, боковые ответвления — из гетероатомов (за исключением атомов азота, кислорода, серы, галогенов). К ним относятся, например, карбоцепные кремнийорганические полимеры:

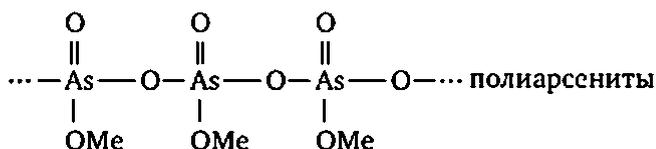
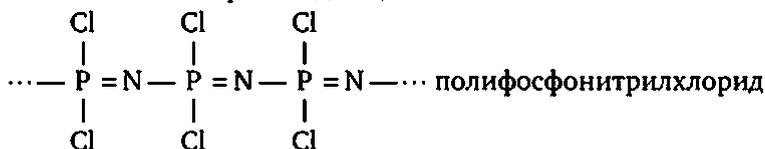


Макромолекулы неорганических полимеров в основном состоят из элементов IV—VI групп периодической системы Д. И. Менделеева. Неорганические полимеры еще очень мало изучены. Неорганическими полимерами являются соединения на основе оксидов кремния $[\text{SiO}_2]_n$, алюминия $[\text{Al}_2\text{O}_3]_n$,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

К неорганическим гетероцепным полимерам относятся:

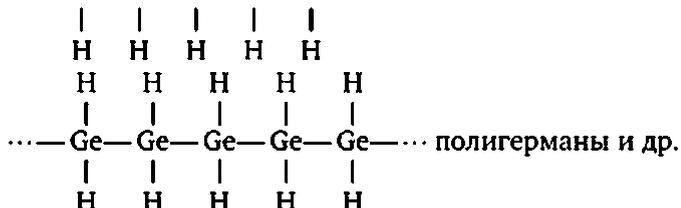
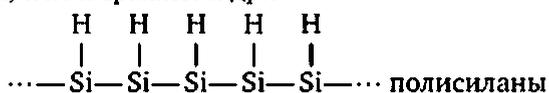


(и металлические производные)



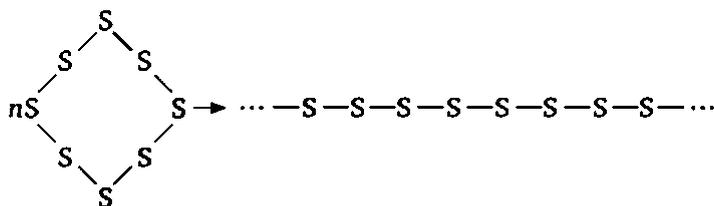


Гомоцепные неорганические полимеры представляют полисиланы, полигерманы и др.:



Белый фосфор имеет форму тетраэдра P₄; при нагревании до 500 °С происходит его превращение в полимер — красный фосфор. Более упорядоченное строение имеет черный фосфор, который получается нагреванием белого фосфора при 200 °С и давлении более 1 млн кПа.

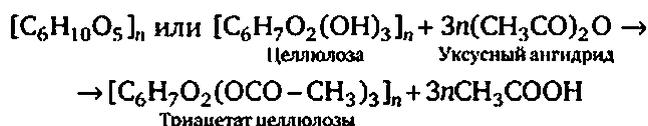
Легко образуют линейные полимеры сера и селен. Ромбоэдрическая форма серы при нагревании переходит в линейную:



В зависимости от происхождения высокомолекулярные соединения делятся на природные (натуральные), искусственные и синтетические.

К *природным* высокомолекулярным соединениям относится большая группа полимеров: белки и их разновидности, крахмал, гликоген, целлюлоза, пектиновые вещества, натуральный каучук, гуттаперча и др.

Искусственные полимеры получают из природных путем их химической модификации. К ним относятся нитраты целлюлозы, ацетатное, вискозное волокна, хлоркаучук и др. Например, ацетатное волокно образуется в результате реакции ацилирования целлюлозы ангидридами уксусной кислоты:



Промежуточными продуктами при получении триацетата целлюлозы являются моно- и диацетат целлюлозы.

Синтетические полимеры получают из низкомолекулярных соединений — мономеров. К ним относятся полиэтилен, полипропилен, полистирол и многие другие.

В зависимости от поведения при нагревании высокомолекулярные соединения делятся на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные полимеры, или термопласты, при нагревании постепенно размягчаются, а при охлаждении затвердевают. 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. Поскольку 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, поликапроамид и др.

Термореактивные полимеры, или реактопласты, не восстанавливают свои свойства при нагревании и последующем охлаждении. Это связано с наличием свободных функциональных групп или неперекрещенных связей в макромолекулах, которые, взаимодействуя с другой макромолекулой, образуют новые химические связи, и полимер приобретает сетчатую (пространственную, или трехмерную) структуру.

Высокомолекулярные соединения в отличие от низкомолекулярных обладают способностью проявлять при деформировании эластические свойства. Если для низкомолекулярных соединений характерны только упругая и пластическая деформация, то полимеры имеют еще и высокоэластическую деформацию. В каждом полимере эта деформация проявляется по-разному. Так, каучук деформируется на сотни процентов при нормальных условиях, а полиметилметакрилат (органическое стекло) подвергается деформации лишь при температуре выше 80 °С. Легко деформирующиеся полимеры при нормальных условиях являются *эластомерами*.

Полимеры, которые с трудом поддаются деформированию, называют *пластомерами (пластиками, пластмассами)*. Они широко применяются в качестве конструкционных материалов, для изготовления изделий технического назначения, товаров широкого потребления.

1.4. Особенности строения высокомолекулярных соединений

1.4.1. Полидисперсность полимеров

Характерной особенностью высокомолекулярных соединений является наличие длинных цепных молекул. Эти макромолекулы свя-

заны различными связями вдоль цепи и между цепями. Вдоль цепи атомы соединяются между собой химическими связями длиной 0,1—0,15 нм, а между цепями они взаимодействуют за счет слабых межмолекулярных сил на расстояниях порядка 0,3—0,4 нм. Такая особенность строения высокомолекулярных соединений обуславливает комплекс их особых свойств, которые отличаются от свойств низкомолекулярных веществ. Наиболее резко высокомолекулярные соединения отличаются от низкомолекулярных по своим физическим свойствам, что позволило выделить химию высокомолекулярных соединений в самостоятельную область науки.

Главной особенностью полимерных веществ является совершенно новое понятие молекулярной массы.

Низкомолекулярные соединения имеют постоянную величину молекулярной массы, которая характеризует индивидуальность химического вещества. Изменение величины молекулярной массы свидетельствует 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 различного строения. Таким образом, в состав полимера входят макромолекулы разной молекулярной массы. Такая неоднородность макромолекул по размерам и строению характеризуется понятием *полидисперсности* по молекулярной массе, или *макромолекулярной полидисперсности*. Вследствие этого молекулярная масса высокомолекулярных соединений является величиной *среднестатической*, а не постоянной (константой), как у низкомолекулярных веществ. Поэтому в химии высокомолекулярных соединений пользуются понятием средней молекулярной массы. Ряд полимерных веществ одинакового химического строения, которые различаются только по молекулярным массам, называют *полимергомологическим*, а сами соединения — *полимергомологами*. Линейные полимеры являются полимергомологами различной степени полимеризации и для них характерна полидисперсность по длине макромолекулярной цепи. При определении полидисперсности разветвленных полимеров и сополимеров следует учитывать не только разные размеры основной цепи макромолекул, но и степень разветвленности, длину боковых ответвлений, состав звеньев в основной цепи и в ответвлениях.

Степень полидисперсности макромолекул зависит от свойств исходных мономеров, из которых получают полимер, и условий протекания реакции их получения. При одинаковых условиях получения полимера степень полидисперсности определяется реакционной способностью конечных, промежуточных продуктов, поскольку при этом параллельно протекают разнообразные побочные реакции.

В результате побочных реакций возникают боковые ответвления, происходит отщепление низкомолекулярных соединений с образованием двойных связей, новых функциональных групп, которые, взаимодействуя с функциональными группами соседних макромолекул, образуют разветвленные, пространственные структуры полимеров. Повышению степени полидисперсности способствует увеличение количества катализатора или инициатора, вводимого в реакцию, а также повышение температуры реакции и присутствие растворителя или разбавителя.

Высокомолекулярные соединения невозможно разделить на химически индивидуальные вещества. Их можно разделить на отдельные полимергомологи, содержащие несколько 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 масс фракций (M_n и M_w) и выражают с помощью кривых распределения полимера по молекулярной массе (рис. 2).

На рис. 2 показаны кривые распределения для двух полимеров с различной полидисперсностью, но с одинаковой степенью полимеризации. Кривая 1 соответствует полимеру, более однородному по молекулярной массе, чем полимер с кривой распределения 2 той же степени полимеризации.

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

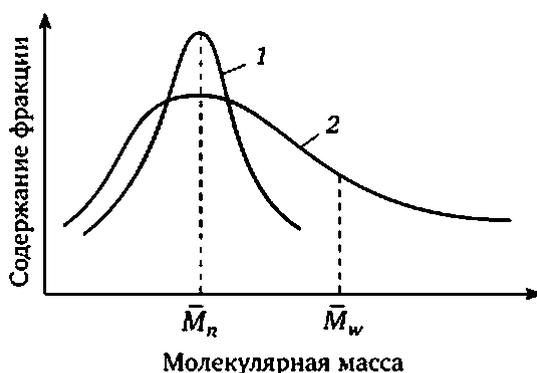


Рис. 2. Кривые распределения по молекулярной массе

Полимеры различаются не только по молекулярной массе, но и по химическому составу. Неоднородность по химическому со-

ставу связана с тем, что в макромолекуле могут 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, ацетат целлюлозы, 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 содержат моно- и диацетатные группы.

1.4.2. Межмолекулярное взаимодействие полимеров

По мере увеличения молекулярной массы понижается давление паров высокомолекулярных соединений и в конце концов падает практически до нуля, что связано с большим межмолекулярным взаимодействием макромолекул. Вследствие этого при нагревании высокомолекулярных соединений не наблюдается заметной летучести, а при достижении определенной температуры происходит даже разложение полимера. Поэтому высокомолекулярные соединения нелетучи, неспособны переходить в газообразное состояние и находятся в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком.

Межмолекулярные силы полимеров, так же как у химически связанных атомов в цепи, имеют электрический характер. В отличие от валентных сил они не обладают свойством насыщенности 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 в них диполи. Такой эффект невелик и называется *индукционным*. В молекулах могут возникать также *дисперсионные эффекты* 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 поляризации молекул.

Ориентационные эффекты с повышением температуры значительно ослабевают за счет дезориентации под влиянием усилива-

ющегося 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, физико-механические свойства, способность к образованию волокон и др. связаны с большой величиной энергии межмолекулярного взаимодействия. Величина этих сил оценивается *энергией когезии*. Энергия когезии представляет собой полную энергию, необходимую для отделения молекул друг от друга. Она приблизительно равна теплоте испарения или сублимации при постоянном объеме и определяется на основе термодинамических данных. Энергия когезии увеличивается по мере возрастания молекулярной массы. Если она превышает энергию химической связи, вещество при нагревании разлагается без испарения, чем и объясняется нелетучесть и неспособность перехода высокомолекулярных соединений в газообразное состояние.

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 межмолекулярное взаимодействие. Водородные связи, будучи значительно слабее валентных, но прочнее обычных межмолекулярных, оказывают сильное влияние на свойства некоторых высокомолекулярных соединений (целлюлоза, белки и др.). Если исключить образование водородной связи, заменить водород на группу CH_3 в OH-, COOH-, CONH-группах, то энергия когезии уменьшится, что приведет к изменению свойств полимерных соединений (увеличению растворимости, снижению температуры плавления и т. д.).

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

Список литературы

1. Высокомолекулярные соединения : учебник и практикум для академического бакалавриата / под редакцией А. Б. Зезина. Москва : Издательство Юрайт, 2018.

2. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения. В 2 частях. Ч. 1 : учебник для академического бакалавриата / В. В. Киреев. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.

3. Колюхов, В. Ю. Физико-химические основы полиграфического производства : учебник для прикладного бакалавриата / В. Ю. Колюхов, С. Х. Папикян. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.

4. Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы : учебное пособие для вузов / под редакцией М. Л. Кербера. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.

Глава 2. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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

2.1. Мономеры

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

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

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

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

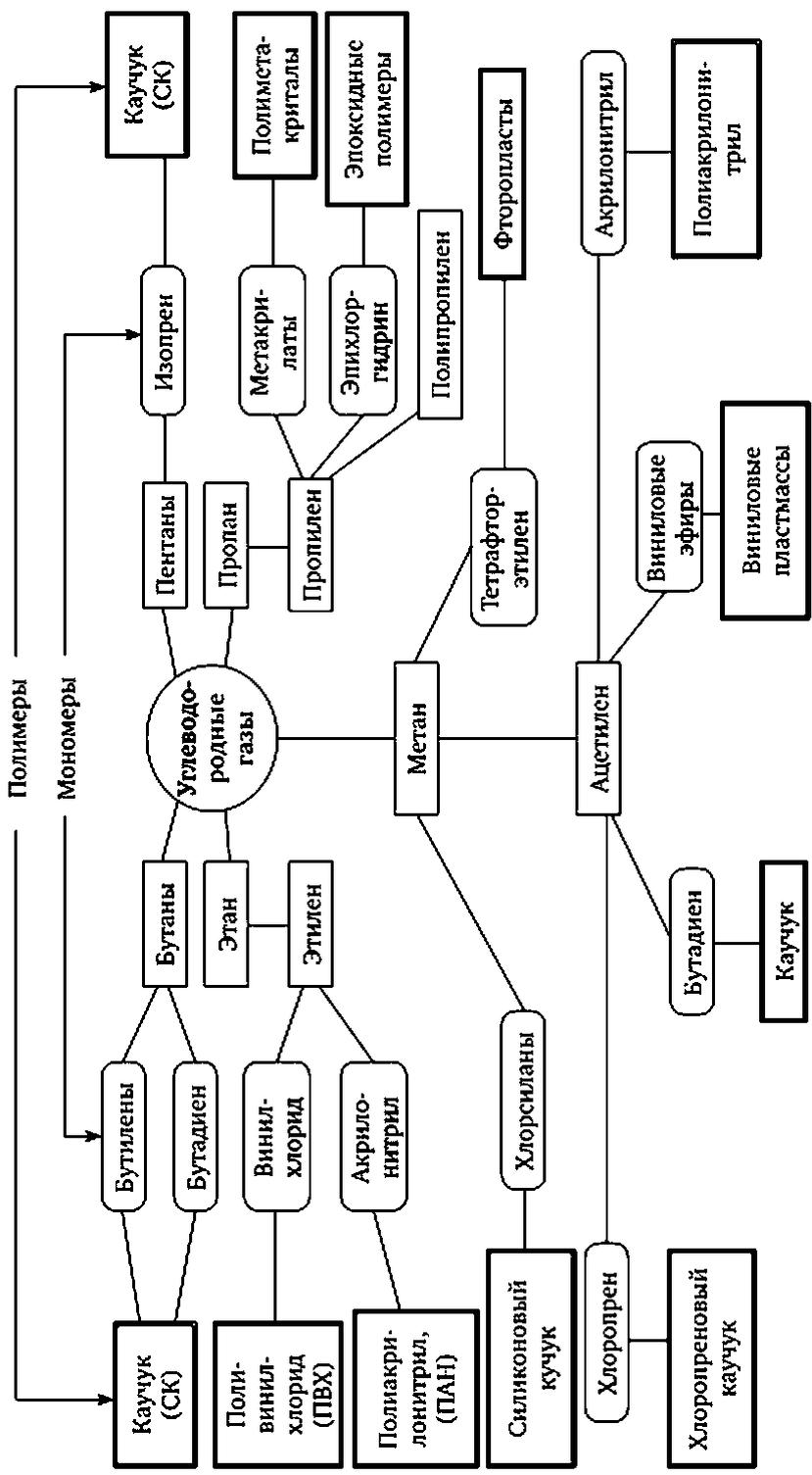


Рис. 3. Схема переработки углеводородных газов в полимеры

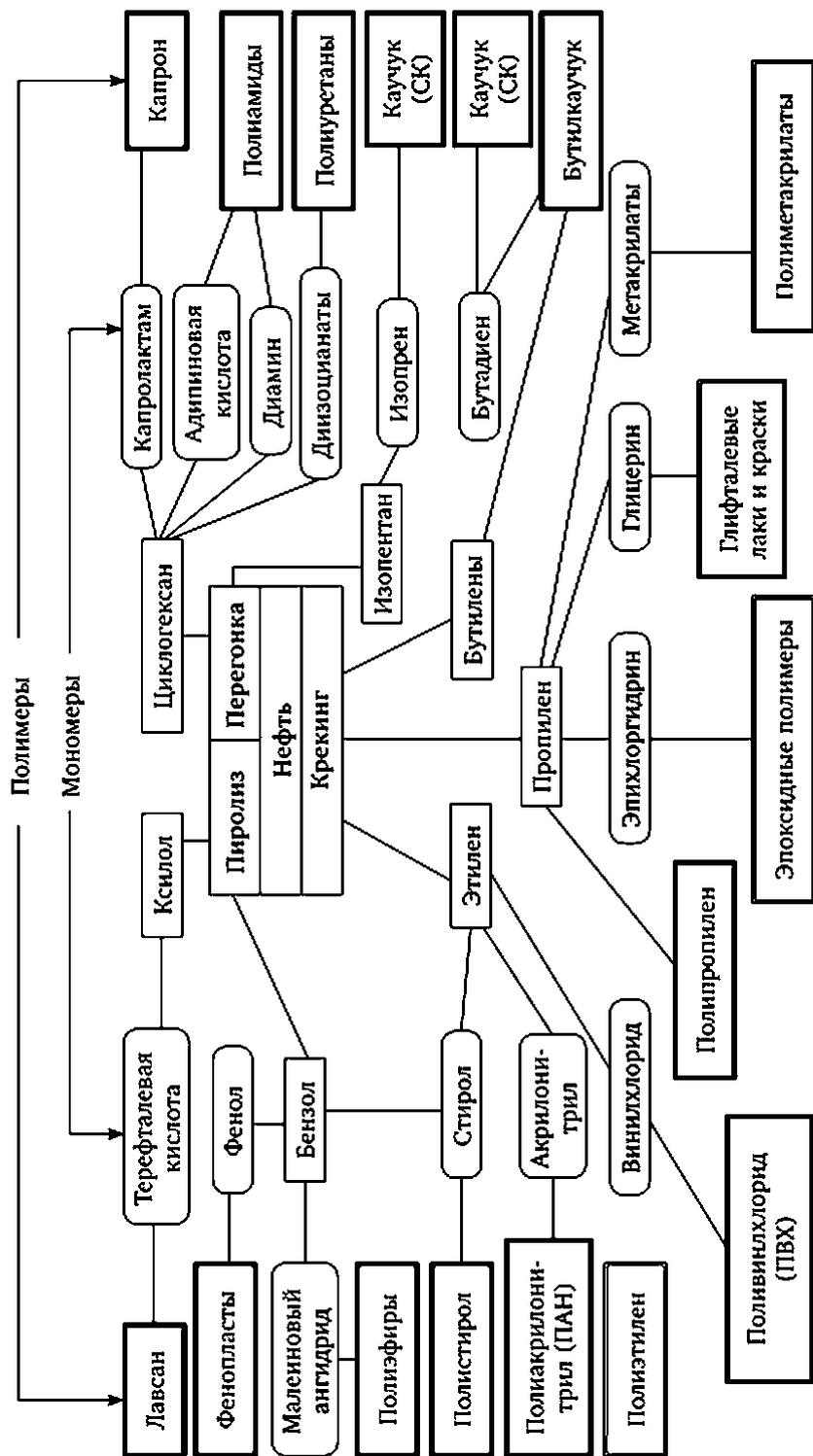


Рис. 4. Схема переработки нефти в полимеры

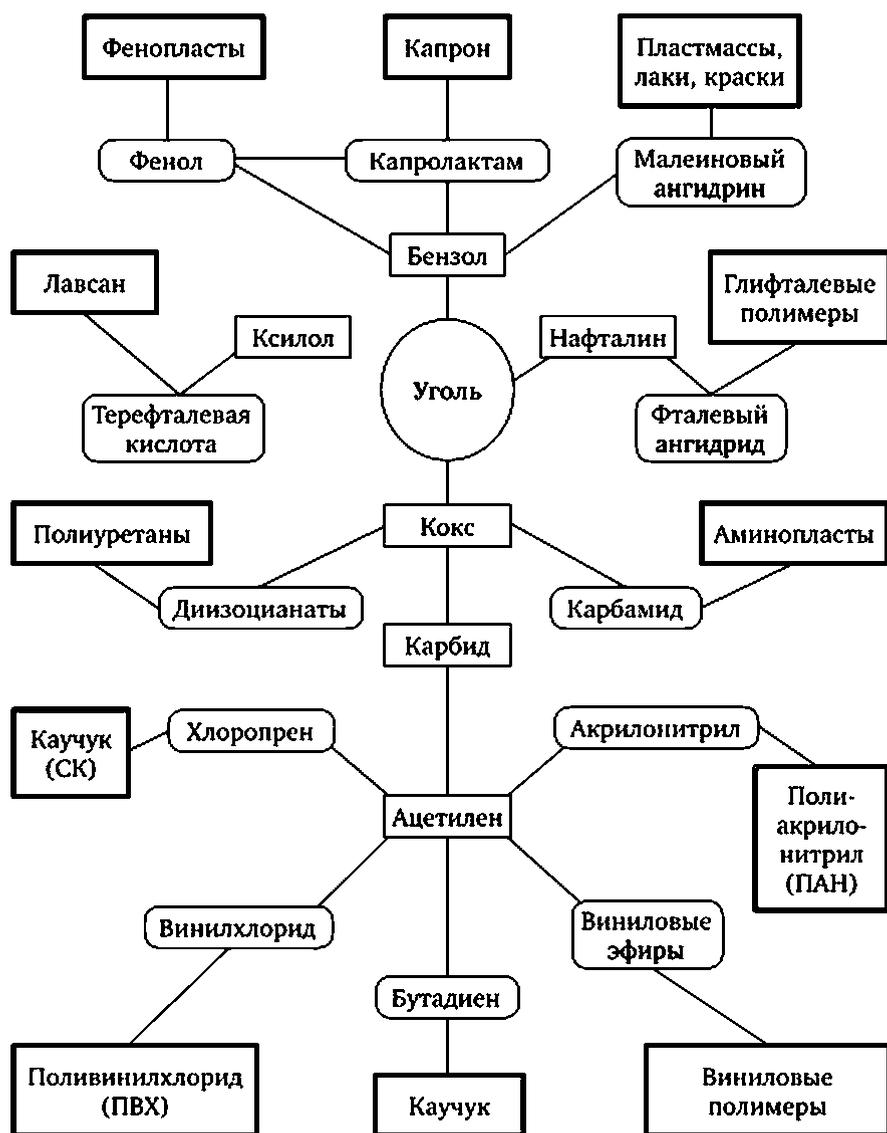


Рис. 5. Схема переработки каменного угля в полимеры

2.2. Полимеризация

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

Как и всякая химическая реакция, полимеризация протекает с разрывом одних валентных связей и возникновением других. Раз-

рыв связей может происходить гомолитически с возникновением свободных радикалов или гетеролитически с образованием ионов.

Механизм реакции цепной полимеризации основан на теории цепных реакций, разработанной лауреатом Нобелевской премии академиком Н. Н. Семеновым.

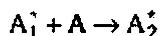
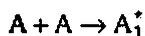
При цепной полимеризации развитие кинетической цепи сопровождается ростом молекулярной цепи.

Согласно теории цепных реакций процесс полимеризации протекает в три стадии:

1) образование активного центра (инициирование)



2) рост цепи



.....



3) обрыв цепи



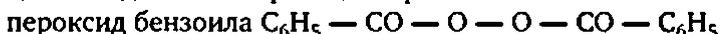
Активные центры передаются другим мономерным звеньям, и после каждого присоединения количество активных центров остается постоянным, а длина растущей полимерной частицы увеличивается.

В зависимости от характера промежуточных активных частиц различают радикальную и ионную полимеризацию.

2.2.1. Радикальная полимеризация

При *радикальной полимеризации* молекулы мономеров могут превращаться в *свободные радикалы* под влиянием теплоты, света, ионизирующей радиации, некоторых химических соединений (инициаторов) и др. В зависимости от этого радикальная полимеризация делится на термическую, фотохимическую, радиационную, инициированную и др.

Полимеризация в присутствии инициаторов, или *инициированная полимеризация*, является наиболее распространенным методом получения высокомолекулярных соединений. В качестве инициаторов используют в небольших количествах (0,1—1 %) неорганические и органические пероксиды, гидропероксиды, азо-, diaзосоединения и др., которые легко распадаются на свободные радикалы. Чаще всего для полимеризации применяют:



пероксид ацетила $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3$

гидропероксид *трет*-бутила $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{O} - \text{OH}$

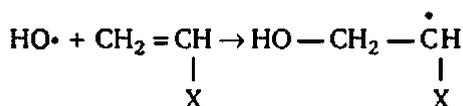
Радикальная полимеризация как процесс цепной реакции протекает в три элементарные стадии.

Рассмотрим процесс полимеризации виниловых мономеров в присутствии инициаторов, в частности пероксида водорода.

На первой стадии происходит активация, или инициирование.

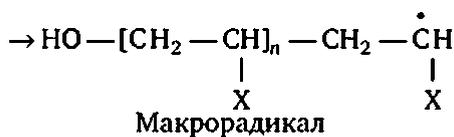
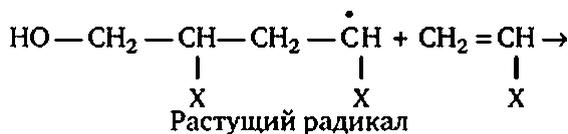
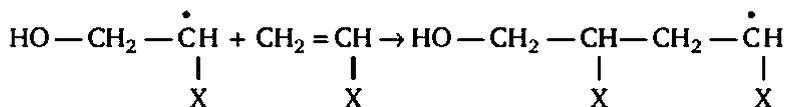
Пероксиды легко распадаются при нагревании на свободные радикалы, например $\text{HO}-\text{OH} \rightarrow 2\text{HO}\cdot$.

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



На второй стадии происходит рост цепи.

Реакция роста осуществляется путем присоединения к свободным радикалам молекул мономера и образования макрорадикала с последующей передачей цепи:

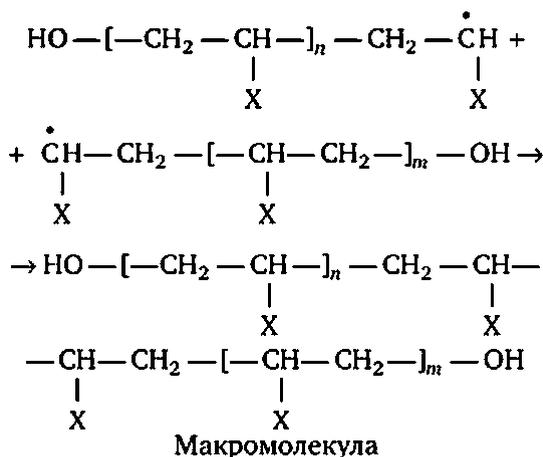


По мере израсходования молекул мономера концентрация активных макрорадикалов в реакционной среде увеличивается и в какой-то момент происходит насыщение или дезактивация макрорадикалов.

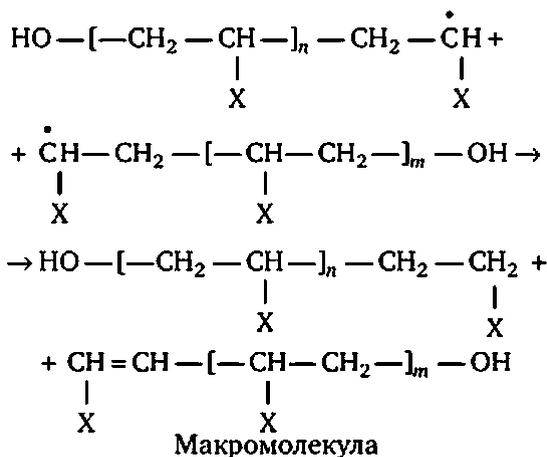
На третьей стадии происходит обрыв цепи.

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

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



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



Обрыв растущей цепи возможен и в результате взаимодействия свободного радикала с молекулой низкомолекулярного соединения. При этом также прекращается рост цепи. Такие низкомолекулярные вещества называются *ингибиторами* (к ним относятся, например, гидрохинон, тринитробензол и др.). Химические соединения, которые являются только агентами передачи цепи, не влияют на скорость полимеризации, но определяют молекулярную массу полимера, называются *регуляторами* полимеризации. Регуляторы вводят в реакционную смесь в строго дозированных количествах. Очевидно, что на скорость реакции радикальной полимеризации и на свойства получаемого полимера большое влияние могут оказы-

вать примеси, растворители, присутствующие в реакционной среде, играя роль инициаторов, ингибиторов, регуляторов. Поэтому высокая степень чистоты мономера является определяющей при получении однородного полимера высокого качества.

2.2.2. Ионная полимеризация

При *ионной полимеризации* активным центром является ион углерода. В случае положительного иона углерода — карбониевого иона или карбокатиона (C^+), реакцию полимеризации называют соответственно карбониевой, или *катионной*. В случае отрицательно заряженного иона углерода — карбаниона (C^-), реакцию полимеризации называют карбанионной, или просто *анионной*. Для превращения углерода в ион применяют различные катализаторы, и поэтому ионная полимеризация называется также *каталитической*.

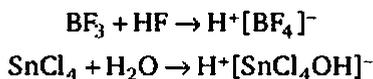
Катионная полимеризация. Процесс получения полимеров протекает в три стадии.

Превращение мономера в активную форму — катион: образование активных центров; переход мономера в катион.

Рост цепи: к карбониевому иону присоединяются мономеры с образованием высокомолекулярных катионов с регенерацией иона карбония на конце цепи.

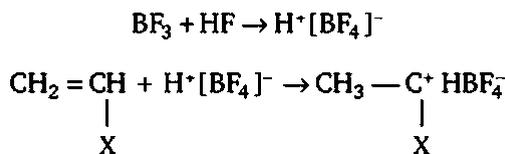
Обрыв цепи: разрушение или «гашение» макроиона с образованием макромолекулы.

В качестве *катализаторов* катионной полимеризации чаще всего применяют галогениды металлов, т. е. катализаторы Фриделя — Крафтса. Наиболее широкое применение нашли соединения: $AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, $TiCl_4$ и др., а также неорганические кислоты. Катализаторы катионной полимеризации активируются *сокатализаторами* — водой, галогенводородами и другими соединениями. Например, при полимеризации мономеров в присутствии катализаторов и сокатализаторов на первой стадии образуется комплексная кислота:



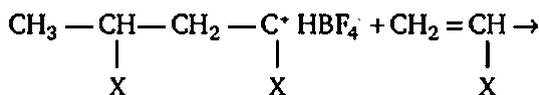
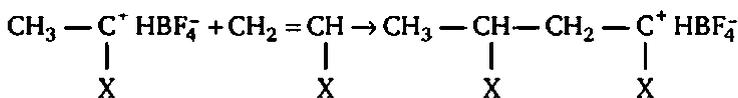
В качестве примера рассмотрим механизм катионной полимеризации виниловых мономеров.

Активация

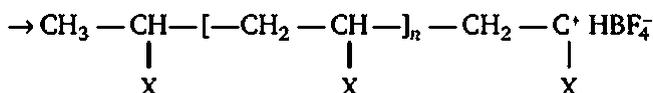


Протон присоединяется согласно правилу В. В. Марковникова.

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

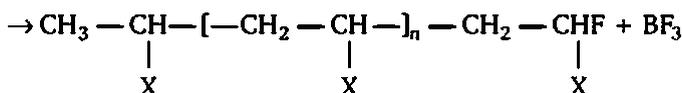
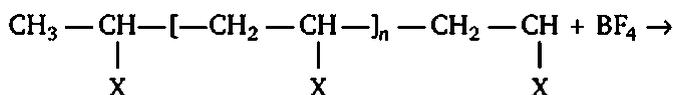
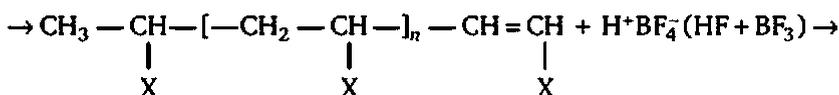
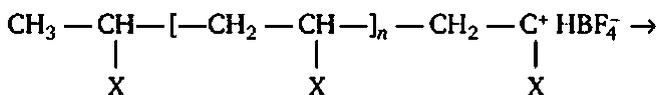


Растущий карбокатион



Макрокарбокатион

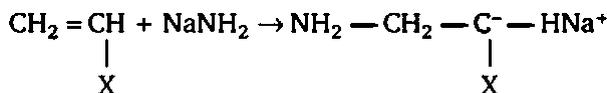
Обрыв цепи происходит в результате протекания ряда реакций:



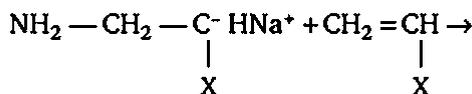
Анионная полимеризация. В качестве катализаторов анионной полимеризации применяются щелочные металлы, их гидриды, амиды, металлоорганические соединения, некоторые щелочи и др.

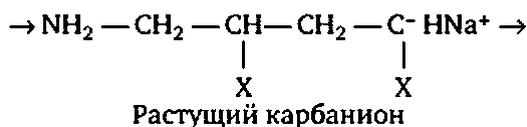
Например, полимеризация виниловых мономеров в присутствии амида натрия в жидком аммиаке протекает по следующей схеме.

Активация — образование карбаниона:

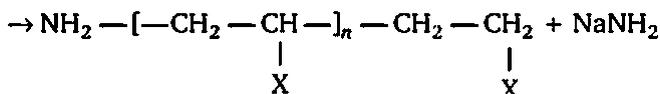
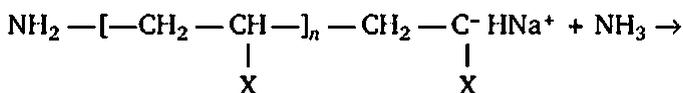
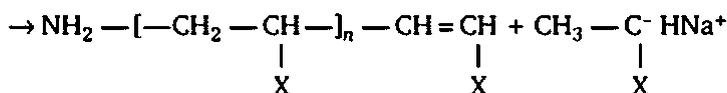
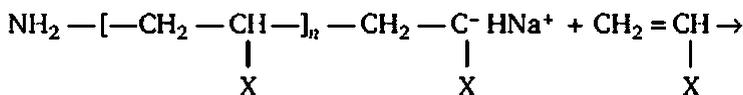


Рост цепи происходит за счет присоединения молекул мономера к растущему карбаниону:





Обрыв цепи осуществляется за счет передачи цепи через молекулы мономера или присутствующих веществ (NH_3):



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

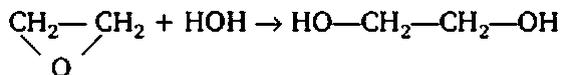
Скорость процесса ионной полимеризации и степень полимеризации полученного полимера зависят от природы мономера, катализатора, сокатализатора, растворителя, от условия проведения процесса — температуры, концентрации реагирующих веществ.

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.

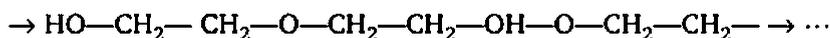
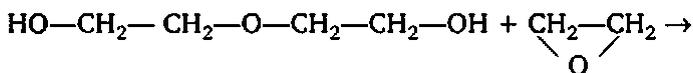
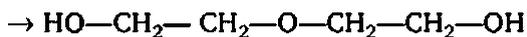
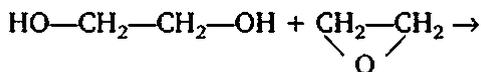
Ниже приводятся примеры ступенчатой полимеризации.

Полимеризация этиленоксида:

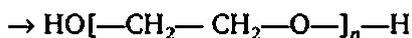
образование активного центра протекает по схеме



Рост цепи происходит за счет переноса (миграции) атома водорода активного центра к молекуле мономера и разрушения цикла или двойной связи

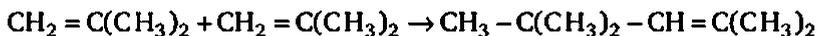


Растущая цепь



Макромолекула

Полимеризация изобутена:



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

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

Ниже рассмотрено влияние различных факторов на процесс полимеризации.

Свойства полимера, получаемого путем полимеризации, помимо природы инициаторов, катализаторов и их концентрации, существенно зависят от температуры и давления процесса. С повышением как температуры, так и давления значительно увеличивается скорость полимеризации. Изменение температуры влияет также на строение образующихся полимеров. Так, полимеризация бутадиена при повышенных температурах приводит к образованию ци-

клического димера, а не цепных макромолекул. Цепные молекулы бутадиена образуются при температуре ниже 60 °С. Установлено, что большинство мономеров при более низких температурах образует полимеры с высокой молекулярной массой. С повышением температуры происходит увеличение степени разветвленности полимера.

Повышение давления позволяет понизить температуру полимеризации, что дает возможность получить полимеры с более высокой молекулярной массой, а также увеличить скорость процесса.

2.2.3. Способы проведения полимеризации

Процесс полимеризации проводят следующими основными способами:

- в блоке или массе;
- в растворе;
- в эмульсии;
- в суспензии (в гранулах).

Полимеризация в блоке или массе. Блочную полимеризацию проводят в массе жидкого мономера при определенных температуре и давлении. Если полимер растворяется в мономере, то постепенно по мере протекания процесса вязкость раствора увеличивается и он 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, полиметакрилат, поливинилацетат, полибутадиен и др. Использование этого метода в технике ограничено, поскольку он обладает рядом недостатков. Полимеры, полученные таким способом, отличаются большой полидисперсностью, что связано с повышением вязкости реакционной 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 происходит передачи цепи через молекулу полимера, и макромолекула приобретает разветвленное строение. Местные перегревы обуславливают разное давление паров мономера в различных точках 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. Отмеченные недостатки можно уменьшить или сократить путем

проведения процесса полимеризации при низких температурах и небольшой скорости.

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. В зависимости от того, растворяется или нет полимер в растворе, его осуществляют двумя путями.

По первому способу в растворителе растворяется мономер и образующий полимер. Такой раствор можно использовать непосредственно в виде лаков, клеев и различного рода пропиток. Этот способ часто называют *лаковым*.

По второму способу мономер растворяются в применяемом растворителе, а полимер не растворяется в нем. По мере образования полимер выпадает в осадок, который выделяют из реакционной среды.

Полимеризация в растворе имеет ряд преимуществ по сравнению с блочной полимеризацией: перемешивание раствора улучшает теплообмен и получаемый полимер более однороден по молекулярной массе, хотя она и не очень высока. Небольшая молекулярная масса полимера связана с протеканием реакций передачи цепи через молекулы растворителя, которые весьма интенсивны, если последние содержат подвижные атомы или группы атомов. Такие растворители играют роль регулятора (телогена) и полимеризация называется *теломеризацией*.

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

Эмульсионная полимеризация проводится в жидкости, не растворяющей ни мономер, ни образующийся полимер. Мономер диспергируется в жидкости (чаще в воде) и полимеризуется в виде эмульсии. Полученный продукт представляет собой раствор, похожий на латекс натурального каучука. Часто эмульсионную полимеризацию называют *латексной*. Эмульсии термодинамически неустойчивы. Для повышения их устойчивости добавляют эмульгаторы, которые представляют собой поверхностно-активные вещества, адсорбирующиеся на поверхности раздела двух фаз (мономер — растворитель). В качестве эмульгаторов применяются вещества, содержащие полярную группу с достаточно большим углеводород-

ным остатком, например соли высших карбоновых кислот (мыла), алкилсульфокислот и др. Реакция полимеризации происходит в мицеллах мыла, содержащих растворенный в них мономер. В конце полимеризации реакционная среда представляет собой по существу синтетический латекс. При нагревании и добавлении электролитов (кислоты, соли) происходит коагуляция латекса с выпадением полимера в виде порошка. Латексные полимеры удобны для приготовления резиновых смесей, с которыми легко смешиваются наполнители и другие ингредиенты.

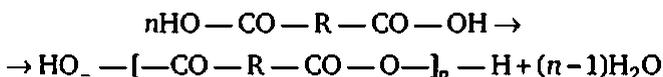
Они широко применяются для формования волокна, пропитки, в производстве водных красок (с добавлением красителей), в качестве клеев и др.

Суспензионная полимеризация проводится также как эмульсионная, но только вместо эмульгаторов используют гидрофильные полимеры, такие как крахмал, желатин, поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, а также стабилизаторы в виде тонкодисперсной глины, оксида алюминия, талька и др. Стабилизаторы адсорбируются на поверхности капель, образующихся при перемешивании дисперсии мономера и воды, и препятствуют их слиянию. Капли имеют достаточно большие размеры (в диаметре 0,1—5 мм), полимеризация происходит внутри них, образуя шарообразные частицы в виде гранул, бисера, которые легко оседают при прекращении перемешивания. Суспензионная (или *бисерная, гранульная, жемчужная*) полимеризация по существу является разновидностью блочной полимеризации, поскольку гранулы представляют собой «микроблоки». При эмульсионной и суспензионной полимеризации за счет протекания процесса в мицеллах, микроблоках интенсивное перемешивание исключает перегревы, что облегчает отвод теплоты, обеспечивает получение полимеров с высокой молекулярной массой, с малой полидисперсностью, а также высокомолекулярных соединений стереорегулярной структуры.

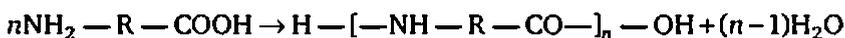
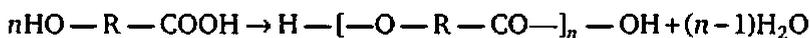
2.3. Поликонденсация

Получение высокомолекулярных соединений по реакциям поликонденсации происходит за счет взаимодействия между собой мономеров с би- и более функциональными группами. Поликонденсация характерна для веществ, содержащих в своем составе не менее двух функциональных групп: группы OH, подвижные атомы водорода, NH₂, COOH, галогены и др. Функциональность мономеров оказывает влияние на строение и свойства получаемых полимеров. При поликонденсации бифункциональных соединений получают линейные или циклические высокомолекулярные продукты, а в случае три-, тетрафункциональных соединений — полимеры разветвленного и пространственного строения. Реакции поликонденсации могут протекать различными путями.

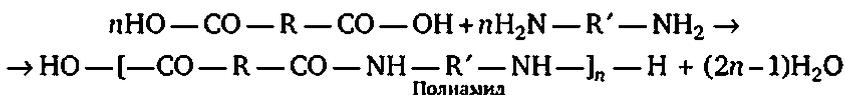
Взаимодействием молекул мономеров с однотипными функциональными группами; примерами таких реакций является синтез простых полиэфиров, полиангидридов:



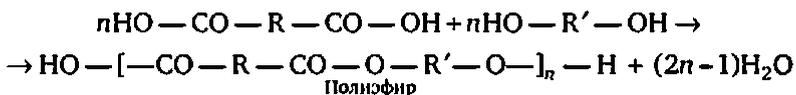
Взаимодействием молекул с разнотипными функциональными группами, например оксикислот и их галогенангидридов, аминокислот и их галогенангидридов. Так,



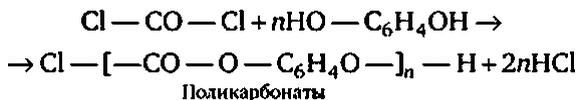
Взаимодействием мономеров с разнородными функциональными группами. Таким образом реагируют многоосновные кислоты, их хлорангидриды с ди- и триаминами, двух- и трехатомными спиртами, угольная кислота с дифенолами, изоцианаты с аминами и спиртами. Примерами таких полимеров являются полиамиды, полиэфиры и др.:



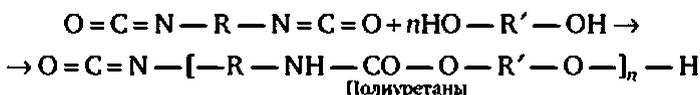
или



Поликарбонаты получают из угольной кислоты и их производных (хлорангидридов, диэфиров) и дифенолов:



Взаимодействием диизоцианата с диаминами или двухатомными спиртами получают полиуретаны:

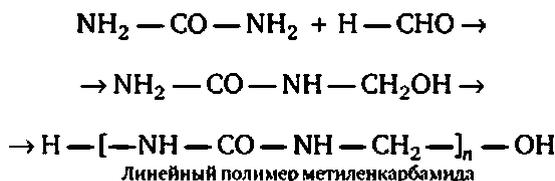


Поликонденсацией с присоединением. По этому механизму протекает взаимодействие фенолов, анилинов, карбамида, меламина с альдегидами. Так, фенол реагирует с формальдегидом с предварительным присоединением, затем с отщеплением воды:



При дальнейшем нагревании новолак легко приобретает разветвленное строение (резол) или пространственную сетку (резит).

При взаимодействии карбамида, меламина и других азотсодержащих соединений с альдегидами образуются линейные полимеры метиленкарбамида:



Линейный полимер при хранении или нагревании может приобретать трехмерное строение.

Поликонденсация — равновесный обратимый процесс. Скорость поликонденсации повышается в присутствии катализаторов: минеральных кислот, кислых солей, оксидов металлов, галогенидов металлов, щелочей.

Поскольку поликонденсация является обратимым процессом, то при установлении равновесия образуется полимер с определенной молекулярной массой. Молекулярная масса (20—50 тыс.) полимера, полученного поликонденсацией, как правило, имеет меньшую величину, чем полимера, полученного полимеризацией. Для получения полимера с более высокой молекулярной массой необходимо соблюдать строго эквивалентные соотношения исходных мономеров и удалять низкомолекулярные побочные продукты из реакционной среды, сдвигая тем самым равновесие в сторону образования высокомолекулярного продукта. Избыточное количество одного из исходных мономеров всегда приводит к образованию продуктов с более низкой молекулярной массой.

Повышение температуры и концентрации мономеров оказывает благоприятное влияние на поликонденсацию, но способствует обратной реакции — деструкции. Реакция деструкции обусловлена взаимодействием макромолекул с низкомолекулярными продуктами поликонденсации, а также с 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 приводит к исчезновению концевых функциональных групп и к прекращению роста полимерной цепи, а также к деструкции высокомолекулярных соединений. Эти процессы способствуют уменьшению молекулярной массы полимера.

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—20 °С. Для предотвращения протекания побочных реакций (окисления, деструкции, декарбоксилирования и др.) процесс проводят в инертной среде и заканчивают обычно в вакууме (для более полного удаления выделяющихся побочных веществ). Например, полиамид получают в автоклаве из нержавеющей стали в отсутствие воздуха при температуре 200 °С.

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

Эмульсионная поликонденсация является одним из гетерофазных способов получения высокомолекулярных соединений. В качестве дисперсионной среды используется вода.

2.4. Особенности процессов полимеризации и поликонденсации

Полимеризация	Поликонденсация
<ol style="list-style-type: none"> 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. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Элементарный акт происходит в результате взаимодействия двух молекул би-, полифункциональных соединений. 2. В каждом элементарном акте происходит исчезновение двух активных центров (функциональных групп каждого из мономеров). 3. Уменьшение количества мономера происходит постепенно, наибольшее количество его уменьшается на начальной стадии. Молекулярная

Полимеризация	Поликонденсация
Молекулярная масса полученного полимера в дальнейшем не изменяется. 4. Увеличение продолжительности полимеризации приводит к возрастанию количества выхода полимера; длительность процесса не влияет на молекулярную массу полимера	масса полимера возрастает по мере протекания реакции. 4. Увеличение продолжительности поликонденсации приводит к возрастанию молекулярной массы полимера до определенного предела; длительность процесса не влияет на выход полимера

Список литературы

1. Высокомолекулярные соединения : учебник и практикум для академического бакалавриата / под редакцией А. Б. Зезина. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.
2. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения. В 2 частях. Ч. 1 : учебник для академического бакалавриата / В. В. Киреев. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.
3. Конюхов, В. Ю. Физико-химические основы полиграфического производства : учебник для прикладного бакалавриата / В. Ю. Конюхов, С. Х. Папикян. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.
4. Савельянов, В. П. Общая технология полимеров : учебное пособие / В. П. Савельянов. — Москва : ИКЦ Академкнига, 2007.
5. Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы : учебное пособие для вузов / под редакцией М. Л. Кербера. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.

Глава 3. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ФИЗИКОХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Гибкость макромолекулярной цепи

Физико-химические, физико-механические, электрические и другие свойства высокомолекулярных соединений и их поведение в различных условиях согласно теории химического строения А. М. Бутлерова определяются 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 этой ординарной связи, как вокруг 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.

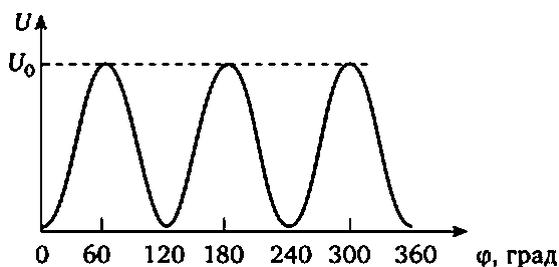


Рис. 6. Изменение потенциальной энергии при внутреннем вращении этана (минимум энергии соответствует *транс*-форме)

На рис. 6 показана зависимость потенциальной энергии от угла поворота для симметричных молекул этана.

Рассмотрим внутреннее вращение на примере простейших молекул этана (рис. 7) и 1,2-дихлорэтана (рис. 8). Несмотря на равно-

ценность атомов водорода и их предельное симметричное расположение, внутреннее вращение С—С-связи этана сопровождается изменением потенциальной энергии молекулы, т. е. вращение заторможенное. Величина этой энергии, или изменение потенциальной энергии U молекулы, является функцией угла поворота φ и описывается уравнением:

$$U = 0,5U_0(1 - \cos\varphi),$$

где $0,5U_0$ — амплитуда потенциальной энергии; φ — угол поворота.

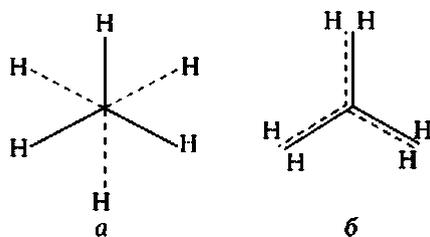


Рис. 7. Конформация молекулы этана:
а — транс-форма; б — цис-форма

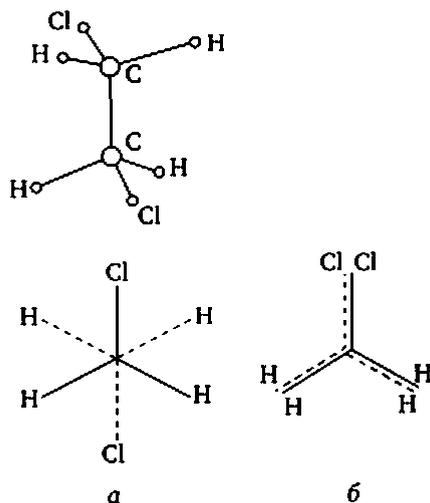


Рис. 8. Конформация молекулы 1,2-дихлорэтана:
а — транс-форма; б — цис-форма

Более сложные конфигурации имеют несимметричные молекулы относительно оси вращения, например в соединениях типа $X-CH_2-CH_2-X$, такие как 1,2-дихлорэтан, *n*-бутан, янтарная кислота и т. д.

Наличие двух электроотрицательных и взаимоотталкивающих атомов хлора в 1,2-дихлорэтано или СООН-группы в случае янтарной

кислоты, а также объемных CH_3 -групп в *n*-бутане и др. значительно увеличивает потенциальную энергию *цис*-формы по сравнению с этаном. Изменение внутренней энергии молекулы при повороте групп CH_2Cl относительно друг друга происходит более сложным образом (рис. 9). На этом рисунке приведены проекции молекулы дихлорэтана на плоскость, перпендикулярную оси вращения. Молекулы дихлорэтана в проекциях с углом поворота 0° ; 120° ; 240° ; 360° и т. д. наиболее устойчивы, а переход через положение 180° наиболее затруднен. Дихлорэтан — это смесь молекул дихлорэтана с разными углами поворота в наиболее устойчивых положениях (*поворотных изомеров*). Переход от одного поворотного изомера к другому, происходящий за счет энергии теплового, механического или другого внешнего воздействия на молекулу, называется *конформационным превращением*, а формы молекул, переходящие друг в друга без разрыва химических связей, называются *конформациями*.

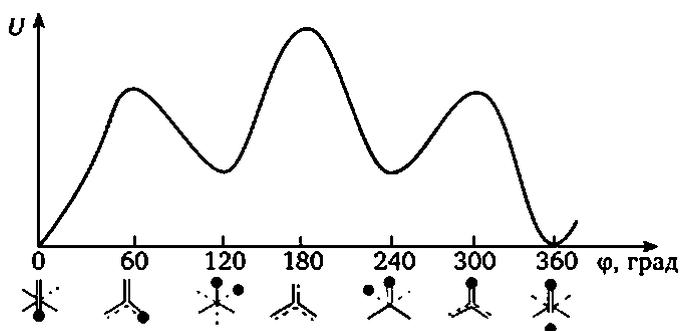


Рис. 9. Изменение потенциальной энергии при внутреннем вращении 1,2-дихлорэтана (внизу — проекции молекулы, соответствующие разным углам поворота)

Аналогичное представление о внутреннем вращении в макромолекулах было введено В. Куном, Г. Марком и Е. Гуттом. В макромолекулах происходит свободное вращение звеньев цепи относительно друг друга. Однако следует иметь в виду, что энергия активации, требуемая на поворот частей макромолекулы вокруг определенной связи, гораздо больше, чем для низкомолекулярных соединений вследствие огромных размеров самих макромолекул. Таким образом, поворот вокруг какой-нибудь одной связи в макромолекуле вызывает пространственные перемещения значительного числа близлежащих атомов. Эти перемещения в той или иной степени влияют на величину потенциального барьера вращения. Изменение потенциального барьера макромолекул зависит от угла поворота φ (рис. 10).

Если одно положение звена цепи характеризуется потенциальной энергией U_1 , а другое положение, которое приобретает звено в результате теплового движения, — энергией U_2 , то энергия пере-

хода 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* макромолекулы. Разность 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 невелика, 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.

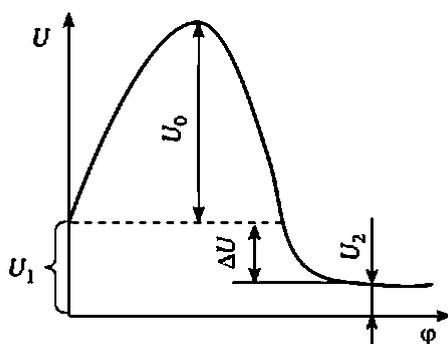


Рис. 10. Энергия активации вращения полимерной цепи в зависимости от угла поворота звена

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 уравновешивают силы отталкивания и молекулы оказываются в равновесии.

Меж- или внутримолекулярное взаимодействие чаще всего определяется ван-дер-ваальсовыми силами — дипольным, индукционным, дисперсионным взаимодействием, а также водородной связью. На примере полипептидов или полиамидов наглядно проявляется любой тип физико-химического взаимодействия между макромолекулами (рис. 11).

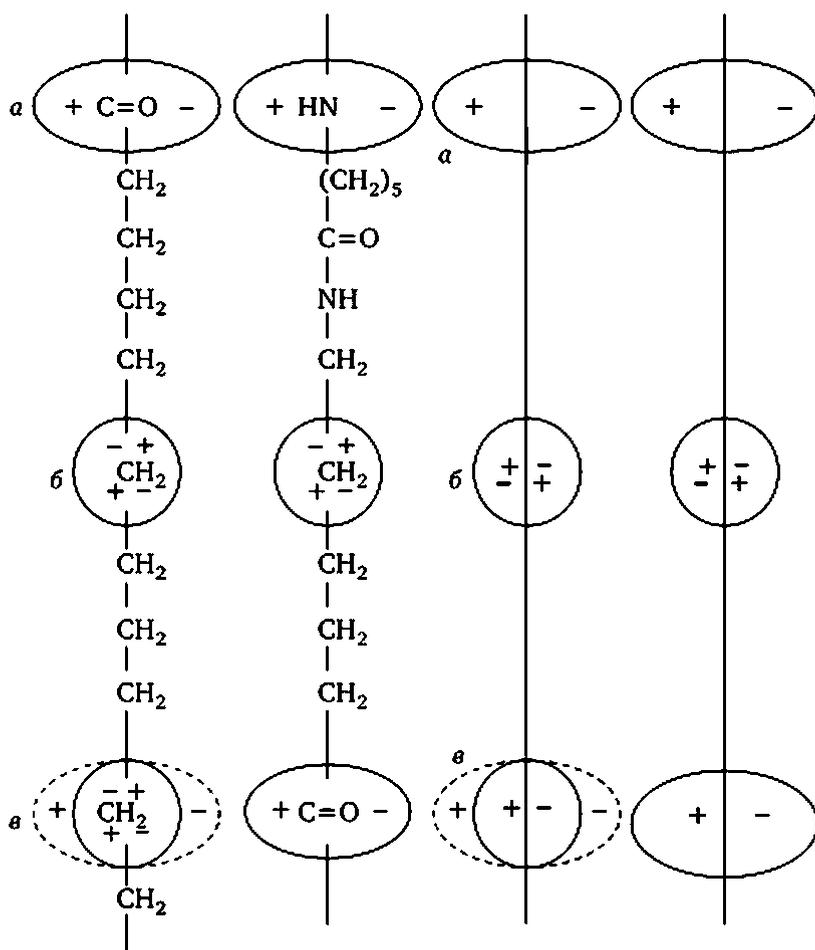


Рис. 11. Схема ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия:
 а — дипольное; б — деформационное; в — дисперсионное

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 частицей, поляризующейся под действием диполя (полярной молекулой). Поляризация происходит в результате

смещения электронов в неполярной молекуле или частице и образованием наведенного диполя (рис. 11, б). Величина такого взаимодействия немного меньше дипольного.

Дисперсионное (лондоновское) взаимодействие возникает между двумя электронейтральными частицами (рис. 11, в) любых молекул. Взаимодействие незаряженных частиц можно объяснить таким образом: каждая незаряженная частица 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 частицы и электронами другой возникает слабое взаимодействие, а затем положение меняется (рис. 12). Величина дисперсионного взаимодействия находится в пределах от 4 до 5 Дж.

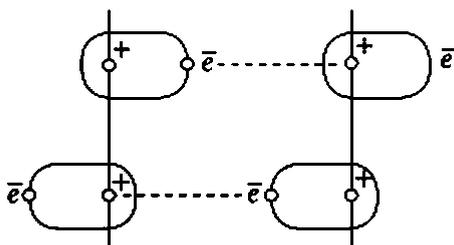


Рис. 12. Схема дисперсионных сил взаимодействия

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 частицу — голый протон, который обладает большой проникающей способностью по отношению к электроотрицательным частицам кислорода, азота, галогенов и др. (рис. 13). Величина водородной связи находится в пределах десятков джоулей, как и у деформационных сил взаимодействия.

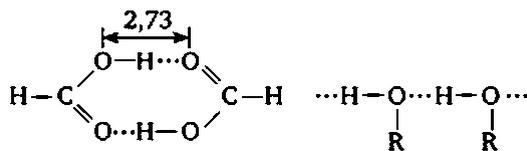


Рис. 13. Схема образования водородной связи

В реальности макромолекулы окружены другими подобными себе макромолекулами и, естественно, что между ними существуют различные виды межмолекулярного взаимодействия, которые отражаются на степени заторможенности вращения. Учет всех взаимодействий макромолекулы представляет собой большую сложность,

поэтому для количественных расчетов учитывается только внутримолекулярное взаимодействие химически не связанных между собой атомов или атомных групп одной и той же цепной молекулы полимера.

Различают два вида внутримолекулярного взаимодействия:

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

2) взаимодействие *дальнего порядка*, т. е. взаимодействие атомов или групп атомов, расположенных в цепи на значительных расстояниях друг от друга, при условии, что 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 ее части относительно другой изменяется вследствие внутримолекулярного взаимодействия. Вид кривой зависит от химического строения полимера. Для любой цепной молекулы можно построить кривые зависимости $U = f(\varphi)$, как было показано выше (см. рис. 7 и 9).

Гибкость макромолекулы зависит от величины потенциальной энергии вращения, молекулярной массы, размера и полярности заместителей боковой цепи, их частоты, частоты пространственной сетки, температуры, конфигурации и конформации макромолекул.

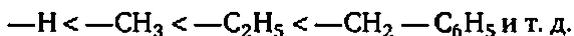
При отсутствии в макромолекулах больших объемных заместителей и заместителей, содержащих полярные группы или атомы, способных образовывать водородные связи, потенциальные барьеры вращения вокруг одинарных связей имеют небольшие значения (например, полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен). Если ввести в макромолекулу полярные заместители, то внутри- и межмолекулярные взаимодействия резко увеличиваются, соответственно возрастает потенциальный барьер и вращение становится более заторможенным.

Существенную роль при этом играют количество, частота их расположения вдоль цепи, а также степень полярности. Такие полимеры характеризуются большим значением потенциального барьера, затрудненным изменением конформации макромолекулы и большей жесткостью, например, поливиниловый спирт, поливинилхлорид, полиакрилонитрил и др. При редком расположении полярных групп вдоль цепи их взаимодействием можно пренебречь. Так, молекулы бутадиенстирольного каучука, хлоропренового, бутадиеннитрильного и других обладают большой гибкостью.

В полимерах гетероцепного ряда — полиэфирах, полиамидах, полиуретанах и др. — потенциальные барьеры вращения вокруг связей невелики и их макромолекулы должны отличаться большой гибкостью. Однако их гибкость значительно уменьшается за счет

возникновения водородных связей между звеньями соседних цепей. Примерами этого могут служить целлюлоза, полипептиды и др.

На гибкость полимерной цепи оказывают влияние также размер и масса боковых заместителей. В полимерах с большими заместителями изменение конформации цепи требует значительных затрат времени и энергии. Так, вращение звеньев в полистироле происходит с большим трудом, поэтому его полимерная цепь отличается малой гибкостью. Гибкость в цепи понижается с увеличением объема боковых заместителей:



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

Если в полимере между звеньями соседних молекул межмолекулярное или химическое взаимодействие проявляется «редко» (слабосшитый полимер), то подвижность большинства звеньев остается неизменной. Гибкость цепи полимера при этом почти такая 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 повышением температуры. Когда кинетическая энергия равна его потенциальному барьеру или больше, 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 молекулярных цепей 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 синдиотактические и особенно атактические.

3.2. Агрегатные и фазовые состояния полимеров

Состояния высокомолекулярных соединений определяют свойства полимерных тел. Различают агрегатные и фазовые состояния веществ. Так, низкомолекулярные вещества могут иметь три агрегатных 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. Поступательное и вращательное движения молекул практически отсутствуют. Молекулы или группы атомов колеблются 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 находится в газообразном состоянии. Для таких молекул характерно хаотичное поступательное, вращательное и колебательное движение. 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 движутся подобно газам, а по плотности упаковки они приближаются к твердым веществам. Молекулы жидкости, имея значительную подвижность, легко перемещаются, их центры равновесия непрерывно изменяют свое положение, поэтому они легко меняют форму, обладают текучестью под действием небольших усилий. Таким образом, агрегатные состояния отличаются друг от друга характером движения молекул и плотностью их упаковки.

Различие в подвижности молекул обуславливает различные свойства вещества, в частности разный механизм диффузии. 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 про-

текает значительно медленнее, чем в жидкостях и газах. Молекулы в твердых телах, как было отмечено выше, передвигаются с места на место сравнительно редко, больше они совершают колебательные движения 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 необходимо рассмотреть понятие *фаза*. Существует структурное и термодинамическое понимание термина фаза (для низкомолекулярных веществ эти понятия совпадают). В термодинамике понятие «фаза» включает часть системы, которая имеет границу раздела и отличается от других частей термодинамическими свойствами (температурой, давлением и др.). Фаза должна обладать достаточным объемом, чтобы можно было 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 вещество может находиться в кристаллическом, жидком и газообразном состоянии.

Кристаллическая фаза 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 молекулы.

Жидкая фаза характеризуется *ближним порядком*, т. е. таким порядком, 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 сохраняется таким же, как и в жидкости. Примером такого состояния являются

студни, гели и др. Одному и тому же фазовому состоянию может соответствовать несколько агрегатных состояний. Например, жидкому фазовому состоянию может соответствовать два агрегатных: жидкое и твердое (стеклообразное) состояния.

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 теплоты, т. е. скачкообразным изменением внутренней энергии и удельного объема. Это — процессы плавления, испарения, сублимации и др. Фазовый переход *второго* порядка происходит плавно, без изменения внутренней энергии и удельного объема, без поглощения и выделения теплоты. В высокомолекулярных соединениях агрегатное и фазовое состояния связаны с большой молекулярной массой и высокой температурой кипения. Полимеры до достижения температуры кипения разлагаются. Поэтому высокомолекулярные соединения не имеют газообразного состояния, они находятся в жидком и твердом состояниях.

Аморфные полимеры в твердом агрегатном состоянии в зависимости от температуры могут находиться в двух *физических* состояниях: стеклообразном и высокоэластическом (последнее не характерно для низкомолекулярных веществ). Такое деление 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 в то же время 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 высокоэластическое состояние является промежуточным между твердым стеклообразным и жидким.

Таким образом, для высокомолекулярных соединений характерны три физических состояния — стеклообразное, высокоэластическое 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 называемой переохлажденной жидкости, 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 вязкость жидкости может иметь величину 10^{13} Пз, близкую вязкости твердого тела. При этом жидкость отвердевает, не образуя кристаллической решетки, т. е. вещество переходит в стеклообразное состояние, застекловывается. Температура, при которой аморфное вещество стеклится, 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.

3.3. Структура полимеров

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

Агрегатные и фазовые состояния и упорядоченность высокомолекулярных соединений связаны с большим размером их молекул. Расположение макромолекул в полимерах свидетельствует об их большой длине и гибкости. Поэтому в полимерах в качестве структурного элемента может выступать либо отдельная макромолекула, либо отдельные ее участки (сегменты, звенья), большие или меньшие, что 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 считаются отдельные участки (звенья, сегменты) цепи. Тогда понятие о ближнем и дальнем порядке будет 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 мы имеем ближний порядок. Для двух видов структурных единиц в полимерах эти расстояния будут разными: для звеньев или сегментов они значительно меньше, чем для макромолекулы. Следовательно, одно и то же расстояние будет большим для звеньев или сегментов и малым для макромолекулы. Поэтому при наличии упорядоченности в полимерах необходимо определить, 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 возможных расположения структурных единиц макромолекул по А. И. Китайгородскому (овальной формой показана проекция звена цепи полимера).

Полимеры имеют кристаллическую решетку при наличии дальнего трехмерного порядка как в расположении цепей, так и в расположении звеньев (рис. 14, а). Строение участков упорядоченности можно определить параметрами элементарной ячейки так же, как для кристаллов низкомолекулярных соединений.

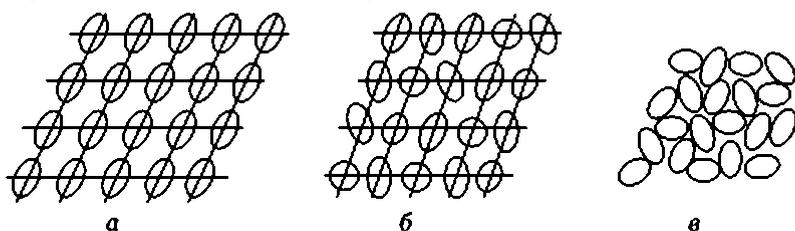


Рис. 14. Поперечное сечение пачки с различными степенями упорядоченности макромолекул и их звеньев:

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

В полимерах возможна высокая степень упорядоченности при отсутствии кристаллической решетки, т. е. упорядоченное расположение центров сечений звеньев при беспорядочной ориентации сечений, или иначе длинные цепи распрямлены и взаимно ориентированы (рис. 14, б).

В полимерах оси цепей не образуют правильные решетки, и звенья расположены беспорядочно, как в жидкости, т. е. макромолеку-

лярные цепи имеют дальний порядок расположения вдоль каждой цепи и ближний порядок расположения самих цепей (рис. 14, в).

Таким образом, в полимерах высокая степень упорядоченности может наблюдаться при кристаллизации или взаимной ориентации цепей в отсутствие 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 довольно 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 на рис. 14, б в состояние на рис. 14, а, а переход от состояния на рис. 14, в к состоянию на рис. 14, 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. При этом практически отсутствуют колебательные движения звеньев и перемещение цепи в целом. *Высокоэластическое* состояние характеризуется колебательным движением 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 в некотором интервале температур. Температура перехода имеет среднее значение — температура стеклования (T_g) и температура текучести (T_f). При температуре ниже и выше температуры стеклования полимер находится в одном и том же фазовом состоянии — аморфном.

Полимерные цепи могут существовать в многочисленных конформационных формах. Крайними формами из них являются глобулы и выпрямленные линейные макромолекулы. В полимерах, имеющих глобулярную форму, макромолекулы в результате тепловых флюктуаций могут образовывать роевые зародыши, форма (ближний порядок) которых приближается к форме шара. В случае выпрямленных макромолекул область ближнего порядка имеет вид тонкого, но длинного пучка (пачки) макромолекул. Внутри этого пучка макромолекулы располагаются 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 собой гибкие длинные образования, которые находятся в непрерывном тепловом движении и в виде беспорядочно перепутанных нитей, было подвергнуто серьезному пересмотру. Считалось, что макромолекулы каучуков и полимеров в высокоэластическом состоянии находятся в полном беспорядке, перепутаны друг с другом и представляют собой просто молекулярный войлок. А в кристаллическом полимере сосуществуют кристаллические и аморфные области. При этом в аморфных областях участки цепей могут взаимно перепутываться.

Академик В. А. Каргин и его ученики предложили теорию упорядоченного строения полимерных тел, которая заключается 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 *лачек*. В разбавленных растворах макромолекулы могут иметь форму клубков — глобул. Для образования клубков макромолекула должна обладать достаточными гибкостью и силами 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 полимер, состоящий из шарообразных клубков — глобул. Размеры глобул весьма разнообразны, 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 частиц является более вероятным процессом, чем образование мономолекулярных глобул. Мономолекулярные глобулы образуют природные белки (инсулин, гемоглобин, лактоглобулин и др.). Глобулярное состояние характерно для феноло-формальдегидных полимеров, поливинилхлорида, полиэпоксидов, силиконовых каучуков и др.

Глобулярные частицы довольно устойчивы и могут образовывать более сложные структуры, но эта способность глобулярных полимеров ограничена. Глобулярные структуры оказывают сильное влияние на физико-механические свойства полимеров, которые находятся в стеклообразном состоянии, но имеют небольшую вязкость и прочность по сравнению с полимерами с выпрямленными молекулами. Разрушение глобулярных полимеров происходит по границам разделов между глобулами. Глобулы при нагревании выше температуры стеклования, а также по мере увеличения концентрации растворов полимеров начинают разворачиваться и 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 их возможностью изменять свою конформацию и перемещаться по частям. Большое межмолекулярное взаимодействие (особенно при наличии полярных групп) способствует образованию пачек макромолекул, что обеспечивает жесткость цепи. Упорядочение цепи в пачках может быть более или менее совершенным (рис. 15, а, б). В. А. Каргин и 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 проходят в разные места пачки (см. рис. 15).

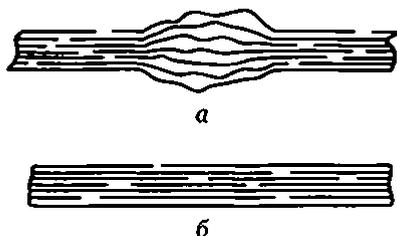


Рис. 15. Схемы пачек макромолекул:

- а — менее упорядоченные пачки с аморфными участками;
 б — более упорядоченные цепи в пачках

Длина пачки во много раз превышает длину одной макромолекулы, что отличает ее от мицеллы. Пачки макромолекул являются про-

стейшими первичными надмолекулярными структурами, характерными 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 сливаются в пачки (подобно слиянию глобул). Слияние пачек макромолекул приводит к образованию *полосатых структур* (рис. 16). Такие структуры характерны для эластомеров (каучуки и др.).

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, их образование 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.

а

б

Рис. 16. Различные структуры из пачек:

а — дендриты; б — полосатые структуры

Таким образом, даже для аморфных полимеров характерны разнообразные надмолекулярные структуры. Эти структуры являются более простыми по сравнению с упорядоченными макромолекулами, находящимися в кристаллических полимерах. При образовании пачки из макромолекул регулярного строения процесс упорядочения, начавшийся в аморфной фазе, продолжается и завершается кристаллизацией, которая имеет высшие формы упорядоченности. Образование одной из таких форм происходит следующим образом: регулярные гибкие макромолекулы при соответствующих термодинамических условиях располагаются внутри пачки так, чтобы обра-

зовать 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 уменьшают свободную поверхностную энергию в системе, но огромные размеры пачек и высокая вязкость полимера в действительности мешают 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. 17, б).

Такой поворот происходит через строго определенные промежутки, для каждого полимера характерны свои значения. Так, для полиэтилена этот промежуток равен 10—20 нм.

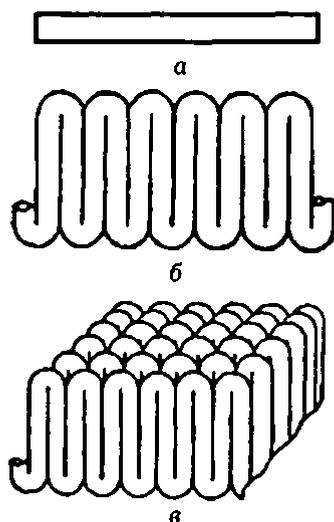


Рис. 17. Схемы пачек полимера:

а — выпрямленная пачка; б — сложенная в ленту пачка; в — пластины, составленные из лент

В местах поворота пачки кристаллическая структура нарушается, при этом происходит некоторое увеличение свободной энергии системы, так как термодинамически такой поворот выгоден. Увеличение внутренней энергии ($+\Delta U$) может компенсироваться увеличением энтропии ($+\Delta S$) в результате разупорядочивания системы. Как известно, направленность процесса в конечном счете обусловлена изменением свободной энергии (ΔF):

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

Поворот пачки и укладка ее в ленту также приводят к снижению свободной поверхностной энергии, что уменьшает запас внутрен-

ней энергии тела. Это уменьшение вместе с отрицательным членом $T\Delta S$ может превысить изменение $+\Delta U$ 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. 17, в). Толщина плоскости или пластины и промежутки между поворотами пачки имеют величины одного порядка, для полиэтилена они составляют 10—12 нм.

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 с образованием спиралевидной структуры. При определенных условиях кристаллизации можно даже получить монокристаллы. Как показано в работах А. Келлера, П. Тилла, Е. Фишера, такие монокристаллы могут быть образованы из многих полимеров. Получены монокристаллы полиметиленаоксида, полиэтилена, полипропилена, полистирола, поливинилхлорида, полиакриловой кислоты, гуттаперчи, многих полиэфигов и полиамидов (рис. 18).



Рис. 18. Монокристаллы полимера

Помимо пластинчатого, или ламеллярного, механизма кристаллизации для полимеров возможен так называемый фибриллярный тип образования надмолекулярной структуры. Фибриллярный механизм заключается в том, что кристаллизация происходит внутри пачки и закристаллизованные пачки располагаются вдоль фибрилл.

Фибрилла является протяженным агрегатом параллельно упакованных цепей со сложной внутренней структурой и более или 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 определяет физико-механические и термомеханические свойства ориентированных полимеров. Чередование кристаллических и аморфных участков в полимерах с фибриллярной структурой обуславливает высокую прочность и одновременно их гибкость.

Образование фибриллярных надмолекулярных структур более высокого порядка характерно для биологических систем. Биологические фибриллярные структуры отличаются строгой периодичностью. Для белковой молекулы кератина характерно 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 в *микрофибриллу*, которая состоит из двух протофибрилл, окруженных внешним кольцом из девяти протофибрилл, т. е. микрофибрилла содержит 11 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 и образуют 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).

Один и тот же полимер может образовывать различные надмолекулярные структуры в зависимости от условий кристаллизации.

Чаще всего из-за изменившихся условий кристаллизация прекращается на одной из промежуточных стадий в виде пачек лент, лепестков, пластин, фибрилл и др. В этом случае плоскости, объ-

единяясь друг с другом, образуют менее совершенные структуры — *сферолиты*. При этом выигрыш во внутренней энергии 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, построенный из лент, скрученных винтообразно (рис. 21).

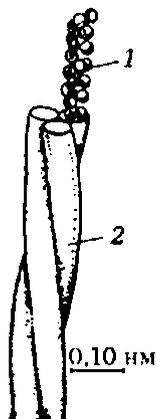


Рис. 19. Протофибрилла:

1 — α -спираль; 2 — спираль из трех спиральных полипептидных цепей

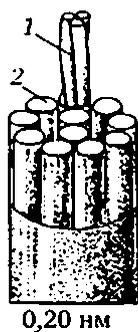


Рис. 20. Микрофибрилла:

1 — α -спираль; 2 — протофибрилла

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 укладываются в пачки, вместе с пачками могут образовываться и глобулы. При

кристаллизации пачек полимера, находящегося в глобулярном состоянии, часть его остается аморфной и может быть отделена от закристаллизованных пачек.

а б

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

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

- 1) глобулярные структуры, характерные для аморфных полимеров;
- 2) полосатые структуры, характерные 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 расплавов свидетельствует о наличии у них и в жидком состоянии определенной упорядоченности, т. е. надмолекулярных структур.

Таким образом, из изложенного выше следует, что полимеры, способные к кристаллизации, могут образовывать многочисленные разнообразные надмолекулярные структуры. Один и тот же полимер в зависимости от условий кристаллизации может иметь различные надмолекулярные структуры. Поскольку физико-механические и другие свойства определяются структурой полимера, то, изменяя структуру, можно изменять эти свойства в широких пределах.

3.4. Физические состояния полимеров

3.4.1. Деформация полимеров

Деформация — изменение формы тела под действием внешних сил. Деформация подразделяется на *обратимую и необратимую (остаточную)*. Для обратимой деформации характерно полное восстановление первоначальной формы после устранения внешних сил. Такую деформацию называют *упругой*, или *эластической*,

а сами материалы — упругими, или эластичными. Для необратимой, или остаточной, деформации характерно сохранение приобретенной формы после прекращения действия внешних сил. Такую деформацию считают пластической, а тела — пластичными. Одновременно могут проявляться оба вида деформации, при этом после снятия внешнего воздействия первоначальная форма тела восстанавливается не полностью — процесс носит частично обратимый характер. Упругая деформация может переходить в пластическую при наличии достаточно больших сил и высоких температур, что создает условия для формования различных изделий. Для полимеров характерны следующие 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, а также поперечным сечением деформируемого образца. Обычно внешнее воздействие на тело связывают не с самими силами, а с 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 (тангенциальное). Напряжение σ_n характерно при деформации растяжения и сжатия, σ_k — для деформации сдвига (скола).

Упругая деформация ϵ_y связана с деформирующим напряжением законом 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 — то же значение после деформации; σ — напряжение; E — модуль упругости.

В зависимости от вида деформации модуль упругости называют по-разному. При продольном растяжении E — это модуль Юнга. Модуль упругости находится в определенной зависимости от величины межмолекулярных сил притяжения. Упругая деформация сопровождается изменением расстояния между молекулами, которые удаляются на расстояние, не превышающее силы межмолекулярного взаимодействия, поэтому при растяжении объем твердого тела увеличивается, а при сжатии — уменьшается. При упругом растяжении тело охлаждается, а при сжатии нагревается.

Для твердого тела важной характеристикой является предел упругости — наибольшее напряжение, при котором сохраняется еще упругая, обратимая деформация.

Несколько иначе ведут себя реальные полимеры, представляющие собой полидисперсную систему. Для них характерно 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

$$\epsilon_y = \sigma / E,$$

где σ — приложенное к полимеру напряжение; E — модуль упругости.

Графически эта зависимость изображена на рис. 22. Участок прямой OA подчиняется закону Гука, и деформация протекает со скоростью звука (на оси ординат участок OA_1). При снятии нагрузки структура полимера, которая соответствует упругой деформации, теоретически должна восстанавливаться. На рисунке этот процесс соответствует отрезку прямой $O_1A'_1$, который при полном восстановлении должен быть равен отрезку прямой OA , но вследствие полидисперсности полимера отрезок $O_1A'_1$ всегда меньше отрезка OA .

Тела, обладающие упругими свойствами, подразделяются на две группы. Тела, входящие в первую группу, проявляют сильное сопротивление изменению формы и обратимо мало деформируются. К ним относятся вещества аморфного и кристаллического строения. Вторую группу составляют вещества, которые легко изменяют свою форму и обратимо деформируются на многие десятки, сотни процентов. К ним 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*. Поскольку 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.

Упругостью обладают не только твердые вещества. Например, при сжатии газа в закрытом сосуде его давление увеличивается, т. е. газ оказывает сопротивление внешним сжимающим силам. Таким

образом, газ является упругим телом, имеет объемную упругость, обусловленную тепловым движением молекул. Это означает, что упругость газа носит *кинетический характер*.

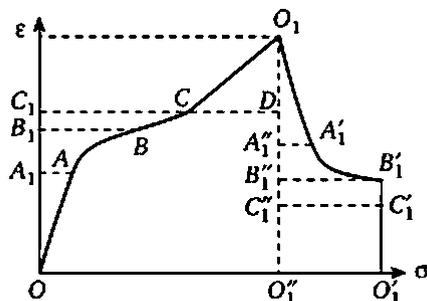


Рис. 22. Обобщенная кривая деформации полимеров

Природа упругих сил определяет величину модулей упругости. Большим модулем упругости обладают вещества с упругостью энергетического характера (металлы, минералы и др.). Если упругость тела имеет кинетическую природу, то модуль упругости очень мал (газы, полимеры в высокоэластическом состоянии).

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

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. Это означает, что при повышенной температуре необходимо затратить меньшее усилие для достижения той же величины деформации. Таким образом, модуль упругости в кристаллах с повышением температуры уменьшается. Значения модулей упругости различных материалов (кГ/мм^2) приведены ниже.

Сталь	20 000—22 000	Полиэтилен	153—560
Платина	16 000—17 000	Фторопласт	410
Медь	10 400	Натуральный шелк	650
Цинк	8000—13 000	Нитрат целлюлозы	130—250
Кварц	8000—10 000	Эбонит	36—50
Стекло	4500—8000	Кожа	12—40
Полиамид	2850—7750	Каучук	0,2—2
Полипропилен	1300—5700	Газ (при н. у.)	0,01

Повышение температуры в газах приводит к интенсивному тепловому движению молекул и увеличению давления, т. е. модуль упругости газа с повышением температуры возрастает.

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

Высокоэластическая деформация — особый вид деформации, характерный только для высокомолекулярных соединений. Она имеет малую величину модуля упругости и большие обратимые деформации.

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

Гибкие макромолекулы имеют различные конформационные формы, из которых 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 макромолекулы, т. е. течение отсутствует.

Высокоэластическая деформация полимеров не связана с изменением средних расстояний между частицами, как при упругой деформации твердых тел. Она не связана также с необратимым перемещением центров тяжести макромолекул относительно друг друга, как в случае 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. Это означает, что высокоэластическое состояние является вязкотекучим по отношению к сегментам и твердым по отношению к макромолекулам в целом.

На графике обобщенной кривой деформации (см. рис. 22) высокоэластическая деформация соответствует участку ABC , а при снятии напряжения — участку A_1B_1 . Участок A_1B_1 меньше ABC . Это связано с тем, что высокоэластическая деформация, являясь теоретически обратимой, в реальности подразделяется на два вида:

- 1) мгновенную высокоэластическую деформацию с малыми периодами релаксации — AB при снятии нагрузки A_1B_1 ;
- 2) запаздывающую высокоэластическую деформацию с большими периодами релаксации — BC при снятии нагрузки B_1C_1 .

Высокоэластическая деформация описывается уравнением

$$\epsilon_{в.э} = \left(\frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \right) \tau,$$

где σ — напряжение; E — модуль упругости; τ — время эксперимента; η — вязкость системы, соответствующая запаздывающей высокоэластической деформации.

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

Кроме этого, процесс перегруппировки сегментов сопровождается преодолением межмолекулярного, а при скрученных макромолекулах — и внутримолекулярного взаимодействия. Отсюда, высокоэластическая деформация — это способность полимера в высокоэластическом состоянии деформироваться до больших значений относительного удлинения, а при снятии нагрузки — сокращаться до исходных размеров образца. Однако подобная высокоэластическая деформация в чистом виде возможна только тогда, когда скорость поворота звеньев или сегментов и скорость перемещения макромолекул (приводящая к необратимым деформациям) настолько различаются, что необратимой деформацией по сравнению с высокоэластической можно пренебречь.

Из изложенного выше 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 макромолекул наиболее вероятным состоянием является скрученная, а не вытянутая форма. Очевидно, что после растяжения высокоэластичного полимера вытянувшиеся макромолекулы стремятся к возвращению в прежнее скрученное состояние в результате перемещения цепей молекул относительно друг друга и внутреннее напряжение практически падает до нуля. При этом полимер переходит в другое равновесное состояние, и его высокоэластическая деформация исчезнет. Для получения равновесной высокоэластичной деформации между линейными цепями макромолекул создают поперечные химические связи, т. е. структурируют высокоэластичный полимер 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 эта сетка способна к большим обратимым деформациям. Такие поперечные химические связи препятствуют обратимым перемещениям макромолекул друг относительно друга и исключают течение полимера. Пространственно-сшитые высокоэластичные полимеры составляют сравнительно небольшую группу технически важных полимеров. Большинство высокоэластичных полимеров состоит из линейных цепных макромолекул, обладающих большими обратимыми высокоэластическими деформациями.

Таким образом, высокая эластичность полимера с молекулярной точки зрения состоит в распределении свернутых длинных гибких цепей под действием приложенной нагрузки и 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 установлением определенной скорости деформации при сколь угодно малых напряжениях.

Пластическая деформация возникает и развивается только тогда, когда приложенное внешнее напряжение превышает некоторый предел, называемый *пределом пластичности* $\sigma_{пл}$. В применении к полимерам эти понятия смешиваются, и любые необратимые деформации полимерных материалов называют *пластическими*. Предел пластичности зависит от природы полимера и условий испытания. Пластическая деформация характеризуется удалением отдельных звеньев (сегментов) или даже молекулярных цепей друг от друга на расстояние, превышающее силы межмолекулярного взаимодействия. На обобщенной деформационной кривой (см. рис. 22) она соответствует участку CO_1 и вместе с запаздывающей высокоэластической деформацией BC представляет собой кажущуюся остаточную деформацию. При снятии нагрузки она соответствует участкам $B_1C_1^1$ и $C_1O_1^1$.

Пластическая деформация определяется уравнением

$$\epsilon_{пл} = \frac{\sigma}{\eta_2} \tau,$$

где σ — напряжение; τ — время; η — вязкость системы, соответствующая пластической деформации.

В общем виде деформация описывается уравнением

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

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

При этой деформации отсутствуют силы, которые могли бы вернуть частицы тела в их первоначальное положение. Развитие необратимых деформаций происходит во времени и скорость развития их зависит от величины внутреннего трения, т. е. необратимая деформация соответствует выражению $\left(\frac{\sigma}{\eta_1} + \frac{\sigma}{\eta_2} \right) \tau$.

3.4.2. Термомеханический метод исследования полимеров

Полимеры могут находиться в твердом или жидком агрегатном состоянии. Твердому агрегатному состоянию соответствуют два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное (стеклообразное). Жидкое фазовое состояние имеет два агрегатных состояния: твердое (стеклообразное) и жидкое (расплав). Большинство наиболее распространенных полимеров находится 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. Полимер переходит из одного физического состояния в другое при изменении температуры, которая оказывает существенное влияние на среднюю тепловую энергию 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 полимер способен деформироваться и принимать форму, характерную для изделия из полимера. На этом основана переработка полимерных материалов в изделия путем отливки, каландрования, экструзии, штамповки и др. Изменение температуры влияет на все физико-механические свойства полимеров: механическую прочность, деформируемость, способность развивать обратимые и необратимые деформации, сопротивление утомлению при многократных деформациях, износ. Изменение характеристик полимеров соответствует различному состоянию их в определенных температурных пределах.

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

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

В области *стеклообразного состояния* до температуры стеклования T_c полимер ведет себя как жесткое твердое тело и характеризуется большим модулем упругости $E = 1 \cdot 10^9$ Па. Деформация его очень мала (1—5%), она пропорциональна температуре и подчиняется закону Гука. Многие полимеры при температуре ниже температуры стеклования имеют некоторое сходство (прозрачность, хрупкость и др.) с обыкновенным силикатным стеклом. Поэтому при переходе полимера в эту область часто считают, что он стеклуется.

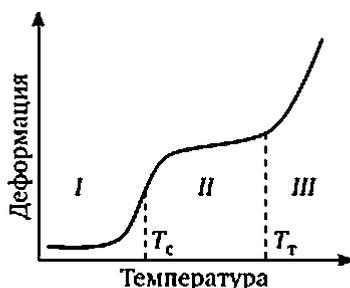


Рис. 23. Типичная термомеханическая кривая для некристаллического полимера: I — стеклообразное состояние; II — высокоэластическое состояние; III — вязкотекучее состояние

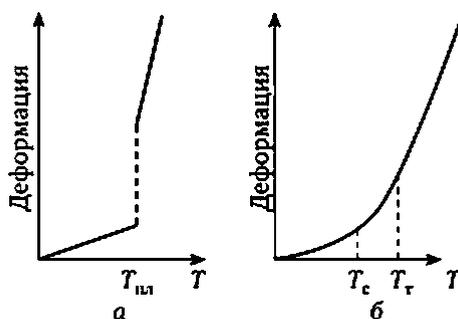


Рис. 24. Кривые термической деформации для низкомолекулярных веществ: а — кристаллическое вещество; б — аморфное вещество

В области между температурой стеклования T_c и температурой текучести T_t полимер находится в *высокоэластическом состоянии*.

Он характеризуется большой величиной деформации и меньшим модулем упругости (10^5 — 10^6 Па). Эта деформация обратима и незначительно изменяется в зависимости от температуры. Она характерна только для полимеров и проявляется за счет поворота отдельных их сегментов.

В области выше температуры текучести T_f полимер находится в *вязкотекучем состоянии* и течет, как вязкая жидкость. В этой области модуль упругости полимера резко убывает, а деформация резко возрастает и становится необратимой, проявляя пластическую (остаточную) деформацию. Деформация осуществляется за счет перемещения отдельных сегментов или целых макромолекул относительно друг друга.

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

Появление нового физического состояния в области между T_f — T_c , т. е. высокоэластического состояния, характерно только для полимеров (каучуков, резиновых изделий).

3.4.3. Высокоэластическое состояние полимеров

Высокоэластическое состояние высокомолекулярных соединений характеризуется относительно высокой подвижностью звеньев (сегментов) макромолекул. 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 в полимерах очень велико вследствие огромного количества валентных связей, вокруг которых происходит вращение атомов цепи.

При наличии свободного вращения звеньев макромолекул вокруг простых химических связей энергетически все конформации одинаково выгодны, макромолекула принимает любую из этих конформаций и находится практически всегда в скрученном состоянии. При деформировании высокоэластичного 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. Высокоэластичным полимерам присуща высокая гибкость

цепи, что обусловливается перераспределением отдельных звеньев за счет их поворотов, при которых преодолеваются потенциальные барьеры внутреннего вращения. Чем легче происходит это перераспределение, тем меньше высота барьера. Каждой конформации соответствует определенная форма цепи — вытянутая, свернутая с многочисленной степенью изогнутости. При повышении температуры ускоряется переход одной формы в другую и гибкость цепи увеличивается.

М. В. Волькенштейн считает различные конформации цепных макромолекул поворотными изомерами с одной и той же энергией. Согласно этой теории линейная макромолекула представляет собой не случайно закрученную цепь, а своеобразную «смесь поворотных изомеров». В молекулярной цепи осуществляются не любые повороты сегментов вокруг связей, а отдельные повороты на определенные углы, что приводит к появлению относительно устойчивых изомеров. Высокоэластичность цепи определяется 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 воздействии 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 взаимодействия вязкость полимера настолько велика, что течение практически не проявляется. В данном случае скорость течения по сравнению со скоростью выпрямления и свертывания макромолекул настолько мала, что ею можно пренебречь. При приближении температуры к T_g текучесть полимера увеличивается, что связано с ускорением теплового движения, при котором разрушаются межмолекулярные силы.

3.4.4. 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 счете 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 состояниям во времени в 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 происходит 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 равновесия достигнет тот газ, молекулы которого имеют меньшие размеры, так как они движутся с большей скоростью, чем большие по размеру молекулы, т. е. имеют низкую вязкость. Таким образом, при одной и той же степени отклонения разных систем от состояния равновесия быстрее придет к равновесию та система, в 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, процесс развития высокоэластической деформации и др.

При исследовании переходов из одного равновесного состояния в другое, т. е. релаксационных процессов, большую роль играют 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 находится в равновесии. Если же время достижения заданной деформации соизмеримо с временем действия силы, то кроме исходной и конечной равновесных деформаций тела наблюдается и ряд промежуточных, неравновесных деформаций. Это означает, что 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, т. е. при снятии силы, образец не успевает сократиться полностью, и в каждый момент времени величины деформации будут больше, чем величины в равновесном состоянии. Отсюда следует, что при неравновесной деформации кривые «нагрузка — деформация (удлинение)» и «разгрузка — деформация (удлинение)» не совпадают (рис. 25).

На графике такая зависимость имеет вид петли и называется *петлей гистерезиса*. Таким образом, релаксационные процессы характеризуются явлением гистерезиса, и свойства полимера зависят от времени и скорости изменения внешнего воздействия.

Как уже отмечалось, особенность строения высокомолекулярных соединений заключается в том, что в них содержится два вида структурных элементов — звенья (сегменты) цепи и сами цепи макромолекул. Эти элементы значительно отличаются друг от друга своими размерами и соответственно подвижностью. Размеры звеньев близки размерам низкомолекулярных соединений.

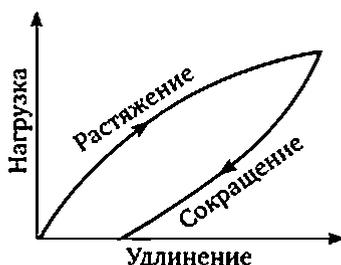


Рис. 25. Петля гистерезиса

Если бы звенья не были связаны в цепи, их подвижность вследствие теплового воздействия была бы такой же, как подвижность 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. Продолжительность 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 необходимы часы, сутки или месяцы.

Время достижения состояния равновесия определяется временем релаксации τ , которое для различных систем различно. Для обычных низкомолекулярных жидкостей продолжительность до-

стижения равновесия примерно составляет 10^{-8} — 10^{-10} с. В полимерах в высокоэластическом состоянии звенья цепей достаточно подвижны, поэтому перегруппировки звеньев могут осуществляться с заметной скоростью. Время, необходимое для таких перегруппировок, или *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 интервал температур, в котором время релаксации и время деформации соизмеримы. В такой промежуточной области температур наблюдается резкая зависимость деформации от времени воздействия силы. Если время действия силы больше, чем время релаксации τ , деформация успевает развиться, а если оно меньше τ , высокоэластическая деформация не успевает развиться. Так, при каких-то определенных значениях температуры и времени воздействия силы в материале развивается деформация, близкая по величине к равновесной. Если при этой же температуре и меньшем значении времени воздействия силы величина деформации очень мала, то и полимер теряет высокоэластичность и ведет себя как жесткий, упругий материал.

Таким образом, высокоэластическая деформация представляет собой релаксационный процесс, основанный на зависимости величины деформации 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 развиться и материал находится в неравновесном состоянии. Результаты статических испытаний не отражают эксплуатационные свойства, и материалы должны испытываться в условиях, близких к эксплуатационным.

3.4.5. Стеклообразное состояние полимеров

Гибкость макромолекул обуславливает не только высокоэластическое состояние полимера с его специфическими свойствами, но и ряд структурных особенностей, а также физико-химических свойств полимеров, находящихся и в других физических состояниях.

При охлаждении полимеров, находящихся в виде расплавов, растворов или в высокоэластическом состоянии, перегруппировка или изменение конформации макромолекул сильно затрудняется вследствие резкого увеличения времени релаксации звеньев цепи. Поэтому при резком охлаждении в определенном температурном

интервале полимеры не успевают образовывать кристаллическую структуру и могут просто отвердеть или застекловаться. *Стеклование* — это процесс перехода легко подвижной жидкости в твердое состояние без изменения фазы, т. е. с сохранением ближнего порядка, а 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 при тепловом движении 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

$$\tau = \tau_0 e^{U/RT},$$

где U — величина потенциального барьера, определяющего величину межмолекулярного взаимодействия (энергия активации); RT — энергия теплового движения молекул при абсолютной температуре T , R — газовая постоянная; $\tau_0 = 1/\nu_0 = 10^{-13}$ 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, перегруппировки молекул не происходит и ближний порядок в жидкости не изменяется. Это значит, что в определенном интервале температур в жидкости прекращаются процессы перемещения молекул (течение), т. е. 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 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 межмолекулярных связей или углов, которые приводят к прекращению теплового движения соседних молекул, что наиболее реально при наличии сильно полярной жидкости.

Вследствие большой молекулярной массы и специфики теплового движения макромолекул их переход 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, сохраняет 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 размером сегментов (звеньев).

Длина сегмента является мерой гибкости цепи, т. е. чем меньше сегмент, тем гибче макромолекула. Поэтому для стеклования полимера с более гибкими цепями необходимо наличие многочисленных межмолекулярных связей в макромолекуле. Это достигается при очень низких температурах. Примером являются каучуки. Температура стеклования каучуков намного ниже ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$), 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, перестает зависеть от молекулярной массы. Она в основном определяется 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. Неполярные полимеры вследствие сравнительно невысоких потенциальных барьеров вращения гибкость макромолекул сохраняют до низких температур. Такие полимеры имеют низкие температуры стеклования. Например, T_g полиэтилена, полиизобутилена равна минус $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Если ввести в макромолекулярную цепь полярные группы, то температура стеклования значительно повышается за счет увеличения межмолекулярного взаимодействия. При этом большую роль играют 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, а значит, имеют низкие температуры стеклования. Например, в полярных полимерах — целлюлозе, полиакрилонитриле и др. — полярные группы расположены несимметрично и температуры стеклования имеют высокие значения, выше температуры их разложения. А температура стеклования фторопласта

(политетрафторэтилена), в котором все полярные группы расположены симметрично, $T_c = -150$ °С.

Температура стеклования зависит также от размеров заместителей и степени разветвленности. Чем больше размер заместителей, ответвлений, тем больше затруднено вращение звеньев, тем меньше гибкость цепи, а значит, выше температура стеклования. Так, полистирол из-за большого фенильного заместителя имеет $T_c = +100$ °С, линейные полиизобутилены обладают более низкими температурами стеклования, чем разветвленные полибутадиены.

Процесс стеклования полимеров сопровождается резким изменением многих физико-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 сближает 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 полимерных стекол с гибкими цепями значения диффузии соизмеримы. Полимеры с жесткими молекулами не успевают при охлаждении перестроить свою структуру, поэтому процесс стеклования в них проходит с менее резкими скачками тех или иных свойств. Так, удельный объем образца уменьшается, но при этом он 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 зависимости многих свойств от температуры. Так, на термомеханической кривой (см. рис. 23) наглядно видно изменение деформируемости образца. Удельный объем высокоэластичного полимера при охлаждении довольно быстро уменьшается в результате перестройки структуры полимера и более компактного расположения звеньев цепи, а также за счет уменьшения межмолекулярных расстояний. После стеклования удельный объем уменьшается только вследствие уменьшения межмолекулярных расстояний. Такие же перегибы на кривых «свойство — температура» наблюдаются для коэффициента расширения, теплоемкости и для ряда других свойств.

Понижение температуры ниже температуры стеклования полимера приводит к дальнейшему уменьшению теплового движения тех звеньев цепей, которые еще обладали некоторой подвижностью. Для того чтобы вызвать некоторую небольшую деформацию застеклованного полимера, необходимо сообщать ему все большее ко-

личество 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 очевидно, что температура хрупкости должна быть ниже температуры стеклования, но говорить об абсолютной величине интервала между этими температурами нельзя. 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 размягчается и переходит в высокоэластическое состояние. Температуру перехода в данном случае лучше называть не температурой стеклования, а *температурой размягчения*, что отражает одинаковый физический смысл этих понятий.

3.4.6. Вязкотекучее состояние полимеров

В вязкотекучем состоянии полимеры напоминают жидкость, они способны необратимо течь под действием иногда сравнительно небольших внешних напряжений. Для жидкостей 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, то 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, молекула 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 молекулы жидкости перемещаются в том направлении, в каком действуют силы. Это перемещение молекул вызывает изменение формы всей жидкости, что проявляется в вязком течении 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, а 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, если допустить, 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, поскольку энергия, необходимая для отрыва макромолекулы от ее соседей, превышает энергию химических связей в главной цепи.

Таким образом, вязкое течение в полимерах есть направленное под действием внешних сил последовательное перемещение отдельных звеньев цепи, в результате которого перемещается центр тяжести всей макромолекулы, т. е. форма и размеры полимерных цепей необратимо изменяются. При течении происходит перемещение сегментов макромолекул жидкости друг относительно друга, тем легче, чем меньше их трение друг о друга, чем ниже вязкость жидкости.

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

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

Температура перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее является температурой текучести T_g . 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 изучали влияние молекулярной массы на температуру текучести. Термомеханические кривые полимеров одного полимергомологического ряда и низкомолекулярных полимергомологов свидетельствуют о том, что они находятся только в двух состояниях: стеклообразном и жидком, причем температуры стеклования и текучести совпадают. По мере увеличения молекулярной массы эти температуры разделяются на T_c и T_T и на кривой появляются три участка. При дальнейшем увеличении молекулярной массы температура стеклования остается постоянной, а температура текучести повышается. Разность $T_T - T_c$ тем больше, чем больше молекулярная масса полимера.

Высокомолекулярные полимеры с гибкими цепями имеют низкие температуры стеклования и высокие температуры текучести, обладают широким температурным интервалом эластичности (от -70 до 250 °С). Полимеры с большой молекулярной массой и жесткими цепями характеризуются высокими температурами стеклования и небольшим интервалом эластичности (от 100 до 150 °С). С увеличением молекулярной массы температура текучести аморфных линейных полимеров всегда повышается, что следует учитывать при переработке их в изделия.

Полимолекулярность полимеров влияет и на термомеханические кривые, которые приобретают «размытый» характер. Это объясняется тем, что полимеры с различными молекулярными массами переходят в вязкотекучее состояние при разных температурах.

Полярность полимеров также влияет на температуру текучести, так как взаимодействие между полярными группами цепей сильнее, чем между неполярными, и вязкость полярных полимеров выше. Поэтому полярные полимеры имеют более высокую температуру текучести.

Вязкотекучее состояние полимеров позволяет перерабатывать в изделия большинство высокомолекулярных соединений.

3.4.7. Кристаллическое состояние полимеров

Как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные соединения при кристаллизации не образуют строго упорядоченных структур. Кристаллические решетки всегда дефектны, и степень дефектности зависит от условия проведения процесса кристаллизации и последующего существования образовавшегося кристалла. Степень дефектности особенно велика в полимерных кристаллах, поэтому возникает вопрос о количественных соотношениях упорядоченных и неупорядоченных частях в них. Вследствие существования таких неоднородных частей в кристаллических полимерах физико-меха-

нические свойства одного и того же высокомолекулярного соединения могут сильно различаться.

Упорядоченные и неупорядоченные участки в кристаллических полимерах не являются различными фазами. Физическое разделение этих частей невозможно, поскольку пачка или другие подобные образования не закристаллизованы полностью и содержат дефектные структуры, которые по своим размерам могут рассматриваться как неупорядоченные аморфные части. Переход от упорядоченной к неупорядоченной части не может совершаться скачком, а происходит последовательно с 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).

Кристаллизация в пачке может начаться одновременно в нескольких местах, и каждая образовавшаяся кристаллическая часть будет расти навстречу другой части, но часто не до полного соприкосновения. Между этими частями будет находиться неупорядоченный участок. По мере роста кристаллических частей процесс кристаллизации все больше затрудняется.

Полимер способен кристаллизоваться при соблюдении следующих условий:

- макромолекула должна обладать стереорегулярной структурой;
- конформация цепей должна способствовать созданию наиболее плотной упаковки, обеспечивающей требуемый фазовый переход;
- полимер должен иметь гибкую цепь, что возможно в высокоэластическом состоянии или в растворе.

При кристаллизации макромолекулы, агрегируясь, создают простейшие линейные пачки, 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.

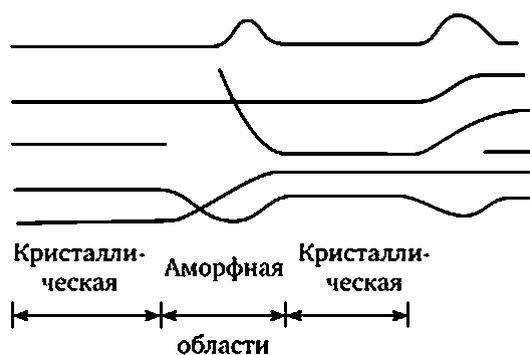


Рис. 26. Упорядоченные и неупорядоченные участки в закристаллизованной пачке

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

Существование различных форм надмолекулярной структуры в полимерах обуславливает их плавление в широком температурном интервале, т. е. плавление носит ступенчатый характер. При определенных условиях процесс плавления может происходить не полностью, а частично, причем отдельные формы надмолекулярных структур могут оставаться без изменения. Такое большое разнообразие форм протекания процессов кристаллизации и плавления обуславливает различные 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 физико-механические свойства полимеров в кристаллическом состоянии оказывают тип и размеры надмолекулярных образований. Так, увеличение размеров сферолитов уменьшает разрывное удлинение и понижает прочность. Если размер сферолита меньше, то физико-механические свойства лучше. Для получения высококачественных изделий из кристаллических полимеров следует соответствующим образом управлять процессами образования различных форм надмолекулярных структур и выбирать наиболее стабильные, которые не будут изменяться при эксплуатации изделий из таких полимеров.

Список литературы

1. Высокомолекулярные соединения : учебник и практикум для академического бакалавриата / под редакцией А. Б. Зезина. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.

2. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения. В 2 частях. Ч. 1 : учебник для академического бакалавриата / В. В. Киреев. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.

3. Колюхов, В. Ю. Физико-химические основы полиграфического производства : учебник для прикладного бакалавриата / В. Ю. Колюхов, С. Х. Папикян. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.

4. Технические свойства полимерных материалов : учебно-справочное пособие / В. К. Крыжановский [и др.]. — 2-е изд., испр. и доп. — Санкт-Петербург : Профессия, 2005.

5. Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы : учебное пособие для вузов / под редакцией М. Л. Кербера. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.

Глава 4. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

4.1. Прочность полимеров. Общие закономерности разрушения полимеров

Под термином *прочность* понимают способность тела (материала) противостоять разрушению под действием внешних сил: электрических, физических, механических и др. Если разрушение происходит при действии электрических сил, то говорят об электрической прочности, а при действии механических сил — механической прочности. При дальнейшем изложении материала имеется в виду механическая прочность.

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

Прочность обычно характеризуют величиной напряжения, которое вызывает разрушение тела. Эту величину называют *пределом прочности, разрывным напряжением или разрушающим напряжением при разрыве* σ_p .

Считалось, что разрушение тела происходит в том случае, когда приложенное к нему напряжение достигает некоторого критического значения; если это напряжение меньше критического, то разрушения тела не происходит.

Разрушение полимера, как и любого другого вещества, обусловлено разрывом сил межмолекулярного взаимодействия, связей между частицами — атомами, ионами, атомными группами и др. Поэтому, зная величину валентных, межмолекулярных сил, а также число макромолекул, приходящихся на единицу сечения образца, можно рассчитать максимальную, теоретическую прочность материала. Однако полученная таким образом «теоретическая» величина прочности больше прочности реальных тел в десятки и сотни раз. Такое расхождение теоретической и экспериментальной прочности объясняют с различных позиций.

А. Гриффит выдвинул гипотезу о том, что пониженная прочность в любом материале объясняется наличием микротрещин на его поверхности, и 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, т. е. 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 могут иметь как кристаллические, так и аморфные тела. В основном прочность тела зависит от дефектов, находящихся на поверхности. Прочность, с одной стороны, определяется самым опасным дефектом, находящимся на поверхности, но, с другой стороны, более опасные дефекты встречаются реже, чем менее опасные. Поэтому образцы с малым поперечным сечением и одинаковой структурой имеют повышенную прочность.

Таким образом, прочность твердых тел зависит от начальных дефектов в исходном ненапряженном материале. Это могут быть микроскопические трещины, которые возникают на поверхности образца в результате термических, механических и других воздействий, либо дефекты структуры и ее несовершенства, либо включения и неоднородности, которые отличаются от основного материала по физико-механическим свойствам и имеют другие дефекты.

Однако теория Гриффита имеет ряд недостатков. Так, она основывается на предположении о существовании критического напряжения и не учитывает роль времени в разрушении. Изучение прочности твердых тел показало, что они могут разрушаться при напряжениях, меньших критического. Это значит, что образование и рост трещин происходят и при нагрузках, меньших критического напряжения, но процесс протекает медленнее. Чем меньше нагрузка, тем медленнее растут трещины при прочих равных условиях. Таким образом, процесс разрушения в напряженном материале происходит всегда, но он тем продолжительнее, чем меньше нагрузка. Это явление, характерное для всех тел, называется *усталостью материала*, или *временной зависимостью прочности*.

Исследования С. Н. Журкова и других ученых показали, что материалы разрушаются при напряжениях значительно меньших критического, все зависит от времени их действия. Чем больше приложенное напряжение, тем меньше время до разрушения образца, и наоборот. Это значит, что прочность материала зависит от времени действия силы. Время с начала действия напряжения до разрыва образца называется *временем разрыва*, или *долговечностью материала* t . Количественными характеристиками прочности материала являются разрушающее напряжение при растяжении σ_p и долговечность t .

Максимальное значение деформации, которое достигается в момент разрушения материала, — относительное удлинение при разрыве ϵ_p , также может служить характеристикой прочности тела. Ве-

личина ϵ_p зависит от скорости и режима деформации, температуры, состояния полимера в момент его разрыва. Поэтому при сравнении прочности полимеров следует учитывать, в каких физических и фазовых состояниях они находились, а также идентичность условий деформирования.

Теоретические исследования и экспериментальные данные, полученные в настоящее время, позволяют говорить об общих закономерностях разрушения твердых тел и особенностях разрушения полимеров.

Детальное изучение поверхности разрушения показало, 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, скорость прорастания которых близка к скорости звука, т. е. на данном этапе сплошность материала нарушается мгновенно.

Очень важно также, что временная зависимость прочности характерна для всех материалов.

С. Н. Журков с сотрудниками изучали временную зависимость прочности материалов различного строения. Они установили, что для всех исследованных твердых тел связь между долговечностью t и напряжением σ выражается экспоненциальным законом

$$\tau = Ae^{\alpha\sigma},$$

где A и α — постоянные величины; σ — приложенное растягивающее напряжение.

Данное соотношение справедливо для широкого интервала 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 резко зависит от напряжения, различна. 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 ни находился в напряженном состоянии. Для этих температур понятие «предел прочности» является однозначной прочностной характеристикой твердого тела, тогда как 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

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

где τ_0 — постоянная, близкая к периоду тепловых колебаний атомов; U — энергия активации процесса разрушения; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Такое соотношение между долговечностью, напряжением и температурой свидетельствует 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 изучена очень мало. Растяжение наиболее опасный вид напряженного состояния, поэтому испытание материалов чаще всего проводят при растяжении. Механические характеристики при растяжении используются при расчетах материала на прочность.

Изменение прочности во времени, имеющее достаточно строгую закономерность, показывает, что разрушение материала является непрерывным процессом. Процесс протекает в механически напряженном теле со скоростью, которая может различаться 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 их химического строения, которое определяет гибкость, плотность упаковки макромолекул. Структура полимерного материала сильно влияет на прочность. Так, разветвленное строение, 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 повышается по мере того, как увеличивается межмолекулярное взаимодействие с возрастанием молекулярной массы. С некоторого значения молекулярной массы межмолекулярное взаимодействие становится больше энергии химической связи макромолекулы, поэтому разрушение полимера происходит уже за счет разрыва химических связей. Дальнейшее увеличение

молекулярной массы практически не влияет на прочность полимера. Помимо молекулярной массы, интенсивности межмолекулярного взаимодействия на прочностные характеристики полимеров влияют степень разветвленности и степень поперечного сшивания цепных молекул. Примером может служить повышенная прочность каучукоподобных полимеров, что особенно важно для получения материалов и изделий из каучуков и резин.

Надмолекулярные структуры высокомолекулярных соединений также оказывают определенное влияние на их прочность. Так, рыхло упакованные полимеры при температуре ниже температуры стеклования обладают более высокими прочностными характеристиками, чем плотно упакованные.

Переход от одного типа межмолекулярного взаимодействия к другому изменяет прочностные свойства материала. Например, переход от дисперсионного взаимодействия к дипольному и водородному повышает не только хрупкую прочность, но и прочность выше температуры стеклования. Надмолекулярные структуры больше влияют на прочность твердых полимеров. В высокоэластичных полимерах поперечные химические связи иногда оказывают более существенное влияние, чем надмолекулярная структура.

Прочностные свойства полимеров во многом зависят от молекулярной ориентации. Процесс ориентации в полимерах происходит при вязком течении макромолекул, перестройки надмолекулярной структуры в твердом состоянии и при обратимой деформации крупных надмолекулярных образований. Влияние ориентации на прочность изучали Ю. С. Лазуркин, В. О. Каргин и Т. И. Соколова, которые установили, что прочность ориентированных полимеров зависит от угла между растягивающей силой и направлением предварительного растяжения. Исследования показали, что прочность полимеров резко различается в направлении ориентации и перпендикулярно ей. Так, ориентированные кристаллические полиамиды при температуре $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ прочны в направлении ориентации и хрупки при растяжении в направлении, перпендикулярном направлению ориентации. Аналогично ведут себя и аморфные полимеры. Это позволяет повысить прочность ориентированных полимеров во много раз.

Высокая прочность ориентированных полимеров, по мнению П. П. Кобеко, обуславливается следующими факторами:

- переходом по мере ориентации макромолекул от разрушения межмолекулярных связей к разрушению химических связей в макромолекуле;
- малой скоростью прорастания трещин вследствие разности модулей упругости в направлении ориентации и перпендикулярно ей;
- залечиванием трещин и дефектов и возникновением более однородной структуры, в результате чего происходит более равномерное распределение напряжения по сечению образца.

Определенное влияние на прочностные свойства полимеров оказывает действие поверхностно-активных веществ. Так, если полимер находится в хрупком состоянии, то они проникают в наружные трещины, расклинивая их. Кроме того, происходит ускорение роста трещин под влиянием адсорбционных сил. На прочность полимера оказывают влияние набухание его в воде, растворителях, которые играют роль пластификаторов, а также механохимические или чисто химические процессы, протекающие на поверхности образца.

В производстве пластических масс широко применяются различные наполнители, повышающие их механическую прочность. Структурные изменения в полимере возникают лишь тогда, когда вводимые твердые частицы, хорошо смачиваясь, взаимодействуют с макромолекулами. Тонкоизмельченный наполнитель адсорбирует на своей поверхности макромолекулы, образуя высокоориентированные адсорбционные слои, обеспечивающие высокую прочность. Усиление полимеров твердыми наполнителями в виде тонких высокопрочных волокон позволяет получить *армированные пластики*. При производстве армированных пластиков существенную роль играет взаимодействие связующего полимера с волокном, т. е. *адгезия*.

В процессе переработки полимера, изменяя структуру материала, можно повысить его прочность в десятки и сотни раз.

4.2. Проницаемость полимеров

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

4.2.1. Газопроницаемость

Процесс поглощения газа твердым веществом или жидкостью на поверхности раздела фаз называют *адсорбцией*. Поглощаемое вещество называется *адсорбтивом*, или *адсорбатом*, а поглощающее их тело — *адсорбентом*. Адсорбция — это поверхностный процесс. Адсорбция газов происходит с выделением теплоты. Обратный адсорбции процесс называется *десорбцией*.

Адсорбция подразделяется на физическую и химическую (*хемосорбцию*). Физическая адсорбция протекает самопроизвольно при тепловом движении молекул, она обратима. Химическая адсорбция необратима, так как она сопровождается химическим взаимодействием. Различие между этими видами адсорбции обусловлено природой адсорбционных сил. Адсорбционные силы можно разделить на ван-дер-ваальсовы (ориентационный, индукционный, дисперси-

онный эффекты, водородная связь) и химические (ионные, ковалентные, координационные связи).

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

Проникновение 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 важно практическое значение этот процесс имеет для полимеров. Таким образом, газопроницаемость полимеров включает адсорбцию диффундирующего вещества, диффузию сквозь полимер и десорбцию.

При высокой сорбционной способности полимера по отношению к диффундирующему веществу последнее может накапливаться в полимере, а при низкой сорбционной способности полимера диффундирующее вещество активно выделяется из него, 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. Обычно принято сравнивать полимеры по их водородопроницаемости. Ниже приведены данные о водородопроницаемости некоторых материалов при $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Материал	Водородопроницаемость, $\text{см}^3 \cdot \text{см} / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{ат})$
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	$10^{-2}—10^{-1}$

Из полимеров наибольшей проницаемостью обладают аморфные полимеры с очень гибкими цепями, которые находятся в высокоэластическом состоянии (натуральный каучук, полибутадиен). Мень-

шую проницаемость имеют кристаллические полимеры и самую низкую — полимеры в стеклообразном состоянии. Из всех стекол полистирол обладает наибольшей газопроводностью, что можно объяснить его рыхлой упаковкой. Полиорганосилоксаны имеют исключительно высокую проницаемость за счет связи $=\text{Si}-\text{O}-$, что представляет большой научный и практический интерес.

Природа газа оказывает существенное влияние 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. Диффузия диоксида углерода в полиизопрен и полихлоропрен характеризуется очень высокими значениями. Видимо, 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) в полимере. 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 флуктуаций и мест обмена увеличивается, т. е. газопроницаемость возрастает, чем можно объяснить проницаемость высокоэластичных и стеклообразных полимеров. В рыхлоупакованных жестких цепях в полимере существуют поры, которые способствуют газопроницаемости, а в плотноупакованных полимерах проницаемость затруднена.

4.2.2. 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. Механизм паропроницаемости включает адсорбцию и конденсацию паров, диффузию, сорбцию и десорбцию.

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

Исследования В. А. Каргина, А. А. Тагер и других ученых, посвященные сорбции паров воды и органических жидкостей полимерами различной химической природы и физического состояния, показали следующее:

- 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 макромолекул и их упаковка 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 с повышением температуры они 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 их скачкообразно.

В полимерах в стеклообразном и кристаллическом состоянии, имеющих жесткую структуру и рыхлую упаковку, могут содержаться неизменяемые во времени пустые пространства — поры разных размеров (макро- и микропоры). В зависимости от размера пор сорбенты делятся на крупнопористые (макропористые), микропористые, неоднородной пористости. *Порообразователи* представляют собой вещества, разлагающиеся при повышении температуры с выделением газов и паров, под действием которых окружающая их масса полимера раздвигается с образованием пор. Поры могут быть изолированными или сообщающимися. Это зависит от способности газов и паров растворяться (абсорбироваться) в полимере или выходить из него, что определяет его газопроницаемость. Так, диоксид углерода, аммиак хорошо растворяются в каучуке и каучук хорошо проницаем для них. Такой каучук отличается стабильностью, большим количеством сообщающихся, незаполненных газом или паром пор.

Порообразователи по характеру действия подразделяются на три группы:

- 1) жидкости, которые при повышении температуры легко испаряются, образуя в системе поры (спирты, бензол, амилацетат, CCl_4 и др.);
- 2) вещества, которые при нагревании легко разлагаются с образованием газообразных продуктов (гидрокарбонат натрия, карбонат аммония, нитрат аммония);

3) вещества, которые вступают в химическую реакцию с выделением газо-, парообразных продуктов (смесь нитрата натрия и аммоний хлорида с выделением азота, паров воды и др.).

4.3. Электрические свойства полимеров

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

4.3.1. Полимерные диэлектрики

Как и низкомолекулярные соединения, полимерные вещества обладают совокупностью характеристик, которые определяют их поведение в электрическом поле. К ним относятся электрическая прочность, удельное электрическое сопротивление (объемное, поверхностное), диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери. Все они зависят от температуры, частоты, амплитуды напряженности электрического поля, которое определяется внешней средой, условиями эксплуатации. Кроме того, 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 зависит от подвижности свободных ионов и дипольной поляризации полимеров.

Диэлектрики не способны проводить постоянный ток из-за отсутствия в них свободных ионов и слабо связанных с атомными ядрами электронов, которые могут 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 оценивают 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), остатков 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) могут резко повышаться электропроводность полимерных диэлектриков и сила тока, проходящего через них. При этом диэлектрик становится проводником, в нем происходит пробой. Напряжение, при котором возникает такой пробой, называют пробивным напряжением. При этом электрическая прочность со-

ставляет приблизительно 10^6 — 10^7 В/см. При введении в полимер технического углерода (сажи), порошка графита и металлических порошков (до 30 % от массы композиции) их частицы образуют трехмерную цепную структуру и полимер становится электропроводящим. Такие полимерные материалы применяются для изготовления нагревательных элементов и т. п. На таком же принципе действуют антистатики, вводимые в состав полимера. Они применяются для снижения статической электризации, которая возникает при трении или в результате нарушения контакта между полимером и проводником или диэлектриком. Таким образом удаляются поверхностные заряды, которые появляются при переработке полимерных материалов, что дает возможность повышать производительность оборудования, аппаратов, машин, обеспечивая их безопасность, предупреждая воспламенение, взрывы.

4.3.2. Полимерные полупроводники

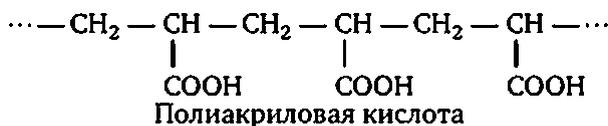
К полупроводникам относят полимеры с системой сопряженных связей, полимерные комплексы с переносом заряда, координационные полимеры, металло- и углероднаполненные полимеры, а также некоторые биополимеры. Такие полимеры имеют электронную проводимость 10^{-12} — 10^{-1} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ и обладают 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 т. п. Полимерные полупроводники являются очень перспективными в практическом отношении материалами.

4.3.3. Полиэлектролиты

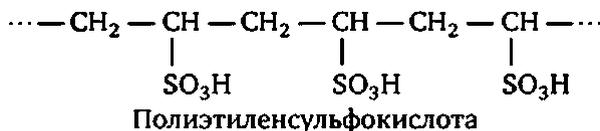
Полиэлектролиты — полимеры, макромолекулы которых содержат ионогенные группы. В зависимости от характера ионогенных групп различают сильные и слабые полимерные кислоты или основания, а также их соли. При наличии в макромолекуле чередующихся кислотных и основных групп полимер представляет собой амфотерный электролит (полиамфолит). В растворе макромолекула полиэлектролита представляет собой полиион (поликатион или полианион, поликатионоанион), окруженный эквивалентным количеством малых противоположно заряженных ионов (противоионов). Полиион имеет размер на 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 диссоциации ионогенных групп и зависит от pH раствора.

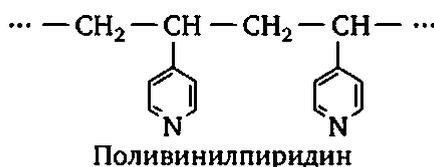
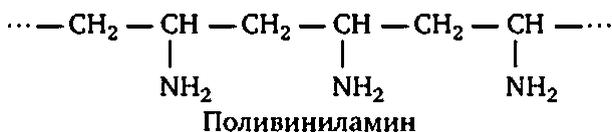
Полимерами слабых поликислот являются полиакриловая, полиметакриловая, полиглутаминовая, полигалактуриновая и др.:



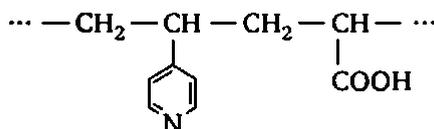
К сильным поликислотам относятся полиэтиленсульфоукислота, полистиролсульфоукислота, поликарбофосфорная кислота (кислотный остаток в боковой цепи), гепарин и др.:



Полиоснования представляют собой полимеры, содержащие атомы азота, способные присоединять протон в водных растворах, например поливиниламин, полиэтиленимин, поливинилпиридин:

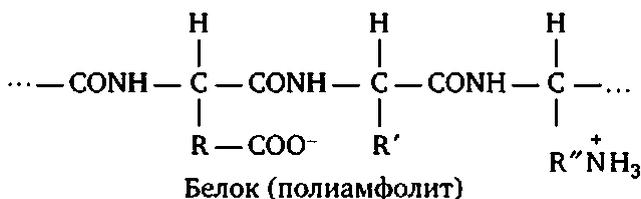


Полиамфолиты в макромолекуле могут содержать как основные, так и кислотные группы, которые различаются ионной силой. Например, сополимер непредельных кислот и оснований:



Сополимер винилпиридина и акриловой кислоты

или

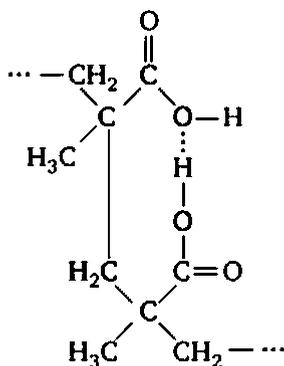


Общий заряд полиамфолита при изменении pH раствора может меняться. Значение pH, при котором средний суммарный заряд макромолекул полиамфолита равен нулю, называется *изоэлектрической точкой*. В этой точке свойства полимера довольно резко изменяются, в частности снижается его растворимость, уменьшается вязкость раствора. К полиамфолитам относятся важнейшие биополимеры — белки, нуклеиновые кислоты.

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

Для неионогенных полимеров приведенная вязкость экстраполируется в характеристическую вязкость $[\eta]$ при концентрации, равной нулю, а для полиэлектролитов происходит прогрессирующее возрастание приведенной вязкости с понижением 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 является слабым электролитом. При добавлении NaOH получается натриевая соль, у которой степень диссоциации гораздо выше. По мере нейтрализации полиметакриловой кислоты или, что то же самое, по мере роста pH среды степень диссоциации и заряд макроиона постепенно увеличиваются. Такое изменение приводит к резкому возрастанию вязкости раствора полиэлектролита (в несколько сотен, тысяч раз). Столь значительное изменение вязкости без существенного увеличения концентрации раствора можно объяснить изменением форм частиц полиэлектролита в растворе. Макромолекула недиссоциированной кислоты стремится свернуться в клубок не только в результате внутримолекулярного движения, но и вследствие образования водородных связей:



При диссоциации или добавлении NaOH в образовавшейся Na-соли полиметилметакриловой кислоты на месте COOH-групп, обуславливающих возникновение водородной связи, оказываются оди-

наково заряженные группы COO^- , которые, взаимно отталкиваясь, способствуют выпрямлению свернутой цепи. Такое явление получило название *полиэлектrolитного набухания*. Следовательно, изменяя pH среды, можно уменьшать или увеличивать диссоциацию полиэлектролитов, тем самым изменяя форму макромолекул. Этим объясняются многие особые свойства полиэлектролитов.

Подобно поликислотам ведут себя и полиоснования. В случае полиамфолита полимерная частица в зависимости от pH среды приобретает положительный или отрицательный заряд, который способствует выпрямлению макромолекулы и увеличению вязкости. В изоэлектрической точке, если 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 более полно изучать природу сложных белковых веществ. Поведение белковой молекулы определяется в основном тремя видами сил:

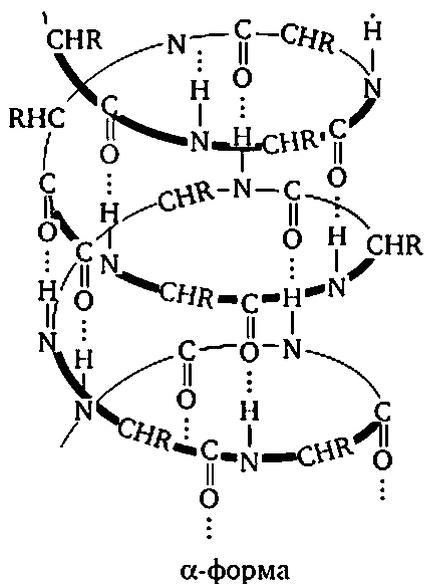
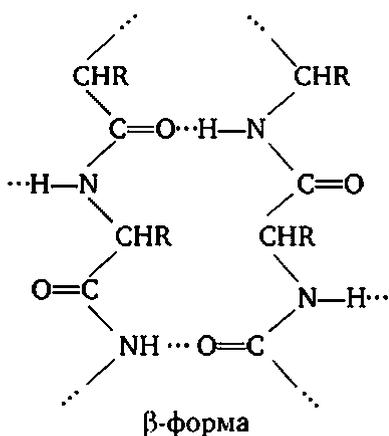
1) электростатическим взаимодействием ионизированных карбоксильных, аминных групп, количество и знак зарядов определяются степенью их ионизации, зависящей от pH среды; на это взаимодействие влияет также окружение макроионов различных электролитов, присутствующих в растворе вместе с белком;

2) ван-дер-ваальсовыми силами сцепления между углеводородными боковыми группами, их способностью взаимно «растворяться» друг в друге и сливаться в шарик, подобно тому как молекула углеводов в водной среде превращается в каплю, что сопровождается уменьшением поверхностной свободной энергии;

3) водородными связями между пептидными группами; возникновением связи между свободными аминоклупами и карбоксильными группами (солеобразование).

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

Макромолекулы полипептидов могут существовать в виде спирали или клубка и в зависимости от величины pH среды переходить друг в друга:



Представление о белках как полиэлектролитах дает возможность лучше понять работу мышц, представляющих собой по существу циклически действующую машину, которая преобразует химическую энергию некоторых соединений (аденозинтрифосфорная кислота, фосфофератин) в механическую, минуя стадию превращения этой энергии в тепловую.

4.3.4. Ионообменные полимеры (иониты)

Иониты — твердые природные или синтетические 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 одни подвижные ионы на другие.

В зависимости от вида ионогенной группы иониты, или ионообменные смолы, делятся на *катиониты* (*катионообменные*) и *аниониты* (*анионообменные*). Полимерные катиониты содержат в макромолекуле кислотные группы: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, остатки фосфорной, мышьяковой, селеновой кислот и др. При их диссоциации 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 сульфони-евых оснований, которые диссоциируют на маленькие, подвижные 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 —SO₃H, более сильные кислоты, чем полимеры с группами —COOH. Аниониты, содержащие остатки ароматических аминов, представляют собой более слабые основания по сравнению с полиэлектролитами, в которых аминогруппы связаны с алифатическими группами. Иониты могут иметь амфотерный характер, содержать одновременно кислотные и основные группы (*амфолиты*).

В настоящее время получены специфические комплексообразующие иониты (комплекситы), окислительно-восстановительные иониты (редокс-полимеры, редокситы), обладающие ярко выраженными селективными свойствами.

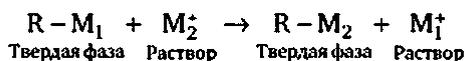
По своей структуре иониты подразделяются на два вида: гелевидные и макропористые. Структура *гелевидных* ионитов представляет собой трехмерную макромолекулярную сетку. *Макропористые* иониты — полимеры, в которых твердая фаза содержит поры, достигающие несколько десятков нанометров в диаметре. По структуре они напоминают пенопласты или активированные угли.

Важнейшей физико-химической характеристикой ионитов является *обменная емкость*. *Ионообменная емкость* — это количество поглощенных или вытесненных катионов или анионов, отнесенных к единице массы или объема ионита, выражаемое в [мг·экв/г] или [мг·экв/см³].

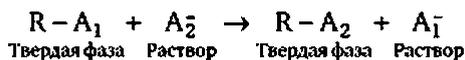
Различают несколько видов обменной емкости: *полную емкость*, которая определяется числом ионогенных групп в ионите и является постоянной величиной, и *рабочую (полезную)*, которая зависит от количества доступных для обмена мест, степени ионизации, природы и концентрации ионов, характера ионита и др.

Практически ионообмен проводят путем пропускания (фильтрация) раствора электролита через колонну, заполненную набухшими гранулами ионита. Ионообмен можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию.

Катионный обмен:



Анионный обмен:

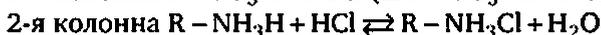
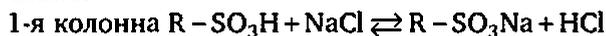


Здесь R — элементарное звено ионита с одной ионогенной группой; M₁⁺ и M₂⁺ — обменивающиеся катионы; A₁⁻ и A₂⁻ — обменивающиеся анионы.

Другой важной характеристикой ионита является *скорость ионного обмена*. Обычно ионные реакции в растворе протекают практически мгновенно, а процессы ионообмена с ионитами в гетерогенной среде имеют вполне измеримую скорость. Скорость в основном определяется скоростью диффузии, которая является самой медленной стадией ионообмена. Исследования кинетики показали, что общая скорость ионообмена в колоннах уменьшается с увеличением размеров зерна ионита, а время полуобмена пропорционально его радиусу. Скорость ионообмена зависит и от других факторов, таких как природа и концентрация ионов в растворе, температура, скорость подачи раствора.

При сорбции ионов из растворов, и наоборот, возникают два вида диффузии: внешняя диффузия через жидкую пленку, окружающую зерна ионита, и внутренняя — диффузия в глубь зерен. Пленочная (внешняя) диффузия больше проявляется в случае разбавленных растворов и набухших ионитов большой емкости. Внутренняя (гелевая) диффузия характерна для концентрированных растворов и полимеров с густой молекулярной сеткой. Эти закономерности ионообмена относятся к водным растворам. В водно-органических и неводных растворителях ионообмен протекает гораздо медленнее.

Чаще всего ионообмен проводится в динамических условиях, когда раствор и ионит перемещаются относительно друг друга. Так, при деионизации воды ее пропускают последовательно через две колонны, одна из которых наполнена катионитом ($R-SO_3H$), а другая — анионитом ($R-NH_3OH$). При этом реакция обмена протекает по схеме:



При течении раствор уносит низкомолекулярные продукты ионообмена и 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.

Широкое применение находят 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 их полимеризацией. Данный метод более эффективен, дает более высокую степень очистки, возможность проведения процесса в нейтральной среде, что очень важно при исследовании биологических систем, пищевого сырья и др.

Для биохимических методов исследования применяются целлюлозиониты, имеющие низкую степень замещения (на 4—8 остатков глюкозы вводят одну ионогенную группу).

Иониты применяются в виде мембран, волокон, тканей, бумаги, 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 их основе 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.

Иониты широко применяются 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).

Одной из наиболее важных областей применения ионитов является пищевая промышленность. Использование прогрессивных физико-химических методов обработки сырья дает возможность получения продуктов питания самого высокого качества, большой биологической ценности и широкого ассортимента. Ионообменные 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 катионитами улучшаются его питательные свойства. По своей усвояемости детским организмом ионитное молоко не уступает материнскому. Оно характеризуется уменьшенным содержанием кальция и более равномерным распре-

делением частиц казеина. Понижение в молоке содержания кальциевых солей обусловлено замещением при ионном обмене ионов кальция на ионы натрия. Аниониты применяют в производстве сгущенного и сухого молока, при повышении и понижении кислотности молока. Иониты можно использовать в качестве поглотителей солей металлов, 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 виноделии, 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 желатин, глицерин, молочный сахар, агар-агар, альгиновую кислоту, растительные масла и другие пищевые продукты. При очистке из растительных масел удаляются свободные жирные кислоты (придающие маслам горький вкус), белки, фосфорсодержащие и красящие вещества.

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

4.4. Композиционные полимерные материалы

Композиционный полимерный материал (композит) содержит в своем составе матричный компонент — полимер и упрочняющие или модифицирующие вещества — наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, пигменты и т. д. Слоистые пластики, адгезионные соединения, лакокрасочные покрытия, полимерные смеси и сплавы также являются полимерными композитами.

Наполнение полимеров проводят газообразными, жидкими или твердыми дисперсными частицами. Прочность полимерных композиций, содержащих наполнитель, обусловлена силами когезии, действующими между макромолекулами, и силами адгезии (при-

липания), связывающими наполнитель с полимером. Термин адгезия означает сцепление приведенных в контакт разнородных материалов, обусловленное межмолекулярным и химическим взаимодействием. Благодаря адгезии происходит склеивание твердых тел (субстратов) с помощью клеящего вещества (адгезива) и прочное связывание лакокрасочных пленок с покрытой ими 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. Физико-механические свойства соединенных материалов могут существенно отличаться от соответствующих характеристик тех же индивидуальных материалов вследствие изменения их структуры.

Наполненные полимерные материалы можно разделить на четыре группы: дисперсно-наполненные терморезактивные смолы на основе фенолоформальдегидных, карбамидоформальдегидных, полиэфирных полимеров и др. с неорганическими системами; наполненные эластомеры, получаемые введением в эластомер мелкодисперсных наполнителей, таких как технический углерод (сажа); стеклопластики — композиты на основе терморезактивных смол, наполненных стеклянными волокнами (из стеклопластиков изготавливают аппараты, оборудование, приборы, емкости больших размеров, кабины и детали автомобилей, кораблей и т. д.); наполненные термопласты (полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид и др.), составляющие около 80 % от общего объема производства всех полимерных материалов.

В качестве наполнителей используются самые различные вещества: древесная мука, измельченное растительное сырье, сланцы, графит, кокс, древесина, асбест, глина, керамика, бетон, асфальт, стекловолокно, пластмасса, 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 характеристики материала.

Значительный интерес представляют металлонаполненные полимеры (*металлополимеры*), в которых 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 благодаря низкой стоимости 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, ка-

тализирующих систем (наполнитель — платина, палладий, радий, иридий) и т. д. Магнитные резины на их основе служат для изготовления уплотняющих лент для дверей, холодильников, герметических магнитных контактов.

Металлополимерные материалы подразделяются на матричные, слоистые и дисперсные.

Матричные материалы имеют основу (матрицу) из одного вида материала — металла или полимера, в которых содержатся включения другого. Материалы на основе полимерной матрицы называют *наполненными*, или *дисперсноупрочненными*, а на металлической основе — *каркасными* (трехмерная сетка).

Слоистые металлополимерные материалы состоят из чередующихся непрерывных слоев полимера и металла. Они получаютс я 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 сначала проводят подготовку как полимера, так и металла. Для этого поверхности составляющих частей обрабатывают для повышения адгезии полимера к металлу. После этого поверхность полимера модифицируют различными методами: потоком электронов, струей плазмы, тлеющим разрядом, химически активными жидкостями, нагреванием в кислородсодержащей среде, пероксидными соединениями и др. Так, фторопласт, обладающий чрезвычайно низкой адгезией, модифицируют растворами металлоароматических комплексов, обеспечивающих высокое равномерное склеивание полимера с металлом и с другими материалами.

Поверхность металла подвергают химической электролитической обработке и ионной бомбардировке.

Полимерные композиционные материалы широко используются в самых различных отраслях. Они применяются для производства труб напорных, канализационных, водопроводных, дренажных и др., а также как тепло- и звукоизолирующие материалы.

В машиностроении из них изготавливают роликовые подшипники для промышленных бытовых швейных машин, сепараторов, шарикоподшипники, колодки, вкладыши для тихоходных подшипников, самосмазывающиеся антифрикционные материалы (САМ) для применения в узлах трения, эксплуатирующихся без смазки.

Разработаны композиции для изготовления химически стойких полимербетон ов . Неармированные химически стойкие декоративные облицовочные плитки из композиций на основе связующего эластокрила применяются для облицовки стен промышленных и административных зданий, лестничных маршей, колонн, различных емкостей, ванн, а также для устройства полов, в том числе на пред-

приятнях пищевых отраслей промышленности и животноводческих ферм.

В пищевой промышленности композиты применяются для изготовления тары и упаковочных материалов. Из наполненных материалов делают ящики для молочных, пивных бутылок, контейнеры для полуфабрикатов и многие другие изделия.

В пищевой промышленности широко применяются антипригарные полимерные покрытия на основе экологически безвредных композиций в хлебопекарной, кондитерской и мясоперерабатывающей отраслях. Такие покрытия предотвращают пригорание и прилипание пищевых продуктов и полуфабрикатов в процессах их тепловой переработки и защищают от нагара рабочие поверхности технологического оборудования. Антиадгезионные полимерные покрытия позволяют резко сокращать потери пищевого сырья и готовой продукции вследствие снижения брака, уменьшать или полностью исключать расходование растительного масла или животного жира на технические цели (смазка против пригорания), увеличивать производительность действующего оборудования и решать вопросы механизации и автоматизации технологических линий. Покрытия из таких полимеров обеспечивают значительный экономический эффект вследствие экономии трудовых, энергетических и материальных затрат.

Полимерные антиадгезионные покрытия могут быть использованы для эксплуатации в производстве мясных формованных изделий, бланширования рыбы, при выпечке формового хлеба и мучных изделий, для защиты сыродельного оборудования от прилипания сычужных сыров на стадии созревания, при сушке или сублимации измельченного пищевого сырья, медикобиологических и эндокрино-ферментных препаратов и т. п.

На предприятиях, производящих продукты питания, в частности мясной, молочной, микробиологической, а также медицинской промышленности, применяются некоторые биологически активные пленочные материалы на основе композиционных полимеров. Они предназначены для интенсификации технологических пищевых процессов, улучшения качества продукции, получения ее новых видов. Пленочный материал получают путем иммобилизации фермента на полимерной матрице. Пленки обладают протеолитической активностью и обеспечивают многократное использование ферментосодержащих препаратов, сокращают расход фермента в технологических процессах пищевых производств, сокращают производственные затраты, расширяют температурный интервал работоспособности фермента.

Разработаны новые полимерные мембранные материалы с высокой химической и температуростойкостью, имеющие достаточно широкий диапазон рабочих рН наряду с высокой производи-

стью и селективностью. Они применяются для ультрафильтрации в химической, медицинской и пищевых отраслях.

Экологически безопасный пленкообразующий состав создан на основе латексов полимеров. Он применяется для снижения чрезмерного испарения влаги листьями растений. Его наносят на листья методом окунания и высаживают привитые черенки в школку. На листочках образуется тонкая, эластичная, гидрофобная пленка, которая снижает потери влаги растения, не нарушая фотосинтез. Целостность пленки и ее защитные свойства сохраняются в течение одного месяца. Такие пленки применяются при размножении растений зеленым черенкованием, при перевозке в облиственном состоянии, а также для удлинения сроков хранения срезанных цветков.

4.5. Химические превращения высокомолекулярных соединений

Химические превращения полимеров дают возможность изменять строение и структуру высокомолекулярных соединений за счет взаимодействия функциональных групп, звеньев и концевых групп полимеров, а также деструкции макромолекул и их структурирования. Часто эти реакции протекают одновременно.

Деструкция высокомолекулярных соединений протекает с разрывом химических связей в главной цепи макромолекулы. В зависимости от характера разрыва химической связи деструкция происходит 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 деструкцию под влиянием ионизирующего излучения, ультразвука, электрорядов и др. *Химическая деструкция* протекает под действием химических агентов. Наиболее распространенными являются окислительная деструкция, гидролиз, алкоголиз, аминолиз, ацидолиз и др.

Стойкость полимера к тем или иным воздействиям определяется его химической природой (табл. 5). Карбоцепные полимеры более устойчивы к действию химических агентов, микроорганизмам, чем гетероцепные.

4.5.1. Физическая деструкция полимеров

Полимерные материалы на практике подвергаются деструкции при их переработке, эксплуатации, хранении, под воздействием одновременно механических, световых, тепловых и других факторов. При этом может происходить старение, уменьшение износостойкости, разрушение. Деструкция может проводиться специально

для снижения молекулярной массы, вязкости растворов, для повышения растворимости, пластичности, для определения стойкости и других свойств полимеров. В этом отношении деструкция имеет очень большое значение.

Механическая деструкция является одним из наиболее практически важных видов деструкции полимеров. При этом виде деструкции разрыв макромолекул происходит под влиянием механических воздействий, которым подвергается полимер при переработке — дроблении, измельчении, вальцевании, прессовании, каландровании, шприцевании и различных деформациях. Такая деструкция может протекать как в твердых полимерах, так и в смесях, растворах. При замораживании водных растворов полимеров, при течении вязких растворов по узким капиллярам, при действии ультразвука и т. п. также может происходить разрыв макромолекул.

Таблица 5

Химическое строение полимеров и их устойчивость к воздействию различных агентов

Полимер	Физическое воздействие						Химическое воздействие			
	растяжение	изгиб многократный	истирание	морозостойкость	термостойкость	свет	влажность	окисляемость	гидролиз (кислотность)	микроорганизмы
Полиэтилен	у	в.у	у	в.у	в.у	у	в.у	у	в.у	в.у
Полипропилен	у	в.у	в.у	у	у	у	в.у	у	в.у	в.у
Бутилкаучук	с.у	у	у	в.у	с.у	у	в.у	в.у	в.у	в.у
Бутадиен-стирольный каучук	н.у	у	у	у	с.у	н.у	в.у	н.у	в.у	в.у
Хлоропреновый каучук	н.у	у	у	у	с.у	н.у	в.у	с.у	в.у	в.у
Поливинилхлорид	в.у	н.у	у	н.у	н.у	н.у	в.у	в.у	в.у	в.у
Политетрафторэтилен	у	в.у	в.у	в.у	в.у	у	в.у	в.у	в.у	в.у
Поливиниловый спирт	у	н.у	с.у	н.у	н.у	у	н.у	у	у	с.у
Полиметакрилаты	с.у	н.у	с.у	н.у	с.у	у	у	у	у	в.у
Полиамиды	в.у	в.у	в.у	у	у	с.у	в.у	с.у	с.у	в.у
Полиуретаны	в.у	в.у	в.у	у	у	у	в.у	у	с.у	в.у

Полимер	Физическое воздействие						Химическое воздействие			
	растяжение	изгиб многократный	истирание	морозостойкость	термостойкость	свет	влажность	окисляемость	гидролиз (кислотность)	микроорганизмы
Белки	у	в.у	у	у	н.у	у	н.у	у	н.у	н.у
Целлюлоза	в.у	У	у	у	у	у	у	у	н.у	с.у
Нитрат целлюлозы	у	н.у	с.у	н.у	н.у	н.у	в.у	у	с.у	в.у

Условные обозначения: н.у — неустойчив; с.у — сравнительно устойчив; у — устойчив; в.у — высоко устойчив.

В процессе механической переработки полимеров возникают большие внутренние напряжения, которые приводят к разрыву цепи макромолекулы, к *механохимической деструкции*. Вероятность разрыва химических связей в основной цепи макромолекулы связана с неравномерностью распределения напряжений по отдельным связям и образованием «перенапряженных» участков цепей, в которых 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, влияют на 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 — одна из задач стабилизации полимеров.

Термическая деструкция протекает с разрывом макромолекул под действием теплоты. Этот процесс происходит вместе с другими

видами деструкции. При повышенной температуре под действием тепловой энергии могут ослабевать все виды связей в полимерной молекуле, вплоть до разрыва главных валентных связей. Большинство полимеров разлагается при температуре 200—300 °С (кроме политетрафторэтилена и других термостойких полимеров).

Термическая деструкция полимеров протекает с участием свободных радикалов или ионных частиц. Видимо, она имеет ионно-радикальный механизм реакции.

Характерная особенность термической деструкции состоит в том, что она протекает не только со снижением молекулярной массы и изменением структуры макромолекулы, но и с отщеплением мономера — *деполимеризацией*. *Крекинг* представляет собой один из видов термической деструкции.

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 снижает энергию С—С-связи, а разветвленность макромолекулы уменьшает ее прочность. Поэтому разветвленные углеводородные макромолекулы менее термостойки, чем неразветвленные. Стереорегулярные полимеры более термостойки, чем атактические.

Термостойкость высокомолекулярных соединений сильно зависит от наличия в них заместителя. Так, полиэтилен является более термостойким, чем полипропилен, полиизобутилен. Ароматические кольца, гетероциклы в цепи повышают термостойкость полимера.

Фотохимическая деструкция протекает под воздействием световой энергии различных источников. В результате поглощения световой энергии происходит разрыв макромолекул с образованием свободных макрорадикалов, которые претерпевают различные вторичные превращения (другие виды деструкции), приводя к деструкции полимера. Интенсивность разрыва зависит от характеристики источника излучения: чем больше частота колебаний, тем больше энергия кванта, поглощение которого вызывает разрыв цепей. Солнечный свет, кварцевые дуговые лампы имеют коротковолновые излучения высокой энергии. Лампы накаливания характеризуются длинноволновыми излучениями (тепловое воздействие) с низким уровнем энергии.

Это значит, что солнечный свет будет оказывать более вредное разрушающее действие на полимеры, чем обычные источники электроосвещения.

Устойчивость полимера к фотохимической деструкции также зависит от его химического строения.

Радиационная деструкция протекает 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 также макрорадикалы и макроионы, которые претерпевают дальнейшие химические превращения.

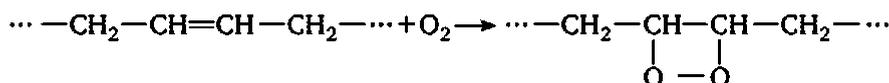
Ультразвуковая деструкция происходит при действии на высокомолекулярные соединения ультразвуковых колебаний. Распространение колебаний ультразвука в твердых полимерах или их растворах вызывает интенсивное разрушение молекулярных цепей и деструкцию макромолекулы. При этом возникающие активные частицы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

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

4.5.2. Химическая деструкция полимеров

Химическая деструкция протекает под действием полярных веществ, таких как кислород, вода, кислоты, спирты или амины.

Окислительная деструкция происходит при действии на полимеры различных окислителей — кислорода воздуха, озона, пероксидных соединений, минеральных окислителей и др. Легче всего подвергаются окислению непредельные полимеры. Так, окисление натуральных каучуков происходит за счет разрыва двойной связи и образования пероксидов:



Неустойчивые пероксиды легко распадаются с образованием бирадикалов, которые в дальнейшем, снова окисляясь, образуют различные соединения с кислородосодержащими концевыми группами: —COOH, —CHO, —C=O или взаимодействуют с двойной связью.

В зависимости от природы полимера при окислительной деструкции образуются различные продукты окисления. Карбоцепные насыщенные полимеры более устойчивы к окислению. Так, полиэтилен, полипропилен, полистирол и др. при комнатной температуре практически не окисляются кислородом воздуха. Наличие в цепи заместителей (хлора, фтора) повышает стойкость к окислению. Наибольшей стойкостью к окислителям обладает политетрафторэтилен, который называют органической платиной. Гетероцепные полимеры под действием окислителей также подвергаются деструкции. Особенно легко деструктируются соединения, имеющие аце-

тильные связи, такие как полисахариды (крахмал, целлюлоза, пектиновые вещества и др.).

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

Деструкция полимеров под действием воды (гидролиз) является наиболее распространенным самопроизвольным процессом, характерным для многих полимерных материалов, применяемых в пищевой, легкой промышленности, строительном производстве и др. В пищевых продуктах содержатся вещества, которые имеют функциональные группы: ацетальную, сложноэфирную, амидную, простую эфирную и др. Относительная стойкость этих веществ к гидролизу различна. По возрастающей устойчивости к гидролизу их можно расположить в следующий ряд:



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

Деструкция полимеров может протекать под действием биологических факторов. Ферментативные процессы, которые характерны для живых систем микроорганизмов, также могут воздействовать на органические высокомолекулярные соединения. Действие ферментных систем имеет свою специфику, которая зависит от состава и физической структуры полимеров. Многие полимеры, такие как поливинилацетат, нитрат целлюлозы, казеин и некоторые натуральные, синтетические каучуки, подвергаются действию микроорганизмов. К действию биологических факторов устойчивы полиэтилен, полипропилен, полистирол, политетрафторэтилен и др. При ферментативных процессах в полимерах протекают гидролитические, окислительно-восстановительные реакции с образованием активных частиц — свободных радикалов, которые участвуют в дальнейших химических превращениях.

Деструктивные процессы протекают самопроизвольно под действием самых различных факторов. К подобным процессам относится явление абляции полимерных материалов. Это явление состоит в постепенном разрушении материала в основном за счет термоокислительной и термической деструкции и уноса вещества с поверхностного слоя под горячим абразивным газовым потоком, содержащим взвешенные твердые частицы и обладающим агрессивными свойствами. При этом, по-видимому, происходят эрозия и механохимическая деструкция полимера. Абляция происходит в тех случаях, когда полимерный материал работает в очень жестких условиях. Например, при запуске космических кораблей, ракет, когда температура выхлопных газов двигателя достигает очень высоких значений, 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 конструкций покрывают термоизоляцией, представляющей собой наполненные полимерные материалы. Термоизоляционная способность материала 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, сам разрушаясь слой за слоем, защищает металлические стенки ракеты или корабля в течение какого-то периода времени.

4.5.3. Старение полимеров

Старение — это процесс самопроизвольного изменения свойств полимеров во времени. Старение высокомолекулярных соединений обычно происходит под влиянием различных одновременно действующих факторов при эксплуатации, переработке и хранении. В результате происходит потеря полимером комплекса полезных свойств — прочности, эластичности, твердости и т. д. В действительности полимерный материал является сложной многокомпонентной системой, в которой основу составляет высокомолекулярное соединение. Кроме того, в него входят различные добавки и примеси — пластификаторы, наполнители, красители, стабилизаторы, ингибиторы, катализаторы и др.

Полимер при его переработке, эксплуатации и хранении подвергается воздействию многочисленных факторов — теплоты, света, проникающей радиации, кислорода, влаги, агрессивных химических соединений, механических нагрузок и др. Старение является в основном результатом химических процессов, протекающих под действием кислорода, озона, влаги при иницировании светом, теплотой, другими реагентами, механической нагрузкой, а также результатом испарения из полимерного материала летучих компо-

нентов (пластификаторов, ингибиторов и других добавок) и ослабления отдельных участков цепей. При старении протекают реакции деструкции и сшивания макромолекул, и по мере их развития механизм процесса усложняется — появляется множество различных активных частиц, промежуточных и конечных продуктов.

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

Разрушение многих материалов при эксплуатации в естественных атмосферных условиях, космосе, при радиационном действии происходит, как правило, по радикальному механизму. По ионному механизму протекает деструкция в агрессивных средах (щелочи, кислоты, соли) и при наличии в макромолекулах высокополярных групп.

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

К процессам старения можно отнести и такие явления, как *утомление* и *усталость* полимеров. Утомление может наступать в результате многократной деформации (*динамическое утомление*) или длительного нахождения полимера в напряженном состоянии (*статическое утомление*). При таком утомлении может происходить постепенное изменение свойств материала, которое определяется усталостью. В начальный период эти изменения могут иметь обратимый характер, но, постепенно накапливаясь, приводят к необратимым изменениям, что ведет к разрушению образца.

Утомление полимерного материала в основном связано с различными механохимическими процессами, инициируемыми кислородом и другими агентами, а также ориентацией, уплотнением и разрыхлением структуры при переупаковке макромолекул.

Процессы старения можно замедлить путем введения в полимеры противостарителей, стабилизаторов, наполнителей, пластификаторов, пигментов и красителей, защитных пленок, 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, — *противостарителей* (*ингибиторов*). Если процесс старения вызывается в основном окислением, то их называют *антиоксидантами*, при автокаталитических процессах разложения — *стабилизаторами*, радиационных излучениях — *антиродами*, при повышении усталостной прочности при механических воздействиях — *противоутомителями* и др. Для защиты от действия света применяются *светостабилизаторы*. По-

лимерные материалы могут подвергаться биологической коррозии — действию микроорганизмов и плесневых грибов. Для защиты от них в полимер вводят *биохимические стабилизаторы* — металлоорганические соединения меди, цинка и др.

Механизм действия протистарителя зависит от природы полимера и характера основного процесса, вызывающего старение. 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 сопряженных ароматических колец) не способен отщеплять водород от макрочастиц и реагирует с ними, не изменяя таким образом структуру макромолекулы в целом и сохраняя свойства полимера.

Для эффективной защиты протистарители должны растворяться в полимере не только при температуре переработки, но и при температуре эксплуатации. Время действия стабилизаторов при эксплуатации полимерного материала при повышенных температурах можно увеличить, связывая их с макромолекулой при помощи полимераналогичных превращений и сополимеризации стабилизатора с мономерами. Такие полимерные или олигомерные стабилизаторы отличаются высокой эффективностью, нелетучестью по сравнению с их низкомолекулярными аналогами. Кроме того, они характеризуются низкой токсичностью, не способны мигрировать к поверхности изделия и не экстрагируются водой и другими растворителями, что дает возможность использовать полимерные материалы для хранения продуктов питания, в пищевой промышленности, а также в медицине.

Стойкость различных пленкообразующих полимеров, входящих в состав тароупаковочных материалов, можно повысить путем введения специальных веществ, а также применения защитных пленок и пропиток. Последний метод широко применяется в промышленности и сводится к тому, что поверхность нестойкого полимера покрывается тонкой пленкой более стойкого пленкообразователя, которая может выполнять различные функции. Так, пленка стойкого к окислению вещества, нанесенная на поверхность резины, затрудняет доступ кислорода воздуха и тем самым замедляет окислительные процессы; она может также 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 картонам их волокна пропитывают гидрофобными низкомолекулярными веществами. Если защищаемый полимер имеет более рыхлую структуру (высокоразвитая волокнистая), то защитный слой наносится путем пропитки различными полимерными составами (инертными в случае использования материала в пищевом производстве). Защитные покрытия наносят 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.

Список литературы

1. Бакеев, Н. Ф. Роль поверхностных явлений в структурно-механическом поведении твердых полимеров : монография / Н. Ф. Бакеев, А. Л. Волынский. — Москва : Физматлит, 2014.

2. Вольфсон, С. И. Реология и молекулярные характеристики эластомерных композиций : монография / С. И. Вольфсон. — Казань : КГТУ, 2009.

3. Воробьева, Е. В. Полимерные комплексы в водных и солевых средах / Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько. — Минск : Белорусская наука, 2010.

4. Высокомолекулярные соединения : учебник и практикум для академического бакалавриата / под редакцией А. Б. Зезина. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.

5. Заиков, Г. Е. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Г. Е. Заиков. — Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2008.

6. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения. В 2 частях. Ч. 1 : учебник для академического бакалавриата / В. В. Киреев. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.

7. Конюхов, В. Ю. Физико-химические основы полиграфического производства : учебник для прикладного бакалавриата / В. Ю. Конюхов, С. Х. Папикян. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.

8. Помогайло, А. Д. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов / А. Д. Помогайло, Г. И. Джардималиева. — Москва : Физматлит, 2009.

9. Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы : учебное пособие для вузов / под редакцией М. Л. Кербера. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.

10. Хакимуллин, Ю. Н. Структура, свойства и применение радиационных регенераторов резин на основе бутилкаучука : монография / Ю. Н. Хакимуллин. — Казань : КГТУ, 2011.

Глава 5. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Растворение — это 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 систему. 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 похожим на свойства коллоидных систем.

Если диспергированные частицы, находящиеся в дисперсионной среде, представляют собой ассоциаты или агрегаты молекул, то такие системы называют *коллоидными растворами*, или *взвеси* (*суспензиями*). Взвеси, или суспензии, отличаются агрегативной неустойчивостью, могут коагулироваться самостоятельно, а частички дисперсной фазы слипаться под действием различных факторов. Это приводит к разделению системы на составные части — дисперсионную среду и дисперсную фазу. Для повышения устойчивости дисперсных систем в них вводят *эмульгаторы* и *стабилизаторы*. Эти вещества, адсорбируясь на поверхности каждой частички полимера (дисперсной фазы), образуют защитную оболочку, препятствующую их слипанию, что приводит 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 называют *дисперсией*; если частицы дисперсной фазы находятся в высокоэластическом состоянии (каучукоподобном), то система является *латексом*; если частички дисперсной фазы находятся в вязкотекучем (жидком для низкомолекулярных веществ) состоянии, то система называется *эмульсией*.

5.1. Растворение и набухание полимеров

Как и низкомолекулярные вещества, полимеры растворяются не в любой жидкости. В одних они могут растворяться, а в других не способны давать растворы. Истинные растворы полимеров отличаются от истинных растворов низкомолекулярных веществ и имеют свои особенности. Например, растворению полимеров предшествует набухание, они имеют высокую вязкость, небольшую скорость диффузии и не способны проникать через полупроницаемые мембраны. Эти особенности связаны с огромным различием 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 его *набухание*.

Набухание — это изменение массы и объема высокомолекулярных соединений при контакте с жидкими низкомолекулярными или газообразными веществами. При этом происходит их поглощение полимерами с изменением структуры и образованием термодинамически устойчивых систем. Набухание полимеров представляет собой одностороннее смешивание, т. е. проникновение низкомолекулярной жидкости в полимер практически без проникновения полимера в низкомолекулярную жидкость, что объясняется большим размером макромолекулы и ее малой подвижностью. Следует учесть, что часто набуханию предшествует сокращение объема системы «полимер — растворитель» (*контракция*), обусловленное 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, например воды и спирта. При этом происходит их взаимное проникновение друг в друга 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*) или далее — 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 сме-

си набухшего полимера и растворителя. В дальнейшем длинные цепи макромолекул раздвигаются и вследствие большого размера очень медленно диффундируют в среду растворителя. Постепенно происходит выравнивание концентрации с образованием гомогенной системы.

Ограниченное набухание больше свойственно высокомолекулярным соединениям с пространственной структурой. При соприкосновении полимера с растворителем не 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 происходит подобно ограниченному смешению жидкостей: при определенных условиях (концентрации компонентов, температура, давление) оно ограничено, но при других условиях процесс набухания может перейти в неограниченное растворение. Это объясняется тем, что энергия взаимодействия макромолекул между собой больше энергии их взаимодействия с молекулами растворителя, поэтому цепи полностью не отделяются. При изменении условий 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, однако при повышении температуры до 40 °С образуется гомогенный раствор.

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

Ограниченное набухание оценивается *степенью набухания*: отношением прироста объема или массы набухшего образца к его исходному объему или массе (в процентах):

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100 \text{ или } \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100,$$

где m_0 и V_0 — масса и объем образца исходного полимера; m и V — масса и объем образца набухшего полимера.

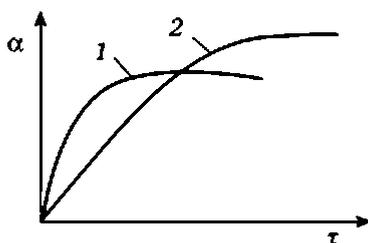


Рис. 27. Кинетика набухания полимера:

1 — быстро набухающий полимер; 2 — медленно набухающий полимер

Степень набухания может превышать 100 %. В случае вымывания из полимера растворимых фракций возможно уменьшение массы или объема образца по сравнению с начальной массой или объемом, т. е. происходит «отрицательное набухание».

Степень набухания изменяется во времени. Зависимость степени набухания от времени, т. е. кинетика процесса, описывается кривыми, приведенными на рис. 27.

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

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

где α_{\max} — степень предельного набухания; α_{τ} — степень набухания к моменту времени τ ; k — константа, характеризующая способность вещества к набуханию и зависящая от природы полимера, растворителя и температуры.

Константа k после интегрирования уравнения скорости набухания выражается:

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

или записывается в виде

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

Если построить прямую, отложив по оси абсцисс τ , а по оси ординат — величину $-\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}}$, то по тангенсу угла наклона можно определить константу k , умножая ее на 2,3 (рис. 28).

На рис. 29 показано изменение скорости набухания полимеров. Полимеры способны набухать в газовой среде низкомолекулярных

веществ, скорость их набухания в жидкости значительно больше, чем в ее парах, при этом максимальная, или равновесная, степень набухания не изменяется.

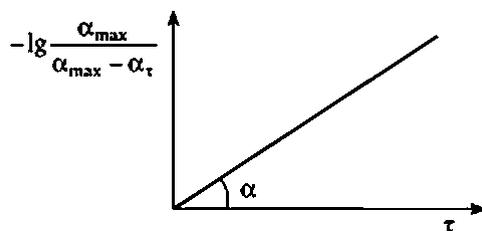


Рис. 28. График определения константы k

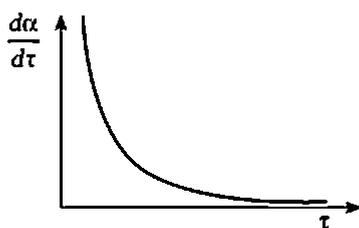


Рис. 29. Скорость набухания полимера

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 полимеров связаны с практическим приготовлением их растворов: не следует вводить в среду весь растворитель, так как при этом вокруг кусочков полимера образуется набухшая оболочка, которая затрудняет дальнейшее проникновение 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 следует вначале налить небольшое количество растворителя, которое покрывало бы тонким слоем поверхность полимера. На образовавшийся набухший слой добавить при перемешивании остальные порции растворителя, доведя раствор до заданной концентрации. Набухший полимер может самопроизвольно переходить в раствор, если он растворяется.

В некоторых случаях полимер может растворяться не полностью, тогда в растворе образуются небольшие кусочки набухших сетчатых макромолекул — гелики. Показатель преломления геликов близок показателю преломления образовавшегося раствора, поэтому визуально их трудно обнаружить. Вот почему полноту растворения

следует тщательно проверять в ярком луче света или другим путем и удалять гелики фильтрованием или центрифугированием.

На способность высокомолекулярных соединений набухать или образовывать гомогенные растворы оказывают 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 набухания и растворения может не произойти. 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 с функциональными группами средней полярности хорошо растворяются в жидкостях средней полярности. Так, полистирол неограниченно смешивается с ароматическими углеводородами (бензолом, толуолом, этилбензолом и др.), эфирами, а полиметилметакрилат хорошо растворяется в дихлорэтаноле, но ни полистирол, ни полиметилметакрилат не растворяются и не набухают в воде и в предельных углеводородах.

При выборе растворителей для тех или иных полимеров необходимо 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 макромолекул оказывает существенное влияние на набухание и растворение полимеров. Звенья гибкой цепи под воздействием низкомолекулярной жидкости достаточно легко раздвигаются, и постепенно происходит диффузия таких цепей в растворитель

в результате последовательного перемещения звеньев. Таким путем происходит набухание и растворение полимеров с гибкими цепями. Уменьшение гибкости макромолекул приводит 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 при обычных температурах. Для того чтобы макромолекулы с жесткими цепями растворялись, необходимо наличие сильного взаимодействия между полимером и растворителем. Так, целлюлоза растворяется 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 макромолекул энергия их межмолекулярного взаимодействия возрастает. Это затрудняет раздвижение длинных цепей и затрудняет процесс набухания и растворения полимера.

Химический состав полимера также влияет на процесс его набухания и растворения. Так, производные целлюлозы (ацетил- и нитратцеллюлоза), поливинилацетат, имеющие различную степень замещения ацетил- или нитрогруппами, обладают различной степенью набухания или растворения. Триацетильное производное целлюлозы ограниченно смешивается с кетонами, эфирами, а моно-, диацетилцеллюлоза неограниченно набухают и растворяются в ацетоне и других кетонах. Тринитрат целлюлозы частично набухает в ацетоне, в то время как моно-, динитрат целлюлозы неограниченно набухают в ацетоне.

Аморфные и кристаллические полимеры по-разному проявляют себя при набухании и растворении. Вследствие большой величины межмолекулярного взаимодействия кристаллический полистирол, политетрафторэтилен, полиэтилен не растворяются ни в одном из известных растворителей даже при высокой температуре.

Небольшое число поперечных химических связей между макромолекулами также может оказать сильное влияние на набухание и растворение полимера. Так, каучук после вулканизации может полностью потерять способность к набуханию или растворению.

Разрушение поперечных связей в таких полимерах изменяет их способность к растворению и набуханию. Ограниченно набухающий полимер с небольшим числом поперечных связей можно «превратить» в растворимый при механической обработке, что свидетельствует о разрушении поперечных связей. Так происходит на практике при вальцевании полимерных материалов.

Набухание и растворение высокомолекулярных соединений определенным образом зависят от температуры, что связано с термодинамикой растворов. Обычно на первой стадии набухания процесс экзотермичен, поэтому повышение температуры приводит к уменьшению равновесного набухания. На второй стадии набухания процесс эндотермичен и для сдвига равновесия в сторону увеличения степени набухания необходимо повышение температуры.

5.2. Истинные растворы

Полимеры подобно низкомолекулярным соединениям могут образовывать истинные растворы. Вследствие особенностей строения полимеров процесс растворения их отличается от процесса растворения низкомолекулярных соединений, когда молекулы последних соизмеримы с молекулами растворителя, т. е. происходит двусторонняя диффузия. В случае растворения полимеров такая двусторонняя диффузия невозможна из-за несоизмеримости размеров макромолекулы и молекулы растворителя. Поэтому растворению полимеров всегда предшествует процесс набухания. Растворение полимеров можно рассматривать как процесс смешивания двух веществ, при котором 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 полимерные молекулы присутствуют в виде ассоциатов или роев. Только в сильно разбавленных растворах (до 0,5 г/100 мл) полимер может находиться в виде отдельных молекул.

В многочисленных исследованиях П. Флори, Г. Штаудингера, А. А. Тагер, В. А. Каргина и др. разбавленные растворы полимеров рассматриваются как истинные молекулярно-дисперсные системы. Истинные растворы характеризуются постоянством концентраций, и к ним как к термодинамически устойчивой системе применимо правило фаз Гиббса, которое 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 изме-

нять 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 влияет на свойства, поэтому его можно принять за постоянную величину, тогда уравнение правила фаз примет вид

$$F = n + 1 - \varphi.$$

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 ($\varphi = 2$) двухкомпонентная система будет иметь одну. Степень свободы (изменение в системе температуры) вызывает изменение концентрации обеих фаз.

Все процессы в растворах полимеров протекают очень медленно, в том числе установления равновесия, что объясняется наличием больших макромолекул, у которых велико время релаксации.

5.2.1. Сольватация и ассоциация в растворах

В растворе высокомолекулярных соединений между компонентами системы происходят взаимодействия различного характера за счет химических и нехимических сил (ван-дер-ваальсовых, водородных связей и др.).

Взаимодействие между разнородными компонентами раствора называют *сольватацией*, а образующиеся соединения из разнородных молекул — *сольватами*. При взаимодействии однородных молекул образуются *ассоциаты*, а сам процесс называют *ассоциацией*. Сольваты и ассоциаты образуются веществами с сильным межмолекулярным взаимодействием, они способствуют упорядоченному расположению молекул в растворах. Упорядоченность молекул в растворе может быть нарушена тепловым движением. Поэтому 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, по которому можно определить количество растворителя, связанного сольватно с растворенным полимером. Исследования показали, 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 не связанный с полимером растворитель удаляется легко.

Ассоциаты возникают в результате сильного взаимодействия между макромолекулами растворенного полимера, а также флуктуаций концентрации. При образовании ассоциатов макромолекулы разворачиваются и взаимодействуют в несколько более вытянутом состоянии. Ассоциаты представляют собой неустойчивые образования определенной структуры. 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 из раствора 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.

5.2.2. Фракционирование полимеров

Полимеры представляют собой смесь полимергомологов с различной молекулярной массой. Для получения более однородного по молекулярной массе полимера проводят разделение полимергомологов на отдельные фракции. Фракционирование проводят 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 с небольшой молекулярной массой требуется меньше растворителя. При добавлении к раствору полимера жидкости (осадителя) в первую очередь будут осаждаться полимергомологи с наибольшей молекулярной массой. Для фракционирования полимеров применяют не индивидуальные жидкости, а смеси двух жидкостей, из которых в одной неограниченно растворяются все фракции данного полимера, 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 с каждой фракцией постепенно уменьшают. Первая смесь содержит большое количество осадителя, ее растворяющая способность слаба из-за малого содержания растворителя. В такой смеси растворяются наиболее низкомолекулярные фракции. Этот раствор сливают и оставшийся полимер заливают бинарной смесью с меньшим содержанием осадителя. В этой смеси растворяется фракция с более высокой молекулярной массой, раствор снова сливают, заливают новой смесью и т. д. В последней бинарной смеси содержится наи-

меньшее количество осадителя и растворяется наиболее высокомолекулярная фракция. После таких последовательных операций образуется ряд растворов, из которых выделяют растворенный полимер.

Фракционирование осаждением проводят путем растворения полимера при постоянной температуре в жидкости, которая неограниченно растворяет все его фракции. В образовавшийся однородный прозрачный раствор при перемешивании вводят 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 появления 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.

Считают, что наиболее эффективно проведение фракционирования при более низкой концентрации раствора, взятого для осаждения. Поэтому рекомендуют проведение процесса из растворов концентрации порядка 1 % или ниже.

Наряду с рассмотренными методами разделения полимеров на фракции применяют методы молекулярной хроматографии, ультрацентрифугирования, турбодиметрического титрования и некоторые другие.

5.3. Разбавленные растворы полимеров.

Определение молекулярной массы

Свойства растворов высокомолекулярных соединений (разбавленных, концентрированных и средней концентрации) сильно отличаются друг от друга, что связано с взаимодействием макромолекул между собой и с молекулами растворителя.

Разбавленными растворами полимеров называют растворы, в которых отсутствуют столкновения макромолекул и их взаимодействие между собой. Концентрация разбавленных растворов определяется молекулярной массой полимера, гибкостью макромолекул и со-

ставляет десятые, сотые доли процента. К разбавленным растворам низкомолекулярных соединений относятся растворы концентрацией до 1 г на 100 мл растворителя, а в случае полимеров гораздо ниже. Как отмечалось ранее, в растворах 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, степень разветвленности и др.

Молекулярную массу высокомолекулярных соединений в основном определяют из разбавленных растворов методами вискозиметрии, светорассеяния, осмометрии и др. Считая, что в разбавленных растворах находятся изолированные макромолекулы, полученные результаты обязательно экстраполируют к бесконечному разбавлению. Поскольку высокомолекулярные соединения полидисперсны по молекулярной массе, то обычно определяется средняя молекулярная масса. Разные методы определения молекулярных масс позволяют получить среднечисловую или среднемассовую величину.

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

$$M_n = \sum n_i M_i.$$

Среднемассовая молекулярная масса M_m определяется как сумма произведений массовых долей на молекулярные массы каждого из полимергомологов, входящих в состав полимера. При массовой доле молекул n_i с молекулярной массой M_i :

$$M_m = \sum m_i M_i.$$

Среднемассовая молекулярная масса M_m полимера всегда больше среднечисловой M_n , т. е. $M_m > M_n$, отношение M_m/M_n является мерой полимолекулярности. Эта величина характеризует полидисперсность полимерного соединения. Более точную характеристику полидисперсности дают кривые распределения по молекулярным массам, которые можно получить, строя график зависимости содержания отдельных полимергомологов (доли, проценты) от молекулярной массы.

Вискозиметрический метод 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:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau d}{\tau_0 d_0},$$

где τ , τ_0 — время истечения раствора и растворителя; d , d_0 — плотность раствора и растворителя.

Для разбавленных растворов можно принять $d = d_0$, тогда $\eta_{\text{отн}} = \tau / \tau_0$.

При измерении вязкости нужно использовать такой капилляр, чтобы время истечения чистого растворителя в вискозиметре составляло не менее 80—120 с.

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

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

Г. Штаудингер установил эмпирическую зависимость удельной вязкости от молекулярной массы:

$$\eta_{\text{уд}} = kMC,$$

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

Константу k определяют по значению молекулярной массы низкомолекулярных фракций этого же полимера другим методом:

$$k = \eta_{\text{уд}} / MC.$$

Отсюда приведенная вязкость $\eta_{\text{уд}} / C$ равна:

$$\eta_{\text{уд}} / C = kM.$$

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

$$[\eta] = kM^\alpha,$$

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 определяют по относительной вязкости разбавленных растворов нескольких концентраций (0,075; 0,25; 0,5 г на 100 см³), затем рассчитывают значения удельных и приведенных вязкостей и строят график зависимости приведенной вязкости от концентрации (рис. 30).

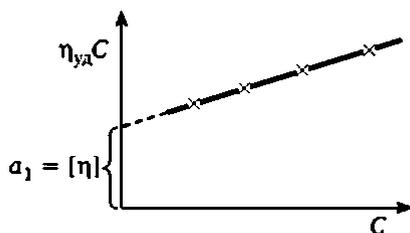


Рис. 30. Зависимость приведенной вязкости разбавленного раствора полимера от концентрации

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

Логарифмируя выражение $[\eta] = kM^\alpha$, получают уравнение прямой $\lg[\eta] = \lg k + \alpha \lg M$. На графике зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M$ величина $\lg k$ соответствует отрезку, отсеченному на оси ординат, а α — тангенсу 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, для полимеров α составляет величины от $1/2$ до 1. При использовании метода вискозиметрии для определения молекулярной массы следует применять те же растворители и проводить измерения при той же температуре, которые применялись при определении постоянных k и α . Молекулярная масса полимера, определенная данным методом, ближе к M_{nz} — среднемассовой молекулярной массе, а при $\alpha = 1$ они совпадают.

5.4. Концентрированные растворы полимеров. Студни полимеров

К концентрированным растворам относятся 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 концен-

трации 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 макромолекулы, наличие в ней групп, которые способны контактировать между собой, 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 на вязкость раствора 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 уменьшается среднее расстояние между макромолекулами, что приводит к увеличению вероятности взаимного столкновения их при хаотическом движении, образования ассоциированных надмолекулярных структур и возникновения молекулярных сеток. Таким образом, появляются структурированные, вязкоупругие системы, в которых макромолекулы, связываясь между собой, затрудняют свое передвижение относительно друг друга. В результате этого резко повышается вязкость раствора, причем незначительное увеличение концентрации ведет к быстрому возрастанию 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 подчиняется законам Ньютона и Пуазейля, и структурной вязкости. Структурная вязкость обусловлена дополнительным сопротивлением сетчатых структур течению жидкости и значительно увеличивается при снижении температуры и повышении концентрации. В этом случае структура, полностью или частично разрушенная при нагревании и разбавлении в результате повышения подвижности макромолекул, снова начинает возникать при охлаждении и увеличении концентрации.

Изменение вязкости концентрированных растворов высокомолекулярных соединений во времени связано с медленным установлением равновесия, кроме того, для возникновения и исчезновения структур также требуется некоторое время (время релаксации). Это

проявляется в том, что вязкость раствора сразу после приготовления сравнительно мала, но со временем, по мере возникновения структуры, она увеличивается, а вязкость раствора, полученного при нагревании с последующим охлаждением, уменьшается. Такая ситуация обусловлена медленным процессом структурирования и реструктурирования.

Сравнительно непрочные внутренние структуры растворов легко разрушаются под воздействием чисто механических усилий — при перемешивании, встряхивании, взбалтывании и т. д. После снятия механического напряжения через определенный промежуток времени, который зависит от природы полимера, концентрации раствора, присутствия примесей, происходит восстановление первоначальной структуры и вязкости. Это явление обратимого изотермического разрушения структуры с восстановлением ее после прекращения механического воздействия называют *тиксотропией*. Такие процессы происходят при переработке полимерных материалов (лаки, краски, замазки др.), при приготовлении продуктов питания, кулинарной обработке и производстве пищевого сырья.

Присутствие посторонних примесей оказывает 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 при их применении в различных отраслях, например в пищевой, легкой промышленности, производстве строительных материалов и др.

Студни представляют собой систему «полимер — растворитель», которая образуется при молекулярном диспергировании растворителя в полимере, имеющем пространственную сетку. Для студней характерны большие обратимые деформации при деформировании, они лишены текучести. Студни как бы занимают промежуточное положение между растворами и твердыми телами.

Поперечные связи в пространственной сетке полимера могут иметь разную природу:

- химические связи в сетчатых полимерах при их растворении в соответствующих полярных растворителях только набухают, образуя студень (ограниченное набухание);

- межмолекулярные связи — между элементами макромолекул, между полярными группами цепи полимера, между цепями и надмолекулярными структурами полимера, частицами добавок в растворе — не позволяют им перемещаться относительно друг друга, лишая раствор полимера текучести.

Студни так же, как и твердые тела, имеют предел текучести. *Предел текучести* — напряжение, при котором разрушаются поперечные связи в студне и в системе начинается течение. Чем прочнее поперечные связи, тем выше предел текучести.

Образование студня (застудневание, гелеобразование, желатинизация) происходит разными способами:

- при контакте полимера (с нечастой пространственной сеткой) с растворителем, близким к нему по полярности (ограниченное набухание вулканизированного каучука, шивание, 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, например набухшие сетчатые полимеры, которые 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, — термодинамически неустойчивые системы, и в состоянии равновесия в них образуются две фазы. Подобные студни получают тогда, когда энергия взаимодействия между цепями макромолекул становится выше энергии взаимодействия цепей полимера с молекулами низкомолекулярной жидкости («плохой растворитель»). Вследствие малого сродства полимера к растворителю система «полимер — растворитель» начинает расслаиваться и процесс расслоения протекает во времени. Застудневание (гелеобразование) является началом расслоения, которое протекает медленно, т. е. носит релаксационный характер. Процесс постепенного расслоения студня и отделения растворителя часто называют *синерезисом*.

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

Очевидно, что связи в пространственной сетке студня могут быть очень прочными и не разрушаться при нагревании вплоть до разрушения студня. В этом случае возможен переход студня из стеклообразного состояния в высокоэластическое. При наличии непроч-

ных связей происходит их разрушение при нагревании и студень плавится. Плавление происходит в узком интервале температур.

Студни, несмотря на потерю текучести и содержание огромного количества растворителя (иногда до 99 %), сохраняют некоторые свойства обычных жидкостей. В студнях протекает свободная диффузия низкомолекулярных частиц (молекул, ионов), что принципиально не отличается от аналогичного процесса в соответствующем чистом растворителе, но скорость диффузии несколько ниже; она тем меньше, чем больше концентрация студня. Аналогично протекает свободная диффузия в электрическом поле.

Диффузия в студнях или гелях, которая сопровождается адсорбцией, химическими реакциями, имеет важное практическое значение. Она лежит в основе процессов дубления кожи, крашения полимеров, ионообмена, пропитки наполнителей (ткани, древесины и др.), гидролиза и химических реакций высокомолекулярных соединений, даже самого процесса их синтеза. Функциональные группы полимера в студнях более доступны для химических превращений. Это обстоятельство и способность студней сохранять свою форму с высокой сопротивляемостью 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 нетекучестью и высокими обратимыми деформациями при небольшом содержании полимера, возможно только при возникновении студней. Структура студней такова, что функциональные группы или реакционные центры внутри них сохраняют высокую доступность для реагентов, а побочные продукты способны быстро выводиться. Таким образом, обеспечивается осуществление одного из основных условий жизнедеятельности организмов — обмена веществ.

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

Студнеобразование играет большую роль во многих процессах переработки полимеров, особенно при формировании волокон и пленок из растворов.

5.5. Пластификация полимеров

Для улучшения отдельных характеристик (эластичность, морозостойкость и др.), получения полимерных материалов с определен-

ным комплексом свойств, а также для облегчения их переработки 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. Процесс 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, происходят изменение пластичности, эластичности, хрупкости, диэлектрических свойств, прочности, 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 возможность максимально варьировать концентрации 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. Если количество вводимого пластификатора превышает концентрацию, соответствующую равновесному пределу его совместимости с полимером, избыток пластификатора может выделиться при переработке, хранении и эксплуатации материала.

В табл. 6 приведены данные о наиболее широко применяемых пластификаторах и их совместимости с некоторыми полимерами (по В. В. Анохину).

Свойства пластифицированного полимера зависят от способа пластификации. Пластификацию можно проводить следующим образом:

- растворением полимера в растворе пластификатора (например, при производстве пленок, изготовлении искусственной кожи, лакокрасочных материалов);
- сорбцией пластификатора полимером из растворов, эмульсии пластификатора (например, пластификация производных целлюлозы, поливинилхлорида, полиамидов и др.);
- добавлением пластификатора к мономерам перед их полимеризацией или поликонденсацией (таким путем получают карбамидные, фенолоальдегидные олигомеры, полиэферы и др.);
- введением пластификатора в эмульсию полимера перед его переработкой (например, пластификация поливинилхлорида и др.);
- непосредственной переработкой полимера с пластификатором (например, получение изделий из нитрата целлюлозы, пластозоли и др.).

Совместимость некоторых пластификаторов с различными полимерами*

Пластифика- тор	Поливи- нилхло- рид	Поли- винил- ацетат	Поливи- нилбу- тираль	Нитрат целлю- лозы	Этил- целлю- лоза	Ацетил- целлю- лоза	Ацетобу- тират цел- люлозы	Полиме- тилмета- крилат	Хло- ропре- новый каучук	Бутадиен- нитриль- ный каучук
Диметилфта- лат		С		с	с					
Диэтилфталат	—	—	—	с	с	с	с	—	с	—
Дибутилфта- лат	с	с	с	с	с	—	с	с	с	с
Ди-(2- этилгексил)- фталат	с	н	ч	с	с	н	н	ч	с	с
Дизононил- фталат	с	н	ч	с	ч	н	н	н	с	с
Дизодецил- фталат	с	н	н	с	ч	н	н	н	с	с
Дибутилади- пинат	с	с	—	—	—	—	—	—	—	—
Ди-(2- этилгексил)- адипинат	с	н	с	с	с	ч	ч	ч	с	с

Окончание табл. 6

Пластификатор	Поливинилхлорид	Поливинилацетат	Поливинилтираль	Нитрат целлюлозы	Этилцеллюлоза	Ацетилцеллюлоза	Ацетобутират целлюлозы	Полиметакрилат	Хлоропреновый каучук	Бутадиеннитрильный каучук
Дибутилсебацат	с	с	с	с	с	ч	с	с	с	с
Ди-(2-этилгексил)-себацат	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
Триэтилглицольдикаррилат	с	с	с	с	с	ч	ч	ч	с	ч

* Условные обозначения: с — совместим; н — несовместим; ч — частично совместим; — — частично совместим.

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

Технологически понижение T_c , T_T имеет большое значение для переработки таких полимеров, для которых эти показатели близки к температуре их химического разложения или выше.

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 в отсутствие пластификаторов.

С увеличением содержания пластификатора термомеханическая кривая (см. 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 и разность $T_T - T_c$ возрастает. При некотором содержании пластификатора эта разность может уменьшиться до нуля: $T_T - T_c = 0$, т. е. $T_T = T_c$ и пластифицированный полимер потеряет высокоэластичность и не восстановит ее ни при каких температурах. Поэтому содержание пластификатора в полимере должно быть ограничено, 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, что требует большего содержания пластификатора. При эксплуатации полимерные материалы находятся в твердом состоянии, тогда такое содержание пластификатора является избыточным.

При пластификации полимера изменяются его физико-механические свойства. Повышение эластичности, механической прочности, хрупкости и других характеристик зависит от количества вводимого в полимер пластификатора. Так, небольшое количество пластификаторов приводит к повышению механической прочности, однако при его дальнейшем увеличении прочность снижается. Это, по-видимому, связано с тем, что при небольшом содержании пластификаторов возникающие адсорбционные слои играют роль смазки, которая облегчает взаимное перемещение надмолекулярных структур, способствуя лучшей ориентации структурных образований при приложении нагрузки. При увеличении содержания

пластификатора они, внедряясь в глубь структуры полимеров, разрывают межцепные связи макромолекул, что приводит к снижению механической прочности.

При контакте полимера с пластификаторами и при 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 влияет на подвижность пачек, а при внутрипачечной пластификации его молекулы, внедряясь между цепями, влияют на подвижность цепей и звеньев, способствуя повышению гибкости макромолекул. При этом происходит понижение вязкости, как при межпачечной, так и при внутрипачечной пластификации.

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

Количественной оценкой способности вещества пластифицировать полимер является понижение температуры стеклования ΔT_c . Наиболее эффективно такое действие проявляется в полимерах с жесткой цепью: ΔT_c может составлять 100—160 °С, меньшую величину имеют полимеры с гибкой цепью ~ 30—40 °С. При пластификации полярных полимеров, как показал С. Н. Журков, снижение ΔT_c пропорционально числу молекул пластификатора n , сорбированных полярными группами полимерной цепи:

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

где k — коэффициент пропорциональности, не зависящий от природы пластификатора; C — концентрация 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 В. А. Каргин и Ю. М. Малиновский предложили следующее соотношение:

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

где k — коэффициент, не зависящий от природы пластификатора; φ — объемная доля пластификатора.

На изменение T_c оказывают влияние конфигурация, конформация, размер молекул пластификатора, от которых зависят эластичность, пластичность в условиях переработки и эксплуатации.

Пластификация широко используется в промышленности, технике, быту, например в легкой и пищевой промышленности, в обувной технологии, для изготовления искусственной кожи, клеев, отделочных изделий. В пищевом производстве пластификаторы применяют при изготовлении конструкционных материалов и покрытий для пищевого машиностроения (шнеки для транспортировки зерна, транспортные ленты, подшипники, «пищевая» резина, уплотнительные пасты, консервные клеи, лаки и др.), при переработке пищевого сырья, 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:

- совместимостью с полимерами в широком интервале температур и концентраций;
- морозостойкостью, стойкостью к испарению, т. е. нелетучестью в условиях эксплуатации;
- химической стойкостью к действию внешних условий (воды, растворителей и других веществ);
- нетоксичностью, огнебезопасностью, не иметь запаха и цвета;
- не экстрагироваться из полимера маслами, растворителями, мощными средствами;
- быть доступными, иметь низкую стоимость.

Список литературы

1. Воробьева, Е. В. Полимерные комплексы в водных и солевых средах / Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько. — Минск : Белорусская наука, 2010.
2. Высокомолекулярные соединения: учебник и практикум для академического бакалавриата / под редакцией А. Б. Зезина. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.
3. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения. В 2 частях. Ч. 1 : учебник для академического бакалавриата / В. В. Киреев. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.
4. Конюхов, В. Ю. Физико-химические основы полиграфического производства : учебник для прикладного бакалавриата / В. Ю. Конюхов, С. Х. Папикян. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.
5. Реология: концепции, методы, приложения / перевод с английского А. Я. Малкина, А. И. Исаева. — Санкт-Петербург : Профессия, 2007.

6. Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы : учебное пособие для вузов / под редакцией М. Л. Кербера. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.

Глава 6. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

6.1. Полимеры в пищевой и других отраслях промышленности

К высокомолекулярным соединениям и материалам на их основе, применяемым в пищевой промышленности, предъявляются особые требования. В первую очередь они должны быть инертными, нетоксичными и соответствовать жестким санитарно-гигиеническим нормам. При контакте этих материалов с продуктами питания не должны изменяться их органолептические свойства — вкус, запах, цвет и др., 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 машиностроении, которое является одним из крупных потребителей полимерных материалов. Они применяются для изготовления аппаратуры, оборудования, машин, транспортных лент, приводных ремней, подшипников, прокладок аппаратов, уплотнительных рукавов, различных деталей и др.

Полимерные материалы используются в качестве покрытий металлических шнеков, покрытий для защиты от коррозии (антикоррозийные), покрытий, обладающих низкой прилипаемостью (антиадгезионные), а также для декоративно-защитных целей.

В производстве расфасовочно-упаковочного оборудования в сети магазинов самообслуживания широко применяются тароупаковочные изделия из самого полимерного соединения, а также из комбинированных материалов 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 получения 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 применяются в качестве упаковочных материалов для мясных, молочных, рыбных продуктов, для овощей

и фруктов, а также для упаковки хлебобулочных, кондитерских изделий и др. Комбинированные упаковочные материалы используются для упаковки полуфабрикатов, концентратов, соков, воды, растворов, для микрокапсулирования продуктов питания и др.

Полимерные пленочные материалы позволяют автоматизировать технологические процессы в производстве продуктов питания, увеличить сроки хранения и сократить 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 консервные лаки, а также белково-устойчивые эмали, получаемые путем добавления в лаки оксида цинка и др.

Ионообменные полимеры — иониты используются в пищевой промышленности как сорбенты для очистки, осветления растворов, соков, сиропов и т. п., для обмена одних ионов на другие. Так, молоко, пригодное для кормления грудных детей, готовят путем обработки свежего коровьего молока с помощью катионообменных полимеров. При этом получают ионитное молоко, которое характеризуется уменьшенным содержанием кальция и более равномерным распределением частиц казеина.

При использовании анионообменных полимеров в производстве сгущенного молока в 3—4 раза ускоряется процесс сгущения и снижается его кислотность. Иониты позволяют удалять ионы железа, меди, марганца из промывной воды, применяемой в производстве сливочного масла, снижая при этом его окисляемость.

Одной из главных областей применения ионообменных полимеров является очистка воды — удаление таких 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 свежесваренного 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 биологические процессы и тем самым сокращают сроки старения вин.

В производстве фруктовых соков, напитков иониты используются для удаления избытка кислоты, в пивоварении — для осветления пива, для удаления отдельных компонентов. Иониты служат для очистки патоки и дрожжей в производстве 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 β -олефинов и непредельных моно- и дикарбоновых кислот) широко используются для обкладки различных емкостей пищевого назначения, а также для упаковки пищевых продуктов.

Прозрачные, гибкие и стойкие 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 соединения. Изменение их свойств, происходящее при хранении, транспортировке, переработке, приготовлении из них пищи, следует рассматривать как изменение свойств полимерных материалов.

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 текстуру и качество, обеспечивая твердость, хрупкость, плотность, загустевание, вязкость, липкость, гелеобразующую способность, ощущение во рту и т. д. Благодаря полисахаридам образуется структура пищевого продукта — мягкая или хрупкая, набухшая или гелеобразная. Так, для многих пищевых продуктов, особенно для пшеничного теста, важное значение имеет

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 недостаточно изучена.

Процесс очерствения хлебобулочных продуктов связан с ассоциацией амилозных молекул крахмала. При длительном хранении может происходить ассоциация длинных разветвленных молекул амилопектина. Для предотвращения очерствения используют добавки в виде жиров, образующих комплексы с амилозой, или частично возвращают хлебу прежнее состояние путем прогрева и смачивания водой. При этом в результате теплового движения макромолекул крахмала происходит частичный возврат к более аморфной структуре, с менее плотной упаковкой, и хлебобулочные продукты становятся более мягкими.

Замороженные пищевые продукты, в которых загустителем служит крахмал, при оттаивании приобретают волокнистую и зерноподобную структуру вследствие изменения амилозы и перехода ее в амилопектин. Для предотвращения этого явления добавляют крахмал кукурузы, который не содержит амилозы.

6.2. Физико-химические основы искусственной пищи

В условиях постоянного прироста населения в мире неизбежно возникает проблема его питания. Решение этой проблемы требует изыскания и использования новых источников пищевого сырья со сбалансированным содержанием важнейших пищевых веществ (*нутриентов*).

Особое значение в проблеме питания приобретают вопросы, связанные с недостатком белковых продуктов питания, особенно с дефицитом белков животного происхождения, и с качественно несбалансированным питанием.

В последние десятилетия в мире проводятся многочисленные исследования, направленные на создание различных форм искусственной пищи, которые напоминают привычные натуральные формы. Главной задачей при этом 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 каким-либо другим причинам.

Натуральные пищевые продукты в своем составе не содержат оптимальные соотношения незаменимых компонентов питания. Можно подбирать соответствующие вещества и искусственным путем создавать новые пищевые продукты, в которых можно контролировать содержание отдельных пищевых компонентов и их калорийность.

Создание производств искусственных пищевых продуктов позволит расширить ассортимент высококачественных продуктов питания, организовать рациональный научно обоснованный выпуск детского, диетического и общественного питания и эффективно использовать имеющиеся и вновь разрабатываемые ресурсы пищевого сырья.

Проводимые исследования позволили сделать вывод о том, что пищевые продукты следует рассматривать как полимерные изделия, обладающие всеми свойствами, присущими высокомолекулярным соединениям. Пищевые продукты имеют определенную микро-, макроструктуру, комплекс физико-химических свойств, их можно перерабатывать различными способами, применяемыми при переработке полимеров, они обладают 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, сложноструктурированными системами. Это предполагает, что первым этапом в исследовании натурального пищевого объекта должно 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 появление новых способов создания близких, подобных (но не копий натуральных) пищевых продуктов искусственного происхождения.

Такое представление о пищевых продуктах как об объектах, которые изучает физикохимия полимеров, позволяет решать задачу о создании полимерных материалов с заданной структурой и соответствующим ей комплексом свойств. Это означает, например, подход к процессам структурообразования в пищевых продуктах, к их структуре и свойствам как к процессу образования пространственной макромолекулярной сетки, заполненной растворителем, с наличием надмолекулярной структуры полимеров в студнях.

Огромное разнообразие видов пищевых продуктов, находящихся в студнеобразном состоянии, но обладающих различными физической структурой, формой, составом и вкусовыми качествами, требует дальнейшего их 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 варьировать от 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 также могут изменяться 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 самих макромолекул, так и с расположением крупных структурных элементов, которые можно визуальнo отличить и отделить. К ориентированным системам можно отнести мясо, рыбу, к 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. В зависимости от степени дробления и характера веществ, вводимых в состав пищи, можно получать разные типы наполненных систем. Вводя в жидкую среду твердые вещества, имеющие самые разные по структуре и форме частицы, можно получать различные пищевые продукты, например компоты, супы, холодец, соусы, пасты и пр.

При наполнении жидкой среды пузырьками газа образуются такие полимерные системы, как взбитые сливки, зефир, безе и др. Наполнение жидкой среды жидкими веществами или смесью жидких и твердых веществ приводит к получению различных типов продуктов, например молока. При введении в твердые полимеры различных пищевых компонентов в твердом, жидком или газообразном состоянии можно получать продукты питания в виде круп, макаронных изделий, икры, ягод, колбас и др., а также пористые хлебобулочные изделия и т. п.

Пищевые продукты в основном являются растворами или пластифицированными системами. При решении проблемы искусственной пищи возникают вопросы наполнения, растворения, пластификации, которые следует рассматривать с учетом современных физико-химических представлений о таких полимерных системах.

В пищевых продуктах можно встретить практически все типы полимерных изделий. Так, твердыми объемными изделиями являются колбасы, студни, сыры и т. д., а жидкими — соки, супы и т. д. Они могут находиться в пластическом состоянии (пасты, пюре, плавленый сыр и др.). Продукты питания могут иметь волокнистую структуру, как у мяса или рыбы, а также пористую или пенистую, как у хлебобулочных, кондитерских изделий, сыров и др. Важное значение в пище имеют как форма продуктов (зернистость, гранулированность и др.), так и их полимерные покрытия.

Для получения искусственной пищи можно использовать все известные в настоящее время технологические приемы переработки полимеров в изделия. Главным осложняющим фактором при этом являются жесткие санитарные требования, которые не имеют значения при изготовлении деталей машин, текстильных или технических волокон, пленки и других полимерных изделий. Поэтому создание определенных физико-механических свойств пищи, имеющих существенное значение для вкусовых ощущений, делает очень важным развитие физико-химических исследований полимеров, которые используются для пищевых целей и изготовления на их основе сложных композиционных изделий.

Безусловно, следует учесть и то, что изготовленные искусственные пищевые продукты подвергаются 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 исследованию важных физико-химических свойств, структурных изменений, сорбции и десорбции веществ, определяющих запах, вкус, старение полимеров, а также взаимодействие пищевых полимерных систем с компонентами (солью, жирами, витаминами, различными добавками и др.).

Имеется большое число публикаций, посвященных искусственной пище, в которых сообщается о создании 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 хлорида кальция. При этом образуются мелкие шарики (зерна), которые напоминают икру рыб.

Российскими учеными был разработан способ производства искусственной зернистой икры из белков растительного, животного и микробиологического происхождения. Полученный продукт по своим органолептическим свойствам напоминал 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 подбирают вещества, образующие пищевые студни, устойчивые в условиях последующей кулинарной обработки. В качестве студнеобразователя часто используют крахмалы.

Таким образом, возможно изготовление пищевых продуктов при широком варьировании питательности, цвета, внешнего вида, вку-

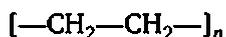
са, запаха, механических и других физических свойств искусственной пищи. Подобная пища содержит весь набор веществ, которые необходимы для питания человека при оптимальном их соотношении, и учитывает потребности различных групп населения, требования лечебных диет и разнообразных вкусовых запросов и привычек. Способы производства искусственной пищи довольно просты, не требуют сложного оборудования, легко поддаются автоматизации, дают возможность проведения их 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.

6.3. Отдельные представители высокомолекулярных соединений

6.3.1. Полимеры этилена

Полиэтилен



представляет собой полимер, полученный по реакции полимеризации этилена. В производстве полиэтилен получают при различных давлениях: высоком — полиэтилен высокого давления (ПЭВД), среднем — полиэтилен среднего давления (ПЭСД) и низком — полиэтилен низкого давления (ПЭНД). Полиэтилен — твердый термопластичный полимер от белого до желтоватого цвета, без вкуса и запаха. Структура и его свойства в основном определяются способами проведения полимеризации. Полиэтилен, получаемый под высоким давлением при повышенной температуре, отличается низкой плотностью, имеет разветвленную аморфную структуру, что придает ему большую прочность. Полимеризацию этилена можно проводить при атмосферном давлении и комнатной температуре в присутствии катализаторов Циглера — Натта. Такой полиэтилен имеет линейное строение, высокую степень кристалличности, 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 до $+100$ °С.

Полиэтилен — неполярный полимер, обладающий высокими электроизоляционными характеристиками, которые сохраняются

без изменения в широком интервале температур и частот. Полимер низкого и среднего давления имеет низкую газо-, паропроницаемость в отличие от ПЭВД, а также малую проницаемость для воды и водяных паров.

Полиэтилен инертен к действию многих химических реагентов, и его химическая стойкость зависит от молекулярной массы и плотности. Он не реагирует со щелочами любой концентрации, с растворами солей, даже солями-окислителями, органическими кислотами, даже с концентрированными соляной и плавиковой кислотами.

Полиэтилен изменяется при действии концентрированной серной кислоты при температуре выше 50 °С. Он разрушается под действием концентрированной азотной кислоты при комнатной температуре, а также жидкого и газообразного хлора и фтора, и чем выше температура, тем легче происходит разрушение. Бром и йод диффундируют через полиэтилен.

Полиэтилен не растворяется в органических растворителях при комнатной температуре, может набухать при длительном контакте, а при температуре выше 80 °С может растворяться во многих растворителях, особенно в углеводородах, их галогенопроизводных. На воздухе под действием влаги, оксидов углерода, кислорода в полиэтиленовых изделиях могут появляться мелкие трещины, особенно если изделия подвергаются длительному растяжению при различных напряжениях в течение продолжительного времени.

Свойства полиэтилена можно модифицировать смешением его с другими полимерами или сополимерами. Так, при смешении полиэтилена с полипропиленом повышается теплостойкость, а при смешении с бутилкаучуком — удельная 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 незначительны. Полиэтилен стоек при нагревании в вакууме или в атмосфере инертного газа, только при температуре выше 290 °С происходит термическая деструкция, а при 475 °С — 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 интенсивнее, чем под влиянием теплоты. Особенно полиэтилен чувствителен к воздействию ультрафиолетовых лучей. Пленка из него пропускает свыше 90 % УФ-излучения, что позволяет использовать ее в качестве покрытия

для теплиц. Для защиты от старения полимера используют светостабилизаторы — технический углерод (сажу), производные бензофенонов и др., антиоксиданты — ароматические амины, фенолы, фосфиты, серосодержащие фенолы и др.

Полиэтилен физиологически безвреден и не выделяет опасных для здоровья веществ.

В промышленности полимеры этилена высокого давления (ПЭВД) получают путем полимеризации по радикальному механизму сжатого мономера (полимеризация в массе). Полимеризация этилена при низком давлении (ПЭНД) протекает по ионному механизму в присутствии катализаторов Циглера — Натта $[Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4]$ или $Ti(OR)_4$ в суспензии при температуре ниже 95 °С или в растворе при 130 °С 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 — используются в больших объемах для самых разнообразных целей, вследствие чего полиэтилен считают «королем» пластмасс. Из полиэтилена изготавливают емкости для хранения агрессивных сред, аппараты, оборудование, 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, в качестве диэлектриков в высокочастотных и телевизионных установках, как пористый тепло- и звукоизолирующий материал.

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.).

Полиэтилен и его композиции занимают первое место в мировом производстве полимеризационных пластмасс. Это обусловлено сочетанием его ценных свойств со способностью перерабатываться при температуре 120—280 °С всеми известными методами, применяемыми при переработке термопластов. Полиэтилен — один из самых дешевых полимерных пластиков.

Полимеры этилена, сополимеры, композиты и комбинированные материалы на их основе находят широкое применение в пищевой промышленности. В пищевом машиностроении они применяются как конструкционные материалы и покрытия. Аппаратура для пищевых продуктов изготавливается из стеклопластиков, лакированных химически стойкими термопластами, такими как полиэтилен и др. В рыбоперерабатывающей, консервной, молочной

промышленности и др. широко используются транспортные ленты, приводные ремни, уплотнительные рукава, прокладки молочных пастеризаторов, аппаратов и машин винодельческого, пивоваренного производства, которые в основном изготавливаются из теплоустойчивых пищевых резин, представляющих собой легкие коррозионно-стойкие полимеры этилена и композиции на их основе.

В пищевой промышленности важное значение имеют полимерные антиадгезионные покрытия, которые наносят на металлические и другие конструкции, чтобы предотвратить прилипание сырья, полуфабрикатов к поверхности оборудования. Такие антиадгезионные покрытия получают нанесением порошков модифицированных полиэтиленов высокой плотности 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, замораживании пельменей и др. Антикоррозионные покрытия наносят на внутренние поверхности больших емкостей, цистерн, бункеров и соединяющих их деталей, из которых поступают сыпучие, пастообразные продукты в расфасовочные, укупорочные автоматы. Понижающие адгезию покрытия позволяют исключить очистку, смазку деталей, что дает возможность 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 тароупаковочный материал. Он 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 ограниченно применяют для упаковки 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 которых входит полиэтилен.

Кондитерские изделия упаковывают в комбинированные пленки полиэтилен — фольга и др.

Полиэтиленовые пленки применяют для упаковки хлебобулочных изделий.

Для упаковки молока, кисломолочных продуктов, соков, полуфабрикатов и концентратов также используются различные комбинированные пленки с промежуточным слоем фольги: бумага — фольга — полиэтилен, полиэтиленфталат — фольга — полиэтилен и др.

Для длительного хранения свежих овощей и фруктов используют пленки из полиэтилена.

Полиэтилен высокой и низкой плотности выпускается под торговыми названиями: в Германии соответственно Хостален «G» и «LG», в Японии — Хейжекс и Стафлен, во Франции — Манолен и Лотрен, в Италии — Монлен и Фертен, в США — Бакелит и Петротен, в Великобритании — Карлон и Алкатен.

6.3.2. Полимеры пропилена

Полипропилен



получают путем каталитической полимеризации мономера в растворе или массе (блоке) в присутствии комплексного катализатора Циглера — Натта.

Полипропилен представляет собой термопластичный линейный полимер аморфной и стереорегулярной структуры. Стереорегулярный полипропилен — твердый кристаллический полимер с высокими физико-химическими, механическими и диэлектрическими характеристиками. Его температура плавления 167—172 °С, плотность 90,0—93,0 кг/м³, молекулярная масса 75 000—200 000. Полипропилен устойчив к действию многих агрессивных сред даже при повышенной температуре, только в присутствии сильных окислителей (концентрированных азотной, серной кислот, хромовой смеси) при длительном контакте с ними он темнеет и разрушается. 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 характерны очень низкие газо- и паропроницаемость. Полипропилен в тонких пленках отличается высокой прозрачностью (пленки его прозрачнее пленок полиэтилена). Он плохо проводит теплоту.

Механические свойства полипропилена определяются его структурой. Для стереорегулярных полимеров характерна высокая стой-

кость к многократным изгибам, высокая ударная прочность. Ориентированные пленки, волокна полипропилена сохраняют свою гибкость при температурах значительно ниже температуры стеклования ($-100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Материалы из полипропилена обладают большой износостойкостью, сравнимой с износостойкостью изделий из полиамидов. неполярная структура полипропилена обуславливает низкую адгезию к большинству материалов, поэтому основным методом соединения деталей из него является сварка.

Полипропилен отличается хорошими диэлектрическими свойствами, которые практически не изменяются при длительной выдержке в воде, а его диэлектрическая проницаемость почти не зависит от частоты поля и температуры.

Полимер пропилен обладает высокой термостойкостью. Термическая деструкция полимера при нагревании в отсутствие воздуха становится заметной при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, что значительно выше температурной области эксплуатации изделий.

Для улучшения отдельных показателей материала при сохранении основного комплекса свойств проводят модификацию полипропилена путем направленного изменения его структуры или состава. Модификацию осуществляют следующими способами: сополимеризацией пропилен с другими мономерами, введением в макромолекулы функциональных групп, воздействием на его надмолекулярную структуру, а также созданием композиций с помощью различных добавок органической и неорганической природы.

Химические и физико-механические свойства полипропилена обуславливают его широкое применение в разных отраслях промышленности: химической, автомобильной, 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 нержавеющей сталь более дешевым полипропиленом. Им футеруют аппаратуру, трубопроводы, арматуру для агрессивных сред, вытяжные газоходы для горючих и корродирующих газов, изготавливают узлы, детали фильтров и очистных сооружений, вентили, насосы, бачки, химическую посуду и многое 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 конструкционный, электроизоляционный материал для

изготовления корпусов, панелей радио-, теле-, видеоаппаратуры, магнитофонов, конденсаторов, индукционных катушек, приборов, радарных установок и др.

В пищевой промышленности полипропилен находит самое различное применение. Из него 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.

В пищевом машиностроении полипропилен используют вместо металлов 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 хлебопекарном производстве и др. он применяется для изготовления транспортных лент, приводных ремней.

Широко используются в пищевой промышленности полимерные антиадгезионные покрытия, которые наносят на металлические конструкции для предотвращения прилипания пищевого сырья и полуфабрикатов к поверхностям оборудования. Низкой адгезией обладают покрытия, получаемые при нанесении суспензий полипропилена, 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. В них упаковывают замороженное мясо и птицу, 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, шприцов, хирургических принадлежностей, лейкопластырей и противоожоговых повязок 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 подвергать специальной обработке пищевые продукты и изделия медицинского назначения и использовать их многократно.

Широкое применение изделия из полипропилена находят в сельском хозяйстве и сельскохозяйственном производстве в качестве

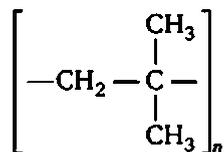
трубопроводов для оросительных систем, деталей доильных аппаратов, конструктивных элементов батарей для птицефабрик, ящиков для хранения яиц, фруктов, овощей, шпагатов для перевязки кип сена, лент для подвязки виноградных лоз и др. Высокая прозрачность и прочность полипропилена позволяет заменять стекла в теплицах, парниках.

Полимер пропилена, обладая 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, 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 имеют более низкую стоимость, чем ковры из традиционных материалов. Такие ковровые изделия можно использовать для покрытия футбольных полей в качестве «искусственной травы». 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 выпускают в Италии под названием Моплен, в Германии — Гостален, в Великобритании — Пропатен, в США — Профакс, Полипро, Олеформ, в Японии — Данлай, Донбанд и др.

6.3.3. Полимеры изобутилена

Полиизобутилен



получается полимеризацией изобутилена в присутствии катализаторов. Он представляет собой неполярный регулярный полимер, устойчивый к действию кислорода и озона при комнатных температурах, воды, разбавленной и концентрированной серной, соляной, уксусной и муравьиной кислот, а также разбавленных и концентрированных щелочей, аммиака, растворов солей, пероксида водорода. На солнечном свете или при облучении ультрафиолетовыми лучами полимер разрушается, он не стоек к действию хлора или брома, но стоек к старению. Эластичность полиизобутилена сохраняется до температуры -50°C , ниже этой температуры полимер постепенно затвердевает и становится хрупким.

Полиизобутилен растворяется в углеводородах, хлоруглеводородах, эфирах, нерастворим в спирте, ацетоне, уксусной кислоте. Он хорошо окрашивается любыми красителями. Введение в полимер наполнителей (технический углерод, графит и др.), стабилизаторов (производные нафтиламинов, фенолов и др.) повышает его прочностные свойства и химическую стойкость.

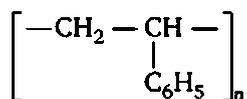
Полиизобутилен смешивается в любых соотношениях с натуральными и синтетическими каучуками, полиэтиленом, поливинилхлоридом, фенолоформальдегидными олигомерами.

Растворы полиизобутилена используются в качестве клеев и для производства липкой ленты. Высокая коррозионная стойкость полимера позволяет применять его как антикоррозионное покрытие для химической аппаратуры, трубопроводов, оборудования пищевых производств, в качестве уплотнительного материала, в производстве водостойких тканей и др.

Полимеры на основе полиизобутилена выпускают в Германии под торговыми названиями Оппанол, Динаген, в США — Вистанекс и др.

6.3.4. Полимеры стирола

Полистирол



является одним из наиболее распространенных и хорошо изученных полимеров. Его получают путем полимеризации стирола по свободнорадикальному и ионному механизмам реакции. Полимеризацию проводят в блоке, растворе, эмульсии или суспензии.

Полистирол представляет собой бесцветный твердый стеклоподобный термопластичный полимер преимущественно линейного строения. Он обладает хорошими оптическими свойствами, пропускает до 90 % лучей видимого спектра. Под действием УФ-лучей происходит помутнение и пожелтение полистирола, увеличивается его хрупкость. При температуре выше 80 °С полистирол становится каучукоподобным, при 260—300 °С 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, бензине, простых эфирах, фенолах.

Полистирол отличается большой стойкостью к воде, щелочам, кислотам (особенно галогеноводородным), но разрушается под действием концентрированной азотной и ледяной уксусной кислот. Полимер может легко окрашиваться в различные цвета.

Для полистирола характерны низкий дипольный момент, высокая стойкость к действию радиоактивного излучения, незначительная диэлектрическая проницаемость и малые диэлектрические потери, поэтому он широко используется в радиотехнике, телевизионной и других областях высокочастотной техники.

Полистирольные волокна, нити, пленки применяют в волоконной оптике (передача света и изображения по пучкам волокон), электротехнике и в производстве армированных пластиков.

При нагревании смеси тонкодисперсного полистирола с порообразователями (например, с азонитрилом диизомасляной кислоты) 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 в качестве легких и прочных конструкций в строительстве, холодильной технике, судостроении, машиностроении, в том числе пищевом машиностроении.

Полистирол, в молекуле которого содержатся ароматические кольца, легко подвергается нитрованию, сульфированию, галогенированию и т. д., и полученные в результате продукты используются в производстве ионитов, красителей, редокс-полимеров и др.

Практический интерес представляют собой полимеры 2,5-дихлорстирола, которые за счет наличия полярных групп (хлора) имеют более высокую теплостойкость, чем полистирол. Симметричное 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 горючестью и большей прочностью на удар. Полимеры с повышенными физико-механическими характеристиками можно получить при сополимеризации стирола с винилкарбозолом, дихлорстиролом, дивинилбензолом, акрилнитрилом 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 % (мас.)]. В других отраслях промышленности допустимо содержание мономера в полистироле 0,5—0,7 %.

Ударопрочные полимеры стирола перерабатываются различными способами в листы, пленки, трубы, профильные, полые изделия и др.

Изделия из полистирольных материалов склеиваются и свариваются. Они широко применяются для изготовления корпусов и дета-

лей бытовых и промышленных холодильников, емкостей и сосудов, мебели, корпусов телевизоров, радиоприемников, деталей машин и оборудования пищевой и текстильной промышленности.

Полистирольные материалы используются 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 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 окрашены в белый цвет, а внутренний — в черный, что 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, выдерживают 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 пользования и технической упаковки. Например, свежую рыбу упаковывают в пакеты из пенополистирола, поглощающие жидкость. Для упаковки охлажденного мяса, в котором необходимо сохранить цвет, органолептические свойства и предохранить 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.

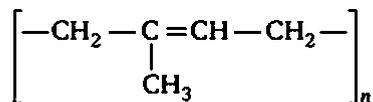
Полистиролы, пленки на их основе выпускаются в Германии под торговыми названиями Стирофлекс, Норфлекс, во Франции — Гедекс, Стирониль, в Великобритании — Каринекс, Стирофлекс, в США — Сирен, Дилен, Полифлекс.

6.3.5. Полимеры бутадиена и его производных

Полимеры на основе бутадиена, его гомологов и производных могут быть как природными, так и синтетическими (натуральные и синтетические каучуки).

6.3.5.1. Натуральный каучук

Полиизопрен (полиметилбутадиен)



представляет собой природный полимер растительного происхождения. Его получают из млечного сока (латекса) тропического дерева гевеи и других каучуконосных растений (кок-сагыз, тау-сагыз и т. д.). Натуральный каучук представляет собой стереорегулярный *цис*-изомер полиизопрена. Стереорегулярность полимера определяет его степень кристалличности. При ориентации макромолекул каучука скорость кристаллизации и степень кристалличности возрастают. Они влияют на все химические и физико-механические свойства полимеров: прочность, эластичность, устойчивость к различным воздействиям, растворимость и др.

Натуральный каучук — высокоэластичный полимер, сохраняющий свою эластичность при низких температурах ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$). Он хорошо растворяется в толуоле, ксилоле, бензине, хлороформе, тетрагидрометане, циклогексане, сероуглероде, хуже — в сложных эфирах, высших кетонах, стоек к действию воды. Ненасыщенный характер натурального каучука обуславливает его высокую реакционную способность. Он реагирует с кислородом, галогенами, хлоридом водорода и др. В результате взаимодействия натурального каучука с хлоридом водорода образуется гидрохлорид каучука, который в виде гидрохлоридкаучуковой пленки используют для упаковки различных продуктов, в том числе пищевых. При взаимодействии натурального каучука с формальдегидом в тетрагидрометане в присутствии кислот получают термопластичные продукты, обладающие повышенной стойкостью к действию ароматических растворителей и оснований.

Натуральный каучук легко подвергается деструкции под воздействием кислорода, света, теплоты. Наряду с деструкцией полимера происходит его структурирование. Ионизирующие излучения приводят к интенсивному структурированию натурального каучука, при действии озона образуются озониды с последующим их разложением (растрескивание изделий из каучука).

Резиновые смеси изготавливаются на основе натурального каучука с добавлением вулканизирующих систем наполнителей, пластификаторов, антиоксидантов и антиозонатов. На их основе производят самые разнообразные изделия, но основной областью применения является производство шин. Натуральный каучук применяют в кабельной промышленности для изготовления электроизоляционных материалов, в производстве транспортерных лент,

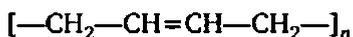
приводных ремней, рукавов и других формовых и неформовых резинотехнических изделий, а также для получения резиновых клеев. Натуральный каучук широко используется для изготовления резиновых изделий медицинского, санитарно-гигиенического назначения, товаров широкого потребления (резиновая обувь, детские игрушки и др.), в пищевом производстве. Так, при изготовлении станков для шелушения зерна эффективно применяются резины высокой твердости и износостойкости из композиций, состоящих из натурального каучука и других компонентов.

Гуттаперча — природный полимер изопрена, получаемого из растения эвкомии и др. Макромолекула гуттаперчи состоит из *транс*-изомеров полиизопрена. По своим свойствам гуттаперча отличается от натурального каучука (*цис*-изомера) и имеет меньшее промышленное значение.

6.3.5.2. Синтетические каучуки

Промышленный синтез синтетического бутадиенового каучука был разработан С. В. Лебедевым путем полимеризации бутадиена, полученного из этилового спирта.

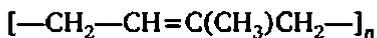
Полибутадиен



образуется в результате полимеризации бутадиена в присутствии металлического натрия. В результате получается полимер регулярного строения, обладающий свойствами, подобными свойствам натурального каучука. Такой полимер называют синтетическим каучуком бутадиеновым — СКВБ. Он обладает каучукоподобными свойствами и применяется для изготовления различных резиновых изделий, автомобильных камер, как электроизоляционный материал и др.

Наибольшее применение находят сополимеры бутадиена с акрилонитрилом, стиролом и др. Такие полимеры широко применяются в пищевом производстве.

Полиизопрен

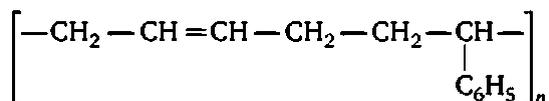


получают полимеризацией изопрена. В зависимости от способа полимеризации можно получить полимер нерегулярной структуры (в присутствии пероксидов) и стереорегулярной (в присутствии катализаторов Циглера — Натта). По своим свойствам полиизопрен аналогичен натуральному каучуку.

Полиизопрен, или синтетический каучук изопреновый (СКИ), легко смешивается с другими каучуками и ингредиентами. Применяется вместо натурального каучука при изготовлении разных ре-

зиновых изделий. Его можно использовать как самостоятельно, так и в сочетании с бутадиеновыми и другими каучуками для производства шин, разнообразных резинотехнических изделий различного назначения, резин, которые соприкасаются с пищевыми продуктами, лекарственными препаратами, а также изделий медицинского назначения, широкого потребления и электроизоляционных материалов.

Бутадиенстирольный каучук



представляет собой сополимер бутадиена и стирола, в макромолекуле которого присоединение в положении 1,4 составляет около 80 % и в положении 1,2 — 20 %. Звенья стирола распределены в макромолекуле нерегулярно. Такой сополимер называют синтетическим каучуком стирольным — СКС.

Бутадиенстирольные каучуки растворяются в углеводородных растворителях, не стойки к действию смазочных масел, но стойки к действию кислот, кетонов. По стойкости к воде они превосходят натуральный каучук, имеют высокую газопроницаемость. Наличие боковых фенильных групп придает им большую стойкость к действию различных видов излучений по сравнению с другими каучуками. Под действием теплоты, кислорода, озона, света физико-механические свойства СКС ухудшаются.

Резиновые смеси на основе бутадиенстирольных 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 довольно большой усадкой. При смешивании СКС с натуральным каучуком улучшается клейкость, повышаются физико-механические характеристики, температуростойкость. Композиции на основе бутадиенстирольных каучуков с бутадиеннитрильным, хлоропреновых каучуков с тиоколом (полисульфидным каучуком) обладают повышенной стойкостью к действию растворителей, а при добавлении полиизобутилена улучшаются динамические свойства.

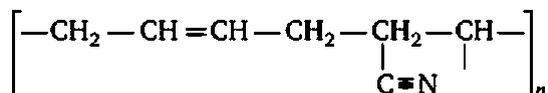
Резины на основе СКС, содержащих активный технический углерод, достаточно стойки к действию кислот и щелочей, спиртов, кетонов, эфиров, набухают в углеводородах, тетрахлорметане, минеральных маслах, растительных и животных жирах. Вулканизаты СКС по стойкости к набуханию в дизельном масле, бензине, бензоле превосходят смеси на основе натурального каучука.

Бутадиенстирольные каучуки — наиболее распространенные синтетические каучуки, которые в основном применяются для про-

изводства шин. Они широко используются для производства транспортных лент, ремней, рукавов, различных резинотехнических изделий, обуви и изделий народного потребления.

Композиции на основе бутадиенстирольного и натурального каучуков, имеющие высокие 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 и др.

Бутадиеннитрильный каучук



является сополимером бутадиена и акрилонитрила. Его называют синтетическим каучуком нитрильным — СКН.

СКН — желтоватое упругое вещество, имеющее незначительную прочность, удлинение при разрыве составляет 500—650 %, но при наполнении газовым техническим углеродом (сажей) его прочность и удлинение увеличиваются. Резины, полученные из бутадиеннитрильного каучука, широко применяют при повышенных температурах (не выше 140 °С), при этом они сохраняют эластические свойства.

При пониженных температурах свойства СКН изменяются, особенно при увеличении содержания акрилонитрила. Оптимальное содержание акрилонитрила в сополимере, при котором каучук обладает наибольшей устойчивостью при пониженных температурах, составляет 18 % (СКН-18). Бутадиеннитрильный каучук имеет наибольшее сопротивление истиранию по сравнению с другими каучуками.

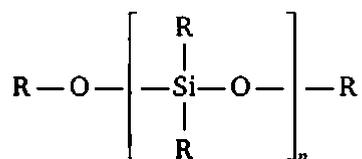
СКН более стоек к действию масел, жиров и алифатических углеводородов, чем другие синтетические и натуральные каучуки, поэтому резиновые изделия на его основе отличаются маслостойкостью. Нитрильные группы в макромолекуле придают каучуку полярность, и изделия из СКН хорошо склеиваются полярными клеями (нитроцеллюлозным, перхлорвиниловым и др.). Повышенную прочность, высокую маслостойкость, пониженную растворимость в неполярных и слабополярных растворителях также можно объяснить присутствием нитрильных групп в цепи каучука.

Бутадиеннитрильный каучук имеет меньшую ненасыщенность в цепи по сравнению с бутадиеновым и натуральным каучуками за счет насыщенных звеньев акрилонитрила, поэтому он обладает большой стойкостью к окислителям. СКН хорошо смешивается при нагревании с поливинилхлоридом, фенолоформальдегидными олигомерами и полиамидами, что приводит к улучшению технологических свойств резиновых смесей.

Бутадиеннитрильные каучуки широко применяются 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—130 °С и выше.

6.3.5.3. Кремнийорганические каучуки (силиконовые каучуки)

Кремнийорганические полимеры с каучукоподобными свойствами (полиорганосилоксаны) представляют собой большой класс высокомолекулярных соединений общей формулы



Для синтеза кремнийорганических каучуков (КК) чаще всего применяют 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. Кремнийорганические каучуки сохраняют эластичность вплоть до -100 °С и устойчивость до +250 °С. Они 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 тех, к которым предъявляются высокие требования по водостойкости.

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 в течение длительного времени. Для них характерна высокая газопроницаемость, которая несколько уменьшается с понижением температуры. Резины из полисилоксанов физиологически инертны.

Кремнийорганические каучуки применяют главным образом для электроизоляции проводов, кабелей, машин, электронных при-

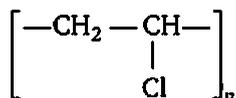
боров, а также в авиационной, космической технике для изготовления прокладок, теплостойких воздухопроводов, для теплозащиты оборудования спутников и ракет при прохождении ими атмосферы. Физиологическая инертность позволяет использовать их в медицине для изготовления трубок переливания крови, клапанов 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, обладающие селективной газопроницаемостью, используются для упаковки свежих овощей, фруктов, обеспечивая их длительное хранение.

6.3.6. Галогенсодержащие полимеры

Наиболее распространенными высокомолекулярными галогенсодержащими углеводородами являются поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, политетрафторэтилен, а также поливинилфторид, поливинилиденфторид, политрифторэтилен.

Поливинилхлорид



представляет собой твердый полимер белого цвета преимущественно линейного строения.

Поливинилхлорид получают путем эмульсионной или суспензионной полимеризации. Полимер отличается значительной полидисперсностью. Его температура размягчения несколько превышает температуру разложения; при 140 °С и выше полимер разлагается с выделением хлорида 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, но с повышением степени полимеризации более 2000 (высокая молекулярная масса) его растворимость ограничивается.

Поливинилхлорид в обычных условиях устойчив к кислотам и щелочам, атмосферостоек, негорюч, физиологически совершенно безвреден. При длительном нагревании при температуре

выше 65 °С атомы хлора в макромолекуле могут замещаться ацетатными, аминными, арильными, гидроксильными и другими группами.

В поливинилхлориде в присутствии кислорода, хлорида водорода, щелочей, щелочных металлов, аминов, солей кадмия, цинка, железа и др. под действием УФ-, γ -, β -излучения протекают процессы дегидрохлорирования, сшивания и деструкции.

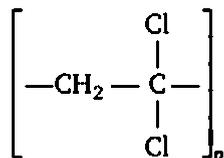
Введение пластификаторов снижает температуру стеклования, повышает эластичность полимера. Поливинилхлорид хорошо совмещается с эпоксидными, фенолоформальдегидными и другими олигомерами.

Непластифицированный поливинилхлорид называют *винипластом*. Он отличается жесткой структурой, имеет высокие химические, механические и диэлектрические характеристики, невысокую теплостойкость (до 60 °С) и легко подвергается короблению в условиях переменной температуры. Винипласт применяют как конструкционный материал в химической промышленности, строительстве, 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, в качестве изоляции, а также как электропроводящие полимеры для экранирования высоковольтных кабелей, изготовления токопроводящих жил, нагревательных элементов и др.

В пищевой промышленности материалы на основе поливинилхлорида используются в качестве конструкционных (стеклопластики, в состав которых входит винилпласт), упаковочных материалов (для упаковки охлажденного, соленого мяса, свежей мороженой рыбы, овощей и фруктов), а также как иониты (анионообменные полимеры) в производстве сахара и других продуктов.

Поливинилиденхлорид



представляет собой линейный полимер белого цвета кристаллической структуры. Он 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, теплоты и облучению.

Большое практическое значение имеют его сополимеры с винилхлоридом, акрилонитрилом, винилацетатом и др. Сополимеры с винилхлоридом, содержащие 5—95 % винилиденхлорида, получили наиболее широкое распространение. Сополимеры с винилхлоридом, содержащие 75—90 % винилиденхлорида, называют сараном. Сополимеры имеют высокую степень кристалличности, малогорючи, устойчивы к действию спиртов, жиров, масел, скипидара, нефтепродуктов, тетрахлометана, растворов кислот, солей щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов, к действию бензола, концентрированной серной кислоты, гашеной извести, щелочи. Они неустойчивы к действию дихлорэтана, дихлорбензола, кетонов, эфиров, тетрагидрофурана, аммиака.

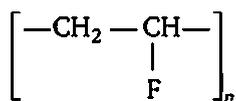
Сополимеры винилиденхлорида используют для производства жестких изделий и деталей, формируемых методом прессования или литьем под давлением. Так, они применяются для изготовления различной арматуры, фильер для формования волокон, медицинских инструментов, корпусов электрических батарей и аккумуляторов, 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 также на основе алюминиевой фольги или бумаги с полимерными покрытиями. Так, для защиты мясных продуктов от кислорода, влаги и 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 плавящего сыра его упаковывают в пленки из поливинилхлорида или пленки 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 на-

дежно защищает концентраты и полуфабрикаты от проникновения влаги, измельчения и прогорания. 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



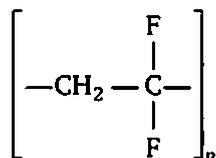
представляет собой твердый продукт белого цвета, плотностью 1390 кг/м³, с температурой плавления +198 °С, температурой хрупкости -180 °С, температурой начала разложения +300 °С. Поливинилфторид не растворяется в органических растворителях при температуре ниже 110 °С, выше этой температуры он может растворяться в кетонах, динитрилах, N-замещенных амидах и др. В диметилформамиде поливинилфторид образует гель. Он устойчив к окислению, гидролизу, деполимеризации, имеет высокую атмосферостойкость. Поливинилфторидная пленка остается прозрачной и гибкой после атмосферных испытаний более 16 лет.

Пленки поливинилфторида устойчивы к действию кипящих растворителей — кетонов, бензола, тетрахлорметана в течение 2 ч.

Из поливинилфторида в основном получают пленочные материалы, которые отличаются высокой устойчивостью к истиранию, эрозии и растрескиванию, прочностные свойства их не изменяются при длительном действии растворов кислот, щелочей.

Поливинилфторид применяется 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, в качестве тароупаковочных материалов для химикатов, продуктов пищевой промышленности. Поливинилфторид можно использовать как ионообменные полимеры в пищевом производстве.

Поливинилиденфторид



представляет собой полимер белого цвета кристаллической структуры. Он растворяется в диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, не растворяется в кетонах, эфирах.

Поливинилиденфторид обладает высокой механической прочностью, износо-, атмосферостойкостью, устойчивостью к действию

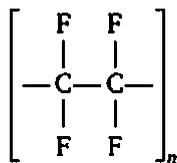
радиоактивных, ультрафиолетовых излучений, а также действию минеральных кислот, щелочей, галогенов, углеводов.

Поливинилиденфторид сохраняет свои свойства при 150 °С в течение более года, при температуре около 340 °С он подвергается деструкции. Полимер термопластичен, из него изготавливают коррозионно- и погодостойкие трубы, шланги, стержни, профилированные изделия, листы, емкости, электроизоляционный материал, прочные волокна и др.

Поливинилиденфторид применяется в строительстве, химической, электротехнической, пищевой промышленности. Пленки поливинилиденфторида используют для защиты высокочувствительных приборов в ракетных установках, 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 может использоваться в качестве ионообменных полимеров.

Политетрафторэтилен, или фторопласт-4,



представляет собой высококристаллический термопластичный полимер белого цвета. Макромолекула политетрафторэтилена имеет регулярное строение. Переход из твердого состояния в пластическое у него совершается скачкообразно при температуре 327 °С. При нагревании выше этой температуры полимер становится аморфным и непрозрачным, не переходит из высокоэластического в вязкотекучее состояние, и при нагревании выше 415 °С происходит его разложение. Неспособность полимера 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.

Политетрафторэтилен 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 щелочах и даже в «царской водке», за что его называют «органической платиной».

Политетрафторэтилен можно эксплуатировать в агрессивных средах при температурах от -269 до +280 °С. Он способен медленно

взаимодействовать только с элементарным фтором, трифторидом бора, расплавленным натрием при 500 °С и металлорганическими комплексами в обычных условиях; биологически безвреден.

Наряду с феноменальной инертностью полимер отличается прекрасными электрическими и механическими свойствами, которые сохраняются в широком интервале температур.

Такие ценные свойства политетрафторэтилена обуславливают его широкое применение в различных отраслях промышленности.

Основными потребителями полимера являются электротехническая, химическая промышленность, машиностроение и др. В радио-, электротехнике и электронной технике он 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 т. п. Высокая стойкость к большинству агрессивных сред позволяет использовать его в химической промышленности для деталей различных аппаратов и оборудования, шлангов, упаковок, облицовок труб, заготовок и др. В медицине его биологическая инертность дает возможность применять его не только в медицинских приборах, 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 с последующим спеканием при температуре ниже или выше 380 °С в зависимости от термостойкости материала. Полимерные пленки из него получают методом полива на подложку.

Антиадгезионные материалы находят широкое применение в пищевой, текстильной и бумажной промышленности. Политетрафторэтилен — дорогой и дефицитный полимер, поэтому его чаще используют в виде тонких покрытий. Благодаря низкому коэффициенту трения полимер применяется 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. Для уменьшения этого недостатка в политетрафторэтилен добавляют различные наполнители, получая разнообразные композиционные материалы, отличающиеся высокой износостойкостью и другими физико-механическими свойствами. Особенно перспективно на-

полнение полимера бронзой, свинцом, графитом, стекловолокном и др.

В пищевом машиностроении политетрафторэтилен применяется особенно широко. Из него изготавливают аппаратуру, оборудование, детали самого разнообразного назначения. Так, при транспортировке зерна вместо металлических шнеков используют шнеки с рабочей поверхностью, покрытой полимером. Это позволяет уменьшить коэффициент трения зерна о поверхность шнека при транспортировке, значительно уменьшить повреждения зерна, что в целом дает возможность существенно повысить производительность.

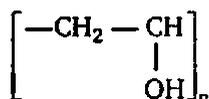
В молочной, консервной, рыбоперерабатывающей промышленности широкое распространение получили транспортерные ленты, отдельные детали, подшипники, которые изготавливают из фторопласта, что дает возможность не применять смазку и сохранять вкусовые качества и питательную ценность пищевых продуктов. Аппараты, оборудование для пищевых продуктов изготавливают из стеклопластиков, лакированных химически стойким политетрафторэтиленом. Полимер 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 хлебопечкарных предприятий, при транспортировке фарша, выпечке хлебов, мясных хлебов, ветчины, замораживании пельменей, в механизированных линиях изготовления кулинарных изделий на мясо-, рыбодобывающих предприятиях и др.

Политетрафторэтилен используют в качестве противопригарных и противоналипающих покрытий посуды и элементов установок для приготовления пищевых продуктов. Эксплуатация посуды с такими покрытиями и токсикологические исследования подтвердили полную безопасность ее применения, а также несравненные преимущества этой посуды.

6.3.7. Полимерные спирты, их производные и фенолоформальдегидные полимеры

Поливиниловый спирт

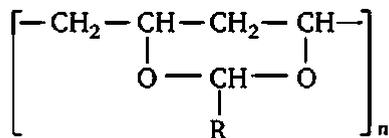


представляет собой твердый полимер белого цвета с микрокристаллическими включениями. Он получается не из своего моно-

мера, поскольку виниловый спирт неустойчив и изомеризуется в ацетальдегид, а из полимера — поливинилацетата путем его гидролиза. Технический поливиниловый спирт содержит до 2 % ацетильных групп. Поливиниловый спирт — нетоксичный полимер без вкуса и запаха. Гидроксильные группы полимера образуют водородные связи, из которых почти 70 % находятся в связанном виде и полностью разрушаются при температуре 150 °С. Поливиниловый спирт вследствие наличия большого числа водородных связей растворяется лишь в горячей воде. Водные растворы нестабильны при хранении и постепенно превращаются в гель. С увеличением в поливиниловом спирте количества ацетильных групп от 5 до 30 % (масс.) 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, карбамиде и др. Растворы поливинилового спирта характеризуются высокими пленкообразующими свойствами. Пленки бесцветны, прозрачны, отличаются гибкостью, прочностью, газопроницаемостью. При нагревании полимер размягчается, не плавится. До 140 °С он не изменяется, выше этой температуры начинает темнеть. Поливиниловый спирт устойчив к действию разбавленных кислот и щелочей, для него характерны все реакции многоатомных спиртов.

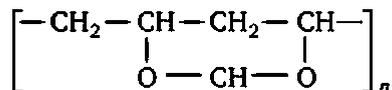
Поливиниловый спирт применяют для выработки волокон, для шлихтования основ пряжи и аппретирования тканей, в качестве эмульгатора для водных эмульсий и паст, для формования искусственного хирургического волокна, для препаратов в фармацевтике и косметике. Очищенный низкомолекулярный поливиниловый спирт используют в качестве плазмозаменителя при переливании крови, для изготовления лекарственного препарата «Йодинол», консервирования донорской крови и др. Поливиниловый спирт может применяться в пищевой промышленности в качестве ионита (катионообменные полимеры), упаковочного материала для предохранения от потери влаги и защиты от действия микроорганизмов пищевых продуктов (колбасные, сосисочные оболочки), для получения многослойных пленок (бутылки, флаконы, тубы, стаканы).

Поливинилацетаты



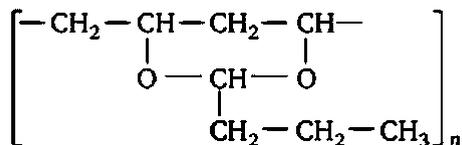
представляют собой продукты взаимодействия поливинилового спирта с альдегидами. На практике наибольшее применение находят поливинилформаль, поливинилбутираль.

Поливинилформаль



представляет собой аморфный полимер белого цвета, применяемый для изготовления электроизоляционных лаков и клеев; при смешении его с синтетическим каучуком и другими полимерами получают смеси, из которых можно формовать изделия для машиностроения и электротехники.

Поливинилбутираль

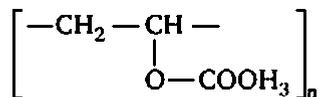


представляет собой аморфный полимер белого цвета. Он отличается высокой атмосферостойкостью, стойкостью к действию солнечного света, кислорода и озона и высокой стойкостью к истиранию. При нагревании и действии кислорода воздуха происходят образование гидропероксидов, деструкция и структурирование. Стабилизация и пластификация улучшают качественные характеристики полимера. Поливинилбутираль растворяется в спиртах, кетонах, сложных эфирах, уксусной кислоте и др., но не растворяется в бензине, керосине, жирах, этиловом эфире. Пластифицированные пленки поливинилбутираля применяют для изготовления безосколочных стекол «триплекс», используемых в автомобиле-, самолетостроении, клеев (клеи типа БФ), а также для получения композиций с повышенными ударной вязкостью и модулем упругости, из которых формуют изделия для машиностроения, электротехники.

Поливинилбутираль служит основой для получения лаков и эмалей. Методом напыления на металлические поверхности наносят антикоррозионные, декоративные, защитные покрытия на пищевое оборудование. Антиадгезионными свойствами обладают лакокрасочные покрытия, которые получают нанесением суспензий, лаков модифицированных поливинилбутиральей или напылением порошков, имеющих в своем составе полимер. Эти покрытия используют для защиты внешних, внутренних поверхностей больших емкостей, цистерн, аппаратов, бункеров, машин для самых разнообразных продуктов питания, пищевого сырья. Из спиртового раствора поливинилбутираля можно получать полимерные покрытия, которые находят применение в качестве упаковки для защиты пищевого продукта от усушки и действия микроорганизмов, а также многослойные пленки и комбинированные материалы на основе

бумаги, пропитанной композициями, содержащими поливинилбутираль.

Поливинилацетат



представляет собой бесцветный прозрачный аморфный полимер, получаемый радикальной полимеризацией винилацетата в блоке, растворе, эмульсии. Поливинилацетат не имеет вкуса и запаха, нетоксичен и устойчив к действию солнечного света. Под действием щелочей он легко гидролизуеться в поливиниловый спирт. Поливинилацетат — полярный полимер, он набухает в воде, хорошо растворяется в кетонах, сложных эфирах, хлоруглеводородах, метиловом спирте и не растворяется в углеводородах, минеральных маслах, скипидаре, гликолях, глицерине, циклогексаноле.

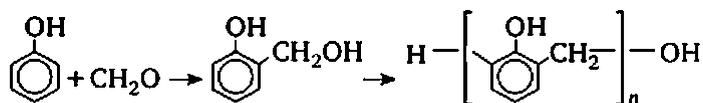
Он обладает хорошими высокоэластическими свойствами, значительной прочностью, очень чувствителен к повышенным температурам. При 170 °С начинается выделение уксусной кислоты и образование двойных связей в цепи, а в присутствии кислорода воздуха происходит разрыв двойных связей с получением сшитого полимера. Поливинилацетат, обладая хорошими адгезионными свойствами, легко совмещается с другими полимерами и пластификаторами, образуя различные лаки, эмали, клеи, эмульсии, дисперсии. Отсутствие цвета, светостойкость и высокая адгезия обуславливают применение поливинилацетата для получения качественного пленкообразующего и клеящего материала, особенно перспективны его водные дисперсии (латексы).

Водные дисперсии используют в строительстве для приготовления различных красок и полимербетона, в полиграфии — для переплетных работ и др. Поливинилацетат, модифицированный другими мономерами, применяют для изготовления линолеума, 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 влаги и действия микроорганизмов. Сополимер поливинилацетата с винилхлоридом используется в качестве лакового покрытия фольги, в которую упаковывают плавленый сыр.

Фенолоформальдегидные олигомеры получают по реакции поликонденсации фенола с формальдегидом в водной среде. Бифункциональные фенолы, т. е. фенолы, в которых два атома водорода

способны взаимодействовать с формальдегидом, образуют линейные олигомеры:



Структура и свойства получаемого олигомера зависят от природы катализатора и мольного соотношения фенола и формальдегида. Так, в присутствии основных катализаторов [NaOH, Ba(OH)₂, NH₄OH и др.] и избытке формальдегида получают *резольные* олигомеры, которые при нагревании переходят в неплавкое и нерастворимое состояние (*термореактивные олигомеры*). При использовании кислотного катализатора (серная, щавелевая кислоты и др.) и избытка фенола образуются *новолачные олигомеры* — плавкие и растворимые смолы, которые после нагревания сохраняют свои свойства (*термопластичные олигомеры*).

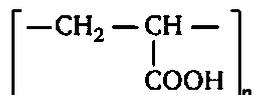
Новолачные смолы могут быть переведены в неплавкое и нерастворимое состояние с помощью уротропина. Они имеют плотность 1200—1220 кг/м³, хорошо растворяются в спирте и ацетоне, применяются для изготовления пресс-порошков, спиртовых лаков и политуры, изоляционных твердеющих мастик, наждачных кругов, а также как цементирующие средства. Резольные олигомеры разной стадии отверждения подразделяются на резолю, резитолы и резиты (твердый, нерастворимый). Они имеют более низкую температуру плавления, при нагревании быстро переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. В отвержденном состоянии резольные олигомеры 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 композиций с различными наполнителями, пластификаторами, красителями и др.

Фенолоформальдегидные олигомеры используют для защиты ракет и космических спутников при их прохождении через слои атмосферы, а также в качестве антиадгезионных покрытий, наносимых на металлические конструкции оборудования, аппаратов пищевых производств. При конденсации фенола, формальдегида и сульфопроизводных крезола получают ионообменные полимеры, которые могут применяться в качестве ионитов в пищевой промышленности.

6.3.8. Полимерные кислоты и их производные

Наибольшее техническое значение имеют полимеры и сополимеры, эфиры, амиды и нитрилы акриловой и метакриловой кислот.

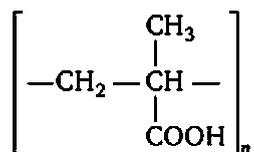
Полиакриловая кислота



представляет собой бесцветный твердый (матово-белый) хрупкий продукт, напоминающий фарфор. Она растворяется в воде, формамиде, диоксане, частично в низших спиртах, не растворяется в мономере, ацетоне, этиловом эфире, циклогексане. Полиакриловая кислота, полученная при низких температурах, имеет большую молекулярную массу, в воде не растворяется, а только набухает, растворимость в присутствии других растворителей ухудшается. Полиакриловая кислота ведет себя как многоосновные предельные кислоты: константа диссоциации ее сильно зависит от природы растворителя и титрующего (нейтрализующего) агента. При 230—240 °С полиакриловая кислота 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 шликтования синтетических волокон, для пропитки специальных сортов бумаги. Сополимеры акриловой кислоты с другими мономерами находят широкое применение. Сополимеры с дивинилбензолом используют в качестве ионитов.

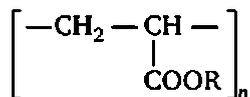
Полиметакриловая кислота



представляет собой бесцветный стеклообразный (матово-белый) хрупкий неплавкий полимер, растворимый в воде и нерастворимый в неполярных растворителях. С увеличением молекулярной массы растворимость в воде понижается. По химическим свойствам она аналогична многоосновным кислотам и полиакриловой кислоте. Полиметакриловая кислота и ее соли применяются как загустители, эмульгаторы, в качестве аппретирующих агентов в кожевенном, обувном производстве. При сополимеризации с диеновыми мономерами образуются термостойкие каучуки. Полимеры на основе акриловой и метакриловой кислот используют в качестве ионитов.

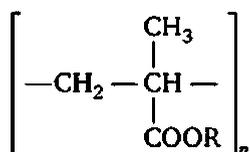
Из производных полиакриловой и полиметакриловой кислот наибольшее распространение получили ее эфиры — полиакрилаты и полиметакрилаты.

Полиакрилаты



в зависимости от природы алкильного радикала имеют различные твердость, эластичность, морозостойкость, растворимость в разных растворителях. Полиакрилаты и их сополимеры применяют для производства листовых (безосколочное стекло «триплекс»), пленочных материалов. В виде водных дисперсий они используются для изготовления лакокрасочных материалов 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), в производстве слоистых пластиков и т. д.

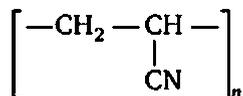
Полиметакрилаты



имеют атактическое или стереорегулярное строение. Полиметакрилаты с метил-, этил-, пропильными радикалами — жесткие прозрачные пластики, с более длинными радикалами — клейкие каучукоподобные, воскообразные продукты. В отличие от полиакрилатов полиметакрилаты имеют более высокие температуры стеклования и твердость. Полиметакрилаты с небольшими радикалами и их сополимеры с метакриловой кислотой в основном применяются в производстве безосколочных стекол для автомобильной, авиационной промышленности и в других областях техники, быта. В медицине они применяются для изготовления протезов в хирургии, стоматологии, контактных линз для глаз и др. Эмульсии, дисперсии полиметакрилатов используют для изготовления клеев, лаков, эмалей, связующих для слоистых пластиков. Полибензилметакрилат применяется для изготовления моделей сложных конструкций и деталей машин, аппаратов, приборов. Полиметилметакрилат, получаемый в блоке (массе), — органическое стекло обладает высокой прозрачностью, проницаемостью для лучей видимой и ультрафиолетовой частей 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- и машиностроении, в пи-

щевой промышленности для изготовления аппаратов, оборудования, различных деталей и др.

Полиакрилонитрил



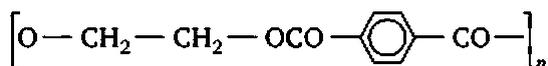
представляет собой полимер белого цвета. Наличие в макромолекуле полярной нитрильной группы обуславливает сильное межмолекулярное взаимодействие. Полиакрилонитрил растворяется только в сильнополярных растворителях: диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, в концентрированных водных растворах некоторых солей. В концентрированной серной кислоте он подвергается гидролизу. При температуре выше 150 °С происходит изменение структуры макромолекул за счет взаимодействия нитрильных групп между собой, а при 220 °С полимер разлагается. Полиакрилонитрил обладает высокими физико-механическими характеристиками, по светостойкости он превосходит почти все известные полимеры. Вырабатываемое из полимера волокно по своим свойствам похоже на шерсть и хорошо окрашивается, поэтому полиакрилонитрил в основном применяется в текстильном производстве.

Наибольшее распространение получили сополимеры акрилонитрила. Так, из сополимера акрилонитрила с бутадиеном производится синтетический каучук, который не способен набухать в бензине, керосине, смазочных маслах. Тройной сополимер с бутадиеном и стиролом называется 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 бутадиеннитрильного каучука используются в качестве прокладок для специальных агрегатов, пастеризаторов и других аппаратов, в которых проводится стерилизация пищевых продуктов при высоких температурах.

6.3.9. Полиэфиры

Полиэфиры — гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи повторяющиеся сложные или простые эфирные группы.

Полиэтилентерефталат



является сложным полиэфиром терефталевой кислоты и этиленгликоля. Он представляет собой твердый полимер белого цвета.

При комнатной температуре полиэтилентерефталат не растворяется в воде и органических растворителях, является хорошим диэлектриком, имеет низкую гигроскопичность, высокую термостойкость (290 °С), устойчивость к действию световых, рентгеновских, γ -лучей, ультрафиолетовых излучений. Полимер сохраняет основные эксплуатационные характеристики в интервале рабочих температур от -60 до +170 °С, при температуре выше 300 °С он подвергается деструкции, химически устойчив к действию щелочей, органических кислот, спиртов, а также бактерий, плесени.

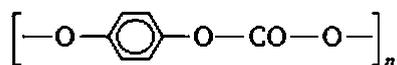
Полиэтилентерефталат обладает большой прочностью, высокой равномерностью, незначительной усадкой при повышенных температурах, негорючестью, поэтому он находит широкое применение в качестве основы для лент магнитной записи и кино-, фото-пленок. Его используют в качестве теплостойкой изоляции обмоток трансформаторов, двигателей и других электрических приборов, 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 алюминисом и другими металлами.

Металлизированные пленки полиэтилентерефталата используют в производстве радиоаппаратуры и товаров народного потребления (в производстве трикотажных «серебряных», «золотых» нитей, елочных украшений и др.).

Полиэтилентерефталатные пленки широко применяют для герметизации двигателей холодильных установок, в качестве мембран для счетных устройств и диафрагменных насосов, а также в качестве конструкционного материала в вакуумной аппаратуре, для изготовления различных емкостей, оборудования в разных производствах, в том числе пищевом. Пленки полимера применяют для упаковки пищевых продуктов. Так, для защиты от влаги и измельчения полуфабрикатов, концентратов используют комбинированные пленки: полиэтилентерефталат — фольга — полиэтилен. Такую пленку применяют при длительном хранении шоколадных изделий, поскольку она предотвращает образование плесени и миграцию жира и сахара на поверхность при повышенных температурах. Комбинированные пленки полиэтилентерефталат — саран — полиэтилен применяют для упаковки натурального сыра, защиты его от проникновения кислорода, влаги, бактерий. Многослойные пленки полиэтилентерефталат — целлофан — полиэтилен используются для вакуумной упаковки копченой рыбы, 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, которые

защищают продукт от проникновения кислорода, влаги, от воздействия света.

Поликарбонаты представляют собой сложные полиэфиры угольной кислоты и диоксисоединений:



или



Поликарбонаты являются кристаллическими полимерами. Расплавы полимера при быстром охлаждении превращаются в стеклообразные вещества.

Наибольший практический интерес представляют линейные ароматические поликарбонаты, обладающие комплексом ценных физико-механических свойств.

Поликарбонаты обладают высокими прочностными и диэлектрическими характеристиками. Изделия из них имеют высокую стабильность размеров при переработке, не склонны к ползучести. Свойства поликарбонатов изменяются незначительно в очень широком интервале температур: от -150 до $+200$ °С; они стойки к атмосферным воздействиям (влага, свет, воздух).

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 с повышенной ударпрочностью, прочностью на изгиб, прочностью при различных деформациях и другими специфическими свойствами. Поликарбонаты обладают низкой гигроскопичностью, оптической прозрачностью, достаточной устойчивостью к действию ультрафиолетовых лучей, излучениям высокой энергии.

Поликарбонаты перерабатывают всеми известными методами, применяемыми при переработке термопластов. Пленки из поликарбонатов формуют из растворов. Поликарбонаты применяются для изготовления различных электротехнических изделий: ограничителей, защитных экранов 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.

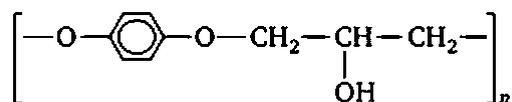
Методом экструзии с раздувом можно изготавливать пустотелые изделия (сосуды, бутылки) для хранения фармацевтических и кос-

метических препаратов, пищевых продуктов. В медицинской промышленности поликарбонаты применяют для изготовления оборудования, фильтров для крови, чашек Петри, корпусов бормашин, 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 подвергать полимераналогичным превращениям и получать иониты, используемые в пищевой промышленности.

Эпоксидные полимеры получают поликонденсацией алкеноксидов или галогенангидринов с многоатомными спиртами и фенолами. Наибольшее техническое значение имеют эпоксидные полимеры на основе эпихлоргидрина и двухатомного фенола общей формулы



Эпоксидные полимеры представляют собой вязкие жидкости и твердые хрупкие вещества, которые при взаимодействии эпоксигидроксильных групп с различными соединениями (отвердителями) образуют твердые нерастворимые продукты трехмерной структуры. В качестве отвердителей используют полиэтиленполиамин (ПЭПА), диэтилентриамин (ДЭТА) и др., а также полиамиды, полисульфиды, карбоновые кислоты и их ангидриды. Материалы на основе эпоксидных полимеров обладают высокой адгезией ко многим полимерам, металлам, бетонам и др. Они отличаются значительной атмосферостойкостью, высокой инертностью к агрессивным, химическим средам, имеют отличные электроизоляционные характеристики и широко применяются в качестве связующих в производстве пластмасс, клеев, эмалей, лакокрасочных, абразивных, фрикционных материалов, герметиков, пенопластов и др.

Хорошая адгезия ко многим материалам, механическая прочность и химическая стойкость позволяют использовать эпоксидные полимеры для покрытия внутренних поверхностей больших емкостей для вина, спирта, плодовых соков, цистерн молочных продуктов, аппаратов хлебопекарного дрожжевого производства, бункеров

расфасовочных автоматов, силосов для бестарного хранения муки. Из них изготавливают детали рыбоперерабатывающих машин, эксплуатирующихся в морских условиях.

6.3.10. Полиамиды и полиуретаны

Полиамиды представляют собой гетероцепные высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи макромолекулы повторяющиеся амидные группы —CONH—:



К полиамам относятся также природные высокомолекулярные соединения белка. Особую группу полиамидов составляют поликарбамиды, содержащие в основной цепи группы —NH—CO—NH—.

В зависимости от характера углеводородного остатка полиамиды делятся на алифатические и ароматические.

Полиамиды получают поликонденсацией диаминов и дикарбоновых кислот и их солей и эфиров, из аминокислот и их солей эфиров, а также полимеризацией лактамов аминокислот.

По своему строению алифатические полиамиды могут быть линейными, разветвленными или сшитыми, поэтому их свойства изменяются в широких пределах. Одни полиамиды представляют собой твердые роговидные кристаллические продукты белого цвета, другие — аморфные, прозрачные, стеклообразные вещества. Амидные группы в полиааидах могут участвовать в образовании водородных связей, что обуславливает их кристаллическое состояние. Высокой степенью кристалличности обладают регулярные алифатические гомополиамиды, 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 соединений 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 подвергаться гидролизу, аминолизу, ацидолизу при повышенной температуре, но на холоде полиамиды устойчивы. Водород амидной группы в полиааидах может замещаться на другие атомные группировки, что существенно влияет на свойства полиамидов. Модифицированные полиамиды приобретают способность

растворяться в спиртоводной смеси, устойчивость к действию растворителей и химических реагентов, низкую воспламеняемость. Полиамиды могут сохранять при высоких температурах свои физико-механические, электрические показатели — высокую твердость, диэлектрическую проницаемость и устойчивость к ионизирующему облучению.

Наиболее распространенными полиамидами являются полигексаметиленадипамид, полигексаметиленсебацинамид, поли-ε-капроамид, поли-ω-ундеканамид и смешанные полиамиды. Полиамиды находят применение в разных отраслях промышленности. Благодаря высокой механической прочности, износостойкости, сопротивлению многократному изгибу, красивому внешнему виду их применяют для изготовления деталей машин (шестерни, подшипники, втулки и др.), авиа- и автомобильного корда, канатов, конвейерных лент, фильтровальных тканей, текстильных изделий, рыболовных сетей и др. Так, в пищевой промышленности и других отраслях широко используются транспортерные ленты, которые изготавливают из легких и коррозионно-стойких полиамидов. Из полиамидов изготавливают подшипники, для которых смазкой служит вода. Применение такой смазки или самосмазывающихся материалов для трущихся деталей позволяет сохранять вкусовые качества и питательную ценность пищевых продуктов.

Из полиамидов в основном вырабатывают синтетические волокна, обладающие высокой прочностью, устойчивостью к истиранию, гниению, действию бактерий и моли, а также изготавливают пленки. Низкомолекулярные полиамиды (*версамиды*) служат в качестве отвердителей для эпоксидных полимеров; композиции с эпоксидными полимерами служат для изготовления заливочных компаундов, клеев и связующих для стеклопластиков.

Полиамидные волокна применяются для производства товаров широкого потребления, а также шинного корда и резинотехнических изделий. Путем химической модификации полиамидных материалов получают бикомпонентные волокна. Полиамидные волокна получили наибольшее распространение среди синтетических волокон. Их выпускают под разными названиями: капрон, нейлон, дедерон и т. д.

Полиамидные пленки характеризуются высокими физико-механическими показателями: большой гибкостью, прозрачностью, высокой износостойкостью и хорошей сопротивляемостью излому. Они устойчивы к действию щелочей, органических растворителей и масел, неустойчивы к действию кислот.

Полиамидные пленки на основе модифицированных полимеров обладают исключительной водостойкостью. Модифицирование, применяемое для улучшения физико-механических свойств 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 полиамидов 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 стерилизовать при помощи этиленоксида. Полиамидные мешки совершенно непроницаемы для бактерий, поэтому стерильный инструмент можно хранить в них длительное время.

Полиамидные пленки применяют как тару и упаковочные материалы в пищевой промышленности. Пленки из полиамидов различного химического строения используют для упаковки и хранения растительного, сливочного, топленого масла и других жиров, в качестве оболочек для колбас и сосисок, 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 запекании пищевых изделий. Так, в качестве упаковочного 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 ее упаковывают в пленку из полиундеканамида (рыбу можно разогреть, не снимая упаковку). Хлебобулочные изделия для защиты от черствения, образования плесени, а также соблюдения правил гигиены упаковывают в полиэтиленовые, полиамидные и другие пленки. При необходимости хранения в течение длительного срока хлебобулочные изделия, замороженное тесто можно упаковывать на специальных автоматах, используя пленки из полиундеканамида. Хлеб в такой упаковке может сохраняться до 7 мес.

Полиуретаны представляют собой высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи уретановые группы —NH—CO—O—. Их получают из многоатомных спиртов и диизоцианатов кислот. По своему строению



полиуретаны близки к полиамидам, но наличие дополнительного атома кислорода придает им повышенную гибкость. Поэтому полиуретаны плавятся при более низкой температуре, чем полиамиды.

В промышленности основным сырьем для производства полиуретанов являются гексаметилендиизоцианат, толуилендиизоцианат и другие изоцианаты алифатического и ароматического ряда, а также различные гликоли.

Полиуретаны, так же как и полиамиды, растворяются в концентрированных минеральных кислотах. Они менее гигроскопичны, но более устойчивы к действию воды, окислителей, света и низких температур. Полиуретаны почти не растворяются в обычно применяемых растворителях. Они обладают повышенной износостойкостью и стойкостью к многократному изгибу. Полиуретаны используются в производстве волокон, для получения клеев, каучуков, пленок, пенопластов, антикоррозионных покрытий. Полиуретановое волокно применяется для производства щетины, сетей, фильтровального полотна, электроизоляционной и других технических тканей. Полиуретановые клеи «полистали» (Германия) обеспечивают высокую прочность склеивания различных материалов, в том числе 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, так и мелкие изделия. Шины из уретановых каучуков отличаются большей проходимостью, чем шины из углеводородных каучуков (в 6—7 раз). Уретановые каучуки используют для изготовления деталей оборудования, устройств для транспортировки, флотационных установок, шлангов, рукавов и др., применяемых в горнодобывающей, нефтедобывающей, текстильной, бумагоделательной промышленности. Тонкими полиуретановыми листами покрывают поверхности пропеллеров, лопастей вертолетов для защиты их от 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 — вкладышей рулевых тяг, эластичных элементов для передней подвески, амортизаторов, уплотнителей и др.

Большой интерес представляет производство пенополиуретанов (поролон), служащих для изготовления звуко- и 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 ис-

тиранию. Полиуретановые пленки не изменяются при действии разбавленных кислот, щелочей, растворов солей, они отличаются также высокой стойкостью к воде, минеральным маслам, бензину, ароматическим углеводородам, эфирам, кетонам и др.

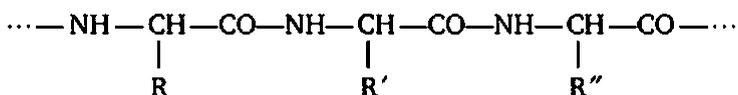
Покрытия сохраняют устойчивость к атмосферным воздействиям при эксплуатации в широком интервале температур (от -50 до $+130$ °С).

Высокие защитные и электроизоляционные характеристики полиуретановых покрытий позволяют применять их в различных отраслях 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 и 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.

6.3.11. Природные высокомолекулярные соединения и их производные

К высокомолекулярным соединениям природного происхождения (*биополимерам*) относятся белки, ферменты, нуклеиновые кислоты, полисахариды, лигнин, пектиновые вещества и др.

Белки — высокомолекулярные органические соединения, молекулы которых состоят из остатков аминокислот, соединенных между собой амидной (пептидной) связью $—CO—NH—$:



Белки образуются в живых организмах и являются их важнейшей составной частью. Они 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*. Большое влияние на свойства белка оказывают многочисленные водородные связи, возникающие между полярными $CO-$ и $NH-$ группами. Водородные связи могут образовываться в пределах одной полипептидной нити, одной макромолекулы белка

(внутримолекулярные связи). Это приводит к возникновению спиралевидной структуры полипептидной цепи, стабилизируемой множеством водородных связей, что обеспечивает максимальную устойчивость молекулы белка. Такой способ организации полипептидной связи носит название *вторичной структуры белка*. Водородные связи в спирали образуются между СО-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 конформация, которую принимает полипептидная нить.

В некоторых белках (фиброин, волосы, шерсть и др.) водородные связи могут возникать не между витками одной цепи, как в α -спиралях, а между СО- и NH-группами разных нитей белка. Такая зигзагообразная структура полипептидной цепи представляет собой β -конформацию. В природе преобладают белки с α -спиралью. Взаимодействия между различными участками полипептидной цепи приводят к самосвертыванию цепи в компактную глобулу, что обуславливается генетической последовательностью связей 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 сложные образования — *субъединицы* (надмолекулярные структуры). В одну субъединицу может входить несколько полипептидных цепей. Белок активен только при наличии четвертичной структуры. Молекулярная масса белков колеблется от 6 тыс. до 10 млн. В воде белки образуют коллоидные растворы. При денатурации происходит потеря исходных свойств под влиянием физических и химических факторов, но при этом не разрушается первичная структура белка.

Белки являются биполярными ионами, они амфотерны и 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 признаки живых организмов — рост, проявление наследственности, движение и др. Все биохимические процессы осуществляются при участии биокатализаторов — ферментов, играющих важную роль в регуляции определенно направленных химических превращений.

Белки-гормоны оказывают большое влияние на регуляцию обмена веществ, а белки-антитела — на защитную функцию организма, обуславливая его иммунитет. 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 обеспе-

чения 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, хлеб, 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 вполне реально решить при современном уровне знаний. 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 синтезируется микробный белок, который идет 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 используются продукты переработки белковых веществ в виде кожных материалов, волокон, желатины, клеев и др.

Ферменты, или *энзимы*, представляют собой сложные биологические катализаторы белковой природы, или специфические белки, которые содержатся 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, используя другой фермент. Ферментов очень много, известны более 3000 различных ферментов, часть из которых изучена. 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 они осуществляют или оказывают содействие в проведении многих технологических процессов, а в других — затрудняют 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 подразделяются на шесть классов: оксидоредуктазы, трансферазы, гидролазы, лиазы, изомсразы, синтстазы. В пищевой технологии наибольшее значение имеют оксидоредуктазы и гидролазы.

Оксидоредуктазы (окислительно-восстановительные ферменты) катализируют окислительные и восстановительные реакции различных веществ. Они составляют большую группу ферментов. Так, *липоксигеназа* окисляет кислородом воздуха ненасыщенные жирные кислоты и их эфиры. Ее действие приводит к прогорканию муки и крупы, разрушению каротиноидов при сушке и хранении продуктов растительного происхождения. Ферменты группы оксидоредуктазы активируют процесс спиртового брожения и окисления аминокислоты тирозина в меланины, которые имеют 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.

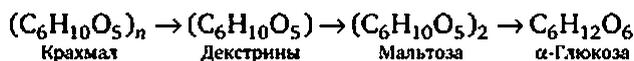
Гидролиз полисахаридов происходит под действием карбогидразы. *Липаза* способствует гидролизу жиров на свободные кислоты и глицерин. Этот процесс имеет большое значение при хранении зерна и зернопродуктов, масличного и животного сырья.

В настоящее время налажено промышленное производство ферментных препаратов. Применение их в пищевой промышленности способствует усовершенствованию технологии получения новых продуктов питания и дает большой экономический эффект.

Нуклеиновые кислоты представляют собой высокомолекулярные соединения, состоящие из гетероциклов, углеводов и фосфорной кислоты. Они занимают особое место среди биополимеров и выполняют исключительно важные функции. Нуклеиновые кислоты делятся на дезоксирибонуклеиновую кислоту (ДНК) и рибонуклеиновую кислоту (РНК).

ДНК в высших организмах главным образом сосредоточена в клеточном ядре и 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, которые особым образом кооперируются с ДНК. Таким образом, 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 очень широко распространен в природе. Это полисахарид общей формулы $[-C_6H_{10}O_5-]_n$. Он является важнейшей частью растений и многих пищевых продуктов. Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов: амилозы, имеющей линейное строение, и амилопектина — полимера 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 %. В промышленном масштабе крахмал получают в основном из картофеля, риса, кукурузы. Крахмал — белый аморфный порошок, напоминающий пшеничную муку. Он нерастворим в холодной воде, спирте, эфире. В теплой воде крахмал набухает с образованием более или менее однородного крахмального клейстера. При быстром нагревании макромолекулы крахмала расщепляются на более мелкие молекулы — декстрины. Под действием ферментов пищеварительного сока при температуре 40 °С и минеральных кислот при кипячении крахмал гидролизуется с образованием глюкозы:



Крахмал и его компоненты могут образовывать простые, сложные эфиры и др. Нитрокрахмалы являются взрывчатыми веществами. При действии йода амилоза дает интенсивное синее окрашивание, амилопектин — красно-фиолетовое. При температуре 70 °С и выше окраска йод-крахмального комплекса исчезает, а при охлаждении появляется вновь.

Крахмал широко применяется 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 *n*-бутилового

спиртов, молочной, лимонной и глюконовой кислот, глицерина и других важных продуктов в бродильной промышленности. Крахмал используется в фармацевтической и микробиологической промышленности для производства антибиотиков, витаминов и других препаратов.

Крахмал служит основой для шлихтования тканей и загущения красок в текстильном производстве, а также для производства декстринов и разнообразных промышленных клеев. Из амилозы можно получать прочные пленки типа целлофановых, амилопектин применяют в качестве клеев в пищевой промышленности.

Целлюлоза — полисахарид общей формулы $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ — 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 растениях — 10—25 %.

Целлюлоза, очищенная от примесей, представляет собой белое волокнистое вещество фибриллярной капиллярно-пористой 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 построены из большого числа остатков β -глюкозы и имеют линейное строение. Целлюлоза — сравнительно жесткоцепной полимер, что возможно связано с высокой степенью асимметрии вследствие циклической структуры элементарного звена, наличия сильнополярных гидроксильных групп и их интенсивного межмолекулярного взаимодействия. Целлюлоза растворима лишь в водных растворах комплексных гидроксидов polyvalentных металлов с аммиаком и аминами.

Реакционноспособные гидроксильные группы целлюлозы могут вступать в реакции замещения с образованием различных производных простых и сложных эфиров. Замена водорода гидроксильных групп макромолекулы целлюлозы на остатки кислот или спиртов изменяет ее физико-механические свойства. Так, метилцеллюлоза растворяется в воде, нитрат целлюлозы, ацетил- 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 целлюлозы резко снижают ее горючесть и повышают огнестойкость. Простые эфиры целлюлозы более стойки к химическому воздействию, чем сложные, они отличаются высокой морозостойкостью и термостабильностью. Нитраты целлюлозы используют в основном для производства

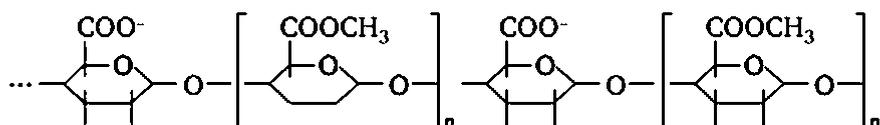
пороха, а также для получения целлулоида и быстровысыхающих нитролаков. Нитролаки вместе с другими полимерами и высыхающими маслами применяются для покрытия мебели, металлических предметов, тканей.

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 нее отличаются высокой прочностью на удар, сохраняя гибкость и упругость до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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 сохранять цвет, органолептические свойства продукта и защищать 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.

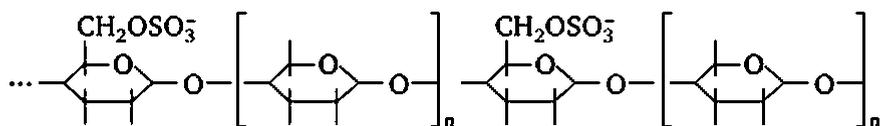
Лигнин — природный полимер, являющийся составной частью одревесневших растительных тканей, который вместе с гемицеллюлозами заполняет пустоты между фибриллами целлюлозы. Он определяет прочность ствола и стеблей растений. Лигнин представляет собой желто-коричневое аморфное вещество, его содержание в древесине составляет около 30 %. Это — полимер нерегулярного строения 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 получать дубильные вещества, активные угли, дешевые крепители, связующие добавки к цементу, бетону 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 D-галактуроновая кислота:



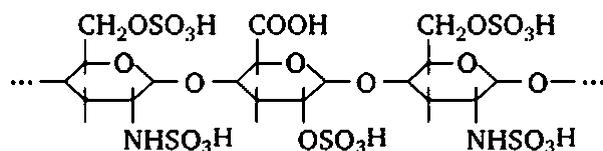
Пектиновые вещества содержатся в тканях наземных растений и в некоторых водорослях. Пектины получают из кожуры цитрусов, яблок и арбуза, а также из свекловичного жома. Пектиновые вещества применяют в пищевой промышленности для получения зефира, мармелада и джемов, фруктовых соков, мороженого, майонеза и др. В фармацевтической промышленности пектиновые вещества используют в качестве гелеобразователей.

Галактаны — полисахариды, состоящие в основном из остатков галактозы. В некоторых морских водорослях встречаются галактаны, частично этерифицированные серной кислотой. К ним относятся, например, агар и каррагинан:



Агар (агар-агар) — бесцветный или слегка окрашенный в желтоватый цвет продукт, получаемый в виде пластин, хлопьев или порошка, растворяется только в горячей воде, образуя плотные гели. Агар применяют в пищевой промышленности в качестве желатинизирующего 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, при его взаимодействии с растворами казеина молока происходит резкое увеличение 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 полисахарид, построенный из производных глюкозы:



Природный гепарин представляет собой гликопротеид, его белковая часть легко выделяется обычными методами. Гепарин находится в печени и других тканях. Важнейшее его биологическое свойство — способность препятствовать свертыванию крови, подавлять деление клеток. Гепарин является антикоагулянтом.

Список литературы

1. **Высокомолекулярные соединения : учебник и практикум для академического бакалавриата / под редакцией А. Б. Зезина. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.**

2. **Готлиб, Е. М. Пути создания биоразлагаемых полимерных материалов и их получение на основе пластифицированных диацетатов целлюлозы : монография / Е. М. Готлиб, К. В. Голованова, А. А. Селехова. — Казань : КНИТУ, 2011.**

3. **Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения. В 2 частях. Ч. 1 : учебник для академического бакалавриата / В. В. Киреев. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.**

4. **Конюхов, В. Ю. Физико-химические основы полиграфического производства : учебник для прикладного бакалавриата / В. Ю. Конюхов, С. Х. Папикян. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.**

5. **Михеев, В. В. Неизоцианатные полиуретаны : монография / В. В. Михеев. — Казань : КГТУ, 2011.**

6. **Саммерс, Дж. ПВХ (Поливинилхлорид). Получение, добавки и наполнители, сополимеры, свойства, переработка : перевод с английского / Дж. Саммерс, Ч. Уилки, Ч. Даниэлс. — Санкт-Петербург : Профессия, 2007.**

7. **Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы : учебное пособие для вузов / под редакцией М. Л. Кербера. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.**

8. **Уайт, Дж. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. Свойства, развитие структуры, переработка / Дж. Уайт, Д. Чой. — Санкт-Петербург : Профессия, 2006.**

Глава 7. САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Комплекс показателей свойств полимерных материалов, обуславливающий их потенциальную опасность для здоровья человека, определяет санитарно-гигиеническую характеристику этих материалов.

Независимо от области применения полимерных материалов они должны удовлетворять общему требованию — не выделять в окружающую среду вредных веществ в количествах, оказывающих неблагоприятное действие на организм человека.

7.1. Основные методы исследования

Соответствие полимерных материалов санитарно-гигиеническим требованиям определяется путем проведения следующих исследований:

- санитарно-химических для идентификации и определения концентрации веществ, мигрирующих из материала в контактирующие с ним среды;
- токсикологических для выявления возможного токсического действия на организм самого материала и содержащихся в нем химических веществ.

Наряду с этим в зависимости от сферы применения и условий эксплуатации полимеров важное значение в их санитарно-гигиенической характеристике имеют *органолептические* (запах, привкус), *физиолого-гигиенические* (температура кожи при контакте с материалом), *физико-гигиенические* (теплопроводность, водо- и паропроницаемость материала, его электризуемость), *микробиологические свойства* (влияние полимера на развитие микрофлоры).

Особенность применения полимерных материалов в пищевой промышленности и общественном питании заключается в том, что они обычно находятся в контакте с пищевыми продуктами и сырьем.

В состав полимерных материалов входят различные компоненты: отвердители, пластификаторы, наполнители, красители, парообра-

зователи и др. В результате контакта с поверхностью полимерного материала пищевые продукты могут загрязняться 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. Кроме того, продукты деструкции, гидролиза и других реакций, которые образуются при переработке полимера в изделие, при эксплуатации его в условиях действия механической нагрузки, различной температуры, радиации и т. п. также могут мигрировать из материала. Нередко содержащиеся в пищевой среде продукты — жиры, спирты, кислоты при контакте с поверхностью полимера могут вызывать реакции, приводящие к образованию низкомолекулярных мигрирующих веществ.

Таким образом, миграция — сложный многофакторный физико-химический процесс, продолжающийся от нескольких часов до многих месяцев, а иногда и лет. Он представляет собой взаимное проникновение диффундирующих веществ в материале, скорость которого зависит от степени сродства мигрирующего соединения и полимера и его степени кристалличности.

Кроме того, продукты питания могут сорбировать вещества, которые выделяются в окружающую среду из полимерных облицовок тары, аппаратов, оборудования пищевой промышленности.

Обязательным этапом в санитарно-гигиенической характеристике полимеров, применяемых в пищевом производстве, является органолептическое исследование 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 важнейших, 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.

7.1.1. Санитарно-химические исследования

Проведение санитарно-химических исследований связано с большими затруднениями, обусловленными 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. Окончательное решение о возможности использования полимерного материала в конкретных условиях эксплуатации принимается 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, во 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. Температурный режим заливки, продолжительность выдержки полимерного материала в модельном растворе зависят от реальных условий контакта материалов с продуктом питания. Время выдержки обычно не превышает 10 сут., а для материалов, контактирующих с консервами, — 10, 30, 60 сут. и более. Оптимальное соотношение площади материала и объема модельной среды составляет 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 pH водных вытяжек, определение спектральных характеристик исследуемых соединений. Высокие значения окисляемости, бромного числа свидетельствуют о наличии 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.

7.1.2. Токсикологические исследования

Токсикологические исследования пищевых полимерных материалов проводят преимущественно путем введения исследуемых веществ животным через рот (энтерально). 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 мес. Испытуемый полимерный материал, вытяжки из него, а также продукты питания, которые находились в длительном контакте с материалом, вводят животным. 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: глицерин, некоторые фталаты, себацинаты, цитраты и адипинаты. Из стабилизаторов, изученных в биологических экспериментах, гигиеническим требованиям удовлетворяют отдельные производные фенолов, некоторые соли стеариновой кислоты и эпоксицианированные растительные масла. При гигиенической оценке пригодности материалов для контакта с пищевыми продуктами должны быть учтены следующие факторы:

- отсутствие 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.

Гигиенические требования разрабатываются и утверждаются органами Роспотребнадзора в результате токсикологических и других специальных исследований.

Перечень добавок, вводимых в рецептуру полимерного или другого материала, определяется службой Роспотребнадзора. Эти добавки подразделяются на допустимые и недопустимые в зависимости от биологической активности, степени миграции из полимерных материалов, опасности вредного влияния на организм. Они регламентируются гигиеническими нормативами: ДКМ — допустимое количество миграции, ДМ — максимальная допустимая суточная доза.

При использовании полимерных материалов в качестве тары и упаковки они должны:

- обеспечивать возможность расфасовки и транспортировки продуктов;
- сохранять питательную ценность продукта;
- защищать от воздействия окружающей среды, болезнетворных и вредных микроорганизмов;
- увеличивать срок 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 жироемких продуктов и непригодны для контакта с водой. Эти примеры свидетельствуют 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.

7.2. Характеристика некоторых полимерных материалов

В настоящее время в пищевой промышленности и общественном питании применяют ряд полимерных материалов, из которых химические вещества могут мигрировать в пищевые продукты.

Полиэтилены высокого, среднего и низкого давления характеризуются высокой химической стойкостью к агрессивным средам, инертностью к воде, влагонепроницаемостью, высокой морозостойкостью. Недостатками полиэтилена для пищевой промышленности являются низкая масло- и жиростойкость, а также высокая газопроницаемость, появление запаха при контакте с продуктами, а также подверженность его 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 животным порошкообразного полиэтилена или выпаживании 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 в вытяжках из материала обнаружены незначительные количества Al, Ti, Cl, спиртов, применяемых при удалении катализаторов.

Полипропилен — более жесткий полимер, превосходящий полиэтилен по теплостойкости, стойкости к воздействию внешних факторов. Его мономер не обладает токсичностью. Результаты экспериментов на животных показали, что введение в их организм полимера и вытяжек из него не вызывает токсического действия. Полимеры пропилена имеют ограниченное применение в пищевой промышленности вследствие появления специфического привкуса и запаха при контакте с пищевыми продуктами. Этих недостатков не имеет полипропилен марки «пропатен», который используется в водоснабжении, в качестве тары под стерилизованные продукты, для деталей кухонных и посудомоечных машин, молочного сепаратора и др.

Полиизобутилен. При контакте с полимерами органолептические и физико-химические свойства воды не изменяются. Полиизобутилен 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 составляют 0,05 мг/л, ДКМ — 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.

Каучуки. При изготовлении резин в резиновую смесь вводят различные добавки. Все они требуют тщательного токсикологического исследования вследствие высокого уровня миграции из каучуков разнообразных ингредиентов, а также продуктов, которые образуются в результате вулканизации. Особого внимания требуют ускорители вулканизации. Резины используют в качестве прокладок, уплотнителей и манжет в аппаратах и машинах, а также в виде пленок для упаковки замороженных и гигроскопичных продуктов, фруктов, мясной и кулинарной продукции. Пленку *эскаплен* применяют для упаковки бескоркового сыра, продуктов неправильной формы за счет ее термоусадочных свойств. ДКМ различных добавок составляют от 0,03 до 0,5 мг/л.

Кремнийорганические каучуки химически стабильны, физиологически инертны, биологически совмещаются с тканями организма, поэтому они широко применяются в медицине для изготовления деталей, трубок и других изделий в эндопротезировании, а также как «пищевая» резина для прокладок, уплотнителей аппаратов, для оборудования в пищевом производстве. Однако исходные мономеры, из которых получают эти полимеры, имеют высокую токсичность.

АБС-пластики — сополимеры акрилонитрила с бутадиеном и стиролом — имеют высокую влагостойкость и стойкость к действию растворителей, масел, кислот, щелочей, большую твердость и прочность и используются как конструкционный материал в пищевом производстве; ДКМ акрилонитрила составляют 0,02 мг/л.

Поливинилхлорид и сополимеры *винилхлорида* химически стойки, отличаются большой прочностью, поэтому они широко применяются в пищевом производстве для изготовления оборудования, трубопроводов, пленки для тары, упаковочных материалов. Токсичность этих полимерных материалов обусловлена миграцией из них хи-

мических веществ: пластификаторов, стабилизаторов, остаточного мономера. Допустимый уровень миграции этих соединений регламентируется нормативными документами; их ДКМ составляют для винилхлорида 0,01 мг/л; для пластификаторов: диалкилфталатов, фталатов линейных спиртов C_7H_{10} — 2,0 мг/л; для оловоорганических стабилизаторов: ди- и триоктилпроизводных олова, диоктилгликолятов, диоктилолова — 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 оборудования (кастрюли, сковородки), а также для изготовления подшипников и др. ДКМ фтор-иона и фторорганических соединений (суммарно) — 0,5 мг/л; свинца — 0,01 мг/л.

Эпоксидные полимеры по своим свойствам обладают стойкостью к действию моющих и дезинфицирующих веществ, к обработке паром, вследствие чего они применяются в консервной промышленности для изготовления лаков, клеев, белковоустойчивых эмалей, а также для изготовления покрытий металлических емкостей под пиво, соки и вина. Токсичность этих соединений обусловлена содержащимися в эпоксидных смолах мономерами, отвердителями, разбавителями и другими добавками. По некоторой информации эти соединения могут обладать сенсibiliзирующими, радиомиметическими (усиливающими действие радиации) и канцерогенными свойствами. Однако при введении в желудок животных растворов эпоксидных полимеров в ацетоне проявляется небольшая токсичность, которая уменьшается с увеличением молекулярной массы полимера.

ДКМ составляют для хлор- и дихлоргидрина 0,25 мг/л (для полимеров), эпихлоргидрина, хлор- и дихлоргидрина — 0,1 мг/л; эпихлоргидрина — 0,01 (из лакированных банок и крышек); полиэтиленполиамина (отвердитель), дифенилолпропана — 0,01 мг/л; метафенилдиамин, фенола — 0,05 мг/л; формальдегида — 0,1 мг/л; наличие цинка, свинца не допускается.

Фенопласты и аминопласты. Фенопласты представляют собой высокомолекулярные соединения на основе фенолоформальдегидных олигомеров. Аминопласты — полимеры на основе карбамид-, меламиноформальдегидных олигомеров. Эти материалы в результате миграции могут выделять токсичные вещества: формальдегид, фенол (крезол), гексаметилентетрамин и др., особенно при нагревании. Некоторые из них, попадая в организм, могут вызывать денатурацию белков. Водные вытяжки полимеров приобретают специфический запах, привкус. Поэтому применение таких полимерных

материалов при длительном контакте с пищевыми продуктами нежелательно.

Некоторые виды фенопластов используются для изготовления пресс-порошков, пресс-материалов, клеев, лаков, деталей декоративного назначения. Из полимера формальдегида изготавливают втулки, вкладыши подшипников, шестерен. Полимер на основе карбамидоформальдегидных олигомеров — *лентопласт* является нетоксичным материалом, применяемым как конструкционный материал при изготовлении деталей точных размеров и защитных покрытий для аппаратуры, емкостей, трубопроводов холодного и горячего водоснабжения. Декоративный слоистый пластик из аминопластов — *металит* применяют для облицовки столов, стен на предприятиях общественного питания и торговли. ДКМ содержащихся в полимерных материалах веществ составляют: фенола — 0,05 мг/л; формальдегида — 0,1 мг/л.

Полиакрилаты и сополимеры акрилатов. 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 с содержанием остаточных мономеров. При попадании в организм сами полимеры не проявляют токсичности, поэтому их применяют в стоматологии, глазном протезировании, а для эндопротезирования используют сополимеры акрилатов с винилпирролидоном.

В пищевой промышленности полиакрилаты применяют для изготовления деталей к доильным аппаратам, емкостей в кондитерском и хлебопекарном производстве для ржаного теста, жидких дрожжей, инвертного спирта, в изготовлении фруктово-ягодного и яблочного пюре. ДКМ метилметакрилата составляют 0,25 мг/л, стирола (отдельно или в присутствии метилметакрилата или акрилонитрила) — 0,01 мг/л.

Полиэтилентерефталат и материалы на его основе не обнаруживают выраженного токсического действия на организм. Полимерные материалы отличаются теплостойкостью, механической прочностью, влагостойкостью к плесени и др. Пленки полимера и другие изделия из него 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, атмосферным воздействиям. Они имеют высокую механиче-

скую прочность, обладают большой инертностью ко всем видам продуктов питания, к водным растворам моющих, дезинфицирующих средств, красителей, пигментов и др. Поликарбонаты применяют 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, концентрированные серная, муравьиная кислоты). Они обладают стойкостью к маслам, жирам, щелочам, к действию микроорганизмов даже в условиях тропического климата. Физиологически они безвредны, индифферентны по отношению к бактериям, ферментам, тканевой жидкости и т. п.

Под действием отбеливающих веществ, особенно содержащих хлор, полимеры подвергаются деструкции.

Полиамидные материалы применяются для изготовления деталей машин, механизмов, прокладочных изделий, а также в виде клеев, лаков и упаковочных пленок в пищевой промышленности. Так, из полиамида 6 (капрона) изготавливают детали кремосбивалок и других пищевых аппаратов, машин, контактирующих с маслом, мясом и др. Полиамид 7 (энант) используют для фильтрования молока, изготовления ножей маслообразователей при выработке сливочного масла; полиамид 6, 10 — для деталей доильных аппаратов; пленку ПК-4 — для упаковки жиров и масел; пленку П-11, П-12, П-610 — для упаковки и стерилизации различных продуктов питания.

ДКМ гексаметилендиамина составляют 0,01 мг/л, ϵ -капролактама (полиамид 6) — 0,5 мг/л.

Полиуретаны обладают большой механической прочностью, но отличаются более высокой гибкостью по сравнению с полиамидами, могут растворяться в концентрированных минеральных кислотах, более устойчивы к действию воды, окислителей, света, не растворяются в обычно применяемых растворителях. Они используются в основном для получения клеев, каучуков, пленок, волокон, пенопластов, антикоррозионных покрытий. Полиуретановые полимеры обладают токсичностью, обусловленной наличием в них диизоцианатов, особенность 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 вызывать аллергические реакции. Уретановые 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, цел-

лон, вместе с бумагой и картоном. Гигиенические требования к ним оформляются соответствующими документами. Пленки целлюлозы используются 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 — соков, молока, супов 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 Тетра Брик Асептик для упаковки напитков, жидких и пастообразных продуктов, обеспечивая сохранность продукта без использования консервантов. Такие пакеты выпускают концерн «Лаваль» (Швеция) и подольское предприятие «Тетра Пак» (Россия).

Широкое распространение получили комбинированные материалы — сочетание полимерных пленок, картона, бумаги, фольги, многослойные пленки типа целлофан — полиэтилен, лавсан — полиэтилен.

Полиэтиленовый воск с парафином позволяет получать прочные покрытия 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 одноразового 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. Она находит применение для упаковки чая, кофе и других ароматических продуктов. Новый отечественный упаковочный материал создан на основе алюминиевой фольги, склеенной с полипропиленом (*ламистер*), аналогичный немецкому материалу *штераль*. Он используется для кулинарной продукции, изготовления банок для консервов.

7.3. Экологическая безопасность при утилизации полимерных упаковок

Использованные упаковочные материалы засоряют окружающую среду и оказывают негативное влияние на здоровье человека. В настоящее время проводится большая организационно-техническая, научная работа по утилизации упаковочного материала. Для экологической характеристики упаковочных материалов принима-

ют степень загрязнения среды в единицах УВР, которые учитывают возможность и легкость утилизации, ее стоимость, другие показатели, рассчитываемые по специальной методике. Упаковка не рекомендуется, если УВР превышает 100. Экологическую безопасность при утилизации полимерной упаковки могут обеспечиваться следующие процессы.

Применение многооборотной тары. При увеличении количества оборотов тары уменьшается экологическая нагрузка, что делает тару экономной. Вместо одноразовых упаковок типа Тетра Пак и др. можно использовать многооборотную тару, например высокопрочные бутылки из полиэтилентерефталата. Разрабатываются специальные системы возврата бутылок.

Сжигание использованной полимерной упаковки. Отходы упаковочной тары используются в качестве топлива ТЭЦ и для бытовых нужд. По теплотворной способности 2 т отходов упаковок эквивалентны 1 т нефти. Однако этот способ утилизации имеет серьезный недостаток — при сжигании выделяется большое количество газообразного хлорида водорода, что, в свою очередь, вызывает необходимость нейтрализации его и других вредных компонентов.

Утилизация отходов полимерной тары. Использованные упаковки можно перерабатывать как вторичное сырье для получения новой тары, упаковки или для изготовления новых изделий. Для этого применяются различные технологии:

- отходы подвергаются высокотемпературной обработке (пироллиз), в результате которой образуются исходные мономеры или отдельные виды газообразного и жидкого топлива;
- отходы используются в качестве наполнителей, добавок для строительных материалов;
- отдельные виды полимеров применяются в качестве добавок при изготовлении новых изделий, тары;
- восстанавливаются отходы упаковки на основе алюминиевой фольги.

Использование самодеструкции полимерной упаковки. По этому методу упаковочный материал, попадая в землю, должен разлагаться под воздействием микроорганизмов, света, кислорода и других факторов. При этом возможно протекание био-, фото- и окислительной деструкции. Следует учитывать, что, во-первых, некоторые полимеры подвергаются деструкции очень медленно или не разрушаются вовсе, что увеличивает опасность загрязнения природной среды; во-вторых, деструкция может сопровождаться выделением в атмосферу и почву вредных веществ; в-третьих, процесс распада полимерных материалов может начаться задолго до того, как содержимое упаковки будет использовано.

Таким образом, очевидно, что вопросы экологической безопасности утилизации полимерной упаковки еще далеки от разреше-

ния. Требуется проведение дальнейших исследований в этой области с разработкой безопасной технологии утилизации отходов.

Список литературы

1. Высокомолекулярные соединения : учебник и практикум для академического бакалавриата / под редакцией А. Б. Зезина. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.
2. Заиков, Г. Е. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Г. Е. Заиков. — Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2008.
3. Зелке, С. Пластиковая упаковка. Производство. Применение. Свойства / С. Зелке, Д. Кутлер. — Санкт-Петербург : Профессия, 2011.
4. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения. В 2 частях. Ч. 1 : учебник для академического бакалавриата / В. В. Киреев. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.
5. Конюхов, В. Ю. Физико-химические основы полиграфического производства : учебник для прикладного бакалавриата / В. Ю. Конюхов, С. Х. Папикян. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.
6. Коулз, Р. Упаковка пищевых продуктов : перевод с английского / Р. Коулз, Д. МакДауэлл, М. Дж. Кирван. — Санкт-Петербург : Профессия, 2008.
7. Ланг, Б.-А. Колбасные оболочки: натуральные, искусственные, синтетические. Производство. Свойства. Применение : перевод с немецкого / Б.-А. Ланг, Г. Эффенберг. — Санкт-Петербург : Профессия, 2009.
8. Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы : учебное пособие для вузов / под редакцией М. Л. Кербера. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2018.
9. Технология полимерных материалов. Синтез, модификация, технологическое оформление, рециклинг, экологические аспекты / под редакцией В. К. Крыжановского. — Санкт-Петербург : Профессия, 2008.
10. Хэнлон, Дж. Ф. Упаковка и тара: проектирование, технологии, применение / Дж. Ф. Хэнлон, Р. Дж. Келен, Х. Е. Форсино. — Санкт-Петербург : Профессия, 2004.
11. Чарват, Р. А. Производство пластмасс / Р. А. Чарват. — 2-е изд. — Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2009.

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: gred@urait.ru

Новые издания и дополнительные материалы доступны
в электронной библиотеке biblio-online.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»

Учебное издание

Максанова Любовь Алексеевна,
Аюрова Оксана Жимбеевна

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Учебное пособие для вузов

Формат 70×100¹/₁₆.
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 17,07.

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru