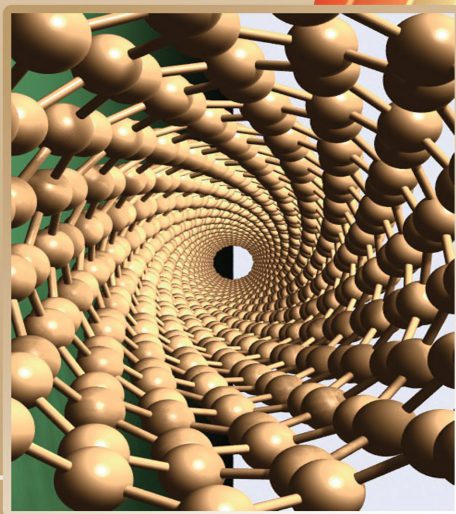


**Е.Б. СВИРИДОВ
В.К. ДУБОВЫЙ**

КНИГА О ПОЛИМЕРАХ

**СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ,
ИСТОРИЯ И СЕГОДНЯШНИЙ ДЕНЬ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**



Архангельск

2016

Е.Б. Свиридов, В.К. Дубовый

КНИГА О ПОЛИМЕРАХ

**СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ,
ИСТОРИЯ И СЕГОДНЯШНИЙ ДЕНЬ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

2-е издание, исправленное и дополненное

Архангельск
САФУ
2016

УДК 678.0
ББК 24.7
С24

*Рекомендовано к изданию научно-техническим советом
Северного (Арктического) федерального университета
имени М.В. Ломоносова*

Рецензенты:

доктор химических наук, заведующий аналитической лабораторией
Института высокомолекулярных соединений РАН *В.Д. Красиков*;
доктор технических наук, профессор кафедры технологии бумаги
и картона Санкт-Петербургского государственного технологического
университета растительных полимеров *А.С. Смолин*

Свиридов, Е.Б.

С24 Книга о полимерах: свойства и применение, история и сегодняшний
день материалов на основе высокомолекулярных соединений / Е.Б. Свири-
дов, В.К. Дубовый; Сев. (Арктич.) федер. ун-т. – 2-е изд., испр. и доп. – Ар-
хангельск: САФУ, 2016. – 392 с.: ил.
ISBN 978-5-261-01096-8

Изложенные в книге данные о современном состоянии науки и технологии
высокомолекулярных соединений представлены в форме, облегчающей по-
нимание сложных и необычных свойств и закономерностей, характерных для
этих веществ. Большое внимание уделяется также практическому применению
полимерных материалов, истории отрасли и создавшим ее ученым и техноло-
гам.

Для широкого круга читателей: от старшеклассников, студентов и специ-
алистов в различных отраслях народного хозяйства до всех, кому не чуждо
такое ценное человеческое качество, как любознательность.

УДК 678.0
ББК 24.7

ISBN 978-5-261-01096-8

© Свиридов Е.Б., Дубовый В.К., 2015
© Свиридов Е.Б., Дубовый В.К.,
с изменениями, 2016
© Северный (Арктический) федеральный
университет имени М.В. Ломоносова, 2016

*Всем нашим Учителям
посвящается*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Побудительным мотивом появления этой книги стало то нерадостное обстоятельство, что, несмотря на огромный и незаменимый вклад, который высокомолекулярные соединения вносят в общечеловеческую материальную культуру, широко распространенной остается вопиющая неосведомленность в этой области науки и даже явная недооценка материалов на основе полимеров. Особенно досадно, что все вышесказанное в полной мере относится к молодежи, которая будет жить в мире, насыщенном этими веществами в еще большей степени, чем мир современный. Сложившееся положение связано, на наш взгляд, с тремя основными обстоятельствами.

Во-первых, это внешняя «неяркоость», незаметность достижений науки о высокомолекулярных соединениях, которая в этом отношении никак не может конкурировать с компьютерными технологиями или, тем более, с миром гламура, бизнеса, политики и прочего.

Во-вторых, это традиционно невысокий уровень химических знаний и, тем более, знаний в области полимеров среди неспециалистов. Даже хорошо подготовленные в своей области люди не рискуют хоть немного углубиться в такую чуждую им сферу, оставаясь «прикованными» к своим знаниям (безусловно, глубоким и очень ценным), подобно пушкинскому ученому коту, который, как известно, «...все ходит по цепи кругом».

В-третьих, это действительно сложные, необычные и непривычные свойства высокомолекулярных соединений. Заметим попутно, что именно эти свойства и таят в себе практически безграничные возможности применения полимерных материалов, являясь одной из причин их широчайшего распространения.

Итак, в настоящее время существует нечетко очерченная, но реальная дистанция (чтобы не сказать – пропасть) между современным уровнем науки о высокомолекулярных соединениях и уровнем знаний и навыков неспециалиста, а зачастую и выпускника химического вуза. Эта дистанция затрудняет решение технических задач, связанных с применением полимеров, создает даже некое психологическое отторжение и опасение перед такими задачами, ограничивает общую ориентировку в мире современных материалов. А хотелось бы, наоборот, чтобы наука о полимерах не отпугивала, а привлекала внимание молодежи школьной, абитуриентской и студенческой, да и самого

широкого круга людей, не лишенных такого важного человеческого качества, как любознательность.

Сложившуюся неблагоприятную ситуацию все же можно, по нашему мнению, улучшить за счет усвоения не очень большой по объему, но специально организованной системы знаний и представлений. Разработку такого подхода и поставили перед собой задачей авторы.

Книга не является вводным курсом в химию и технологию высокомолекулярных соединений. Действительно, с необходимым объемом информации по этой тематике читатель может ознакомиться в уже имеющихся учебниках, справочниках и научно-популярных изданиях, дублировать которые нет никакого смысла. Идея книги заключается в подаче материала в более доступной и приближенной к практике форме. Мы исходили из того, что формулы, цифровые данные и определения забываются быстро, но если авторам удастся передать, а читателю понять и «прочувствовать» основные закономерности, управляющие миром полимеров, прямо связать их с предметами и явлениями окружающего мира, с практической деятельностью, то это уже может существенно помочь правильному подходу к решению той или иной технической задачи¹.

Можно сказать, что в книге сделана попытка рассказать просто о вещах заведомо непростых, используя для этого несколько подходов и приемов. Так, используется язык, по возможности неотягощенный «академическим слогом», иногда применяется легко воспринимаемая диалоговая или дискуссионная форма изложения материала. Широко используются образы и сравнения, направленные на преодоление преград между общим (даже химическим) и специфическим (полимерным) менталитетами. Приведены многочисленные примеры практического применения полимерных материалов, в том числе в быту, а также необычные или даже курьезные случаи (гл. 4, 6–7). Отдельная глава посвящена истории развития полимерной химии, рассказам о замечательных ученых, изобретателях и технологах, малоизвестным обстоятельствам открытий и изобретений в этой области (гл. 4). Изложение основного материала сопровождается многочисленными ссылками, техническими, историческими экскурсами, дающими более глубокое представление о рассматриваемом вопросе (приложения к главам). Формированию и закреплению полученных знаний призваны помочь примеры практического решения нескольких нестандартных задач, которые стали возможными именно за счет понимания и использования специфических свойств высокомолекулярных соединений, т. е. всего того, что авторы объединили термином «полимерная специфика» (гл. 10).

Такой подход, как мы надеемся, позволит сформировать более глубокое, «объемное» и имеющее практическую ценность представление об изучаемом

¹ Особое внимание на эту книгу советуем обратить выпускникам технических вузов, которым она облегчит преодоление порога от теории к лабораторной и производственной практике, требующей, в частности, знания свойств современных полимерных материалов и умения их применять.

предмете, а сам текст делает небезынтересным и небесполезным для вдумчивого эрудированного читателя.

При подготовке издания была использована обширная специальная и научно-популярная литература, а также личный опыт авторов, длительное время работавших в сфере синтеза и применения высокомолекулярных соединений как в научно-исследовательских организациях и в сфере образования, так и на производстве.

ОБРАЩЕНИЕ К ЧИТАТЕЛЮ

Отпускай хлеб твой по водам, потому
что по прошествии многих дней опять
найдешь его.

Екклесиаст

Безграничен современный мир знаний, бесценен опыт поколений. Сколько великих достижений мысли и сердца накоплено за тысячелетия истории человечества: наука, искусство, промышленность! Как много интересного и как много еще надо сделать. Но, с другой стороны, сама безбрежность этого мира, обилие информации усложняет выбор жизненного пути, который должен сделать каждый молодой человек. Многие идут по стопам родителей или пользуются советом друзей. В этом нет ничего плохого, но бывает так, что, сделав поспешный или необдуманный шаг, приходится потом жалеть. Изменить специальность на ту, которая действительно по душе, способен далеко не каждый, особенно с возрастом...

Наше время имеет то преимущество, что доступны огромные массивы информации, казалось бы: «Юноше, обдумывающему житье...»¹, смотри, думай, выбирай! Компьютерные технологии, естественные и гуманитарные науки, нано- и биотехнологии, литература, бизнес, политика. Но выбор сделать все равно трудно. Ведь фактически идет выбор не только специальности, выбираются приоритеты, система ценностей, образ жизни, а главное, выбираются люди, которые будут Вас окружать. Вот если бы была возможность понять и почувствовать «the zest for life»², отличающий специалистов в разных областях и типах профессиональной деятельности, то, что определяет их цели, виденье мира, реальные мотивы деятельности!

Но, внимание! Есть риск, что нас поймут слишком буквально. Разговор идет не о стяжании, разговор о тех не часто встречающихся людях, которые стремятся к целям, вряд ли доступным для корыстных глаз, о тех, кто идет по жизни трудной, но осмысленной и достойной дорогой. Разговор об ученых, изобретателях и всех Созидателях. Разговор о тех, кто не стремится к публичности, о тех, кому искренне нравится их работа, о тех, кто не ждет с нетерпением конца рабочего дня, о тех, для кого «понедельник начинается в субботу»³, о тех, кому вообще интересно жить. Разговор идет о тех, кто, по

¹ В. В. Маяковский (1893–1930), поэма «Хорошо!».

² The zest for life (англ.) — интерес к жизни, жажда жизни.

³ А.Н. Стругацкий и Б.Н. Стругацкий, одноименная повесть.

словам классиков, «хочет странного»⁴. Странного для многих, но не для Созидателей, Творцов, которые во все времена очень раздражали людей другого рода (имя им – легион), преследующих в жизни совсем иные цели и исповедующих совсем иные ценности (см. *Приложение к главе 4, Исторический экскурс № 2, п. 12; Техничко-исторический экскурс № 20, п. 6*).

Очень точно выразился Д. И. Менделеев: «Зная, как привольно, свободно и радостно живется в научной области, невольно желаешь, чтобы в нее пошли многие...». Но как дать молодежи возможность почувствовать и полюбить атмосферу творчества, любви и уважения к знаниям, смелости мышления, высоты целей и помыслов, блестящего образования и эрудиции? Наверное, это можно сделать только во время личного общения, а точнее, при совместной работе с людьми, несущими эти качества. А поскольку судьба не ко всем так благосклонна, как она была к авторам, то, может быть, полезной окажется эта книга, посвященная только одной из большого числа интереснейших отраслей науки и техники, а именно свойствам и применению высокомолекулярных веществ (полимеров) и, конечно, людям, создававшим и создающим эту науку.

⁴ Они же в рассказе «Попытка к бегству».

ЧТО ТАКОЕ ПОЛИМЕР И ЧЕМ ПОЛИМЕРЫ ОТЛИЧАЮТСЯ ОТ ДРУГИХ ВЕЩЕСТВ

Полимеры – это мир обойденных молекул.

*Герман Штаудингер
(1881–1965), немецкий химик*

Прежде чем начать знакомство с наукой о высокомолекулярных соединениях, надо уяснить для себя, что же это такое – полимеры и какое место они занимают в природе и в современной технике.

В настоящее время человечеством используется множество самых разных материалов. Некоторые из них производятся миллионами тонн, а некоторые только десятками килограммов, а бывает, и меньше. Если в качестве отправной точки взять то спорное утверждение, что чем больше объем производства материала, тем большую роль он играет в технике, то первое место займут металлы¹, второе место достанется керамике (включая кирпич и цемент), а полимерам останется «скромное» третье место. Правда, близкие объемы производства имеют еще бумага и картон, а они тоже представляют собой полимерные, хотя и несинтетические материалы².

Совсем другая картина возникнет, если за точку отсчета мы возьмем количество областей применения, разнообразие и широту варьирования свойств материалов, возможности решения самых разных технических задач. С этой точки зрения у полимеров конкуренции нет и быть не может. Причиной такой универсальности и многоликости является комплекс присущих этим веществам особых свойств, т. н. «полимерная специфика» (см. приведенный в данном издании Полимерный словарь), рассмотрению, объяснению и использованию которой уделено в этой книге большое внимание. А теперь несколько определений (как же обойтись без определений?).

¹ Уже в 1979 г. суммарный вес пластиков, производимых в США, превысил вес выплавленной стали.

² Согласно современным воззрениям, керамические материалы, а равно многие природные минеральные вещества, также следует считать полимерами (см. гл. 9).

Термины «полимер» и «полимерия» ввел в науку шведский ученый Йенс Якоб Берцелиус (Jöns Jacob Berzelius, 1779–1848), который еще в 1833 г. определял полимерию как «особый вид изомерии, когда вещества одинакового состава имеют различную молекулярную массу». Такие вещества действительно встречаются среди огромного многообразия органических и неорганических соединений, но они, зачастую, имеют совершенно различную химическую природу. Это, например, этилен (C_2H_4) и бутилен (C_4H_8), кислород (O_2) и озон (O_3), оксид этилена (C_2H_4O) и диоксан ($C_4H_8O_2$), формальдегид (CH_2O), уксусная ($C_2H_4O_2$) и молочная ($C_3H_6O_3$) кислоты, ацетилен (C_2H_2) и бензол (C_6H_6). Даже для человека совсем немного знакомого с химией очевидно, что такой подход никак не связан со свойствами перечисленных веществ, т. е. является сугубо формальным³ и совершенно бессмысленным. Тем не менее, сам термин «полимер» оказался живучим, только значение его в настоящее время совсем другое.

Большая советская энциклопедия 1969–1978 гг. дает следующее определение полимерам: полимеры (от греч. *polymeros* – состоящий из многих частей, многообразный) – химические соединения с высокой молекулярной массой (от нескольких тысяч до нескольких миллионов), молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся группировок (мономерных звеньев). Атомы, входящие в состав макромолекул, соединены друг с другом силами главных и (или) координационных валентностей.

Немного иначе определяет полимеры энциклопедия Britannica (перевод с англ.): полимер – любой представитель класса природных или синтетических веществ, состоящий из очень больших молекул, называемых макромолекулами, которые представляют собой многократно повторяющиеся более простые химические единицы, называемые мономерами. Полимерами являются многие вещества в живых организмах, например протеины, целлюлоза и нуклеиновые кислоты. Более того, полимеры являются основой таких минералов, как алмаз, кварц, полевошпат, и таких искусственных материалов, как цемент, стекло, бумага, пластики и эластомеры.

И, наконец, в Энциклопедии полимеров (1974 г.) мы найдем такое лаконичное определение: полимеры – высокомолекулярные соединения, молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа одинаковых группировок, соединенных химическими связями⁴.

Приведенные определения при всей их строгости и однозначности не отражают, по крайней мере в явном виде, ряд существенных черт высокомолекулярных соединений. В этой связи уместно привести краткое, но очень ем-

³ Такой тип полимерии иногда называют случайным.

⁴ Строго говоря, к высокомолекулярным соединениям относятся кроме полимеров и некоторые природные органические вещества, имеющие очень большую молекулярную массу, например депсипептиды, ферменты, гемоглобин (М.м. ≈ 66 тыс.), некоторые гормоны (адренокортикотропин, М.м. $\approx 4,5$ тыс., инсулин, М.м. ≈ 6 тыс.) и др. В то же время многие из этих веществ содержат цепные участки, состоящие из повторяющихся остатков аминокислот и оксикислот, т.е. имеют много общего с полимерами.

кое замечание В.А. Каргина, касающееся данного вопроса: «Характерным для полимеров является наличие длинных цепных молекул с резким различием характера связи вдоль цепи и между цепями»⁵. Дело в том, что не все полимеры состоят из цепных макромолекул⁶ (или содержат достаточно длинные их участки), макромолекулы не всех полимеров обладают значительной гибкостью, а в сшитых полимерах нивелирована разница свойств в направлении макромолекул и между ними. Таким образом, сама бесконечно многообразная природа высокомолекулярных соединений не позволила глубокоуважаемым авторам процитированных изданий включить эти особенности свойств макромолекул в наиболее общие, универсальные варианты определений, которые используются в энциклопедиях. В то же время, как мы будем иметь возможность неоднократно убедиться, именно эти особенности строения придают полимерам тот уникальный и удивительный комплекс свойств, который выделил их из мира остальных материалов и обеспечил широчайшую область применения.

1.1. Что может быть интересного в этих полимерах

Хорошо, скажет читатель, определения мудреные, но, в общем-то, понятные, только я не уловил, а что же именно выделяет полимеры среди других материалов в практическом отношении, почему этим веществам уделяется такое большое внимание? Как отличить полимер от неполимера, как с ними правильно работать, да и вообще, что может быть интересного в этих полимерах?

Отвечать начнем с конца. Полимеры – это интересно! Необычно, бывает что и сложно, но крайне увлекательно и, безусловно, очень важно с практической точки зрения. Часто привычное кажется обыденным и скучным, но если для пытливого ума «электрон так же неисчерпаем, как и атом...»⁷, то высокомолекулярные соединения неисчерпаемы тем более.

Теперь об отличительных чертах полимеров. Их много, да иначе и быть не могло для таких многоликих веществ. Как нет двух человек с одним мнением, так и нет двух полимеров с одинаковыми свойствами (да и один и тот же полимер способен показать себя в совершенно разных ипостасях). Начнем с того, что по внешнему виду многие (но не все) полимеры вполне узнаваемы. Мы часто сталкиваемся с множеством волокон, пленок, различных деталей, изготовленных из пластиков или эластомеров (так принято называть резину и резиноподобные материалы). В большинстве случаев их не перепутаешь с металлами

⁵ Валентин Алексеевич Каргин (1907–1969), русский советский ученый, академик, Герой Социалистического Труда, один из создателей отечественной научной школы физической химии полимеров. Основатель первой в стране (в МГУ) кафедры высокомолекулярных соединений (см. также 5.6).

⁶ От греч. *macro* — большой, см. также Полимерный словарь.

⁷ Ленин В.И. Материализм и эмпириокритицизм.

или с керамикой ни визуально, ни по весу, ни по тактильным ощущениям. Это красивые, часто ярко окрашенные, прочные, гибкие, а иногда и эластичные, легкие, устойчивые к коррозии, теплые на ощупь⁸, не проводящие электротока изделия. Никого сегодня не удивит химическими волокнами и тканями из этих волокон, полиэтиленовыми пакетами, полипропиленовыми шпагатами, поливинилхлоридной электроизоляцией и рамами для окон, полистирольным и полиуретановым пенопластом, поликарбонатными парниками, каучуками, резинами, клеями, герметиками, а ведь все это – синтетические полимеры. Еще существуют полимеры природные и искусственные, полимеры неорганические, полимерные композиты (см. гл. 3 и Полимерный словарь) и т. п.

Но наш пытливым читатель настаивает: «Есть же все-таки что-то общее, характерное для всех полимеров, то, что позволит сразу сказать – это полимер, а это – низкомолекулярное вещество.»

Конечно есть, только одним словом это невозможно выразить. Высокомолекулярные тела можно узнать, прежде всего, по исключительно своеобразному комплексу физико-механических и физико-химических свойств (см. гл. 5), например, очень своеобразен характер их деформации. Ведь как деформируются минералы и металлы? Все знают, что это прочные и жесткие⁹ (т. е. труднодеформируемые) вещества, способные к упругой¹⁰, но только очень небольшой по величине деформации¹¹. Так, сталь способна упруго деформироваться не более чем на 1 %, а хрупкий хром – еще меньше. Те, кто проходил (и даже помнит) сопромат, смогут добавить к этому, что величина деформации подобных тел обычно пропорциональна напряжению и что такую деформацию называют *гуковской*, по имени английского ученого Р. Гука (Robert Hooke, 1635–1703). Некоторые из низкомолекулярных твердых веществ очень хрупки: поваренная соль, сахар, мел, каленая сталь, канифоль. Другие, особенно ряд

⁸ Большинство полимеров имеют гораздо меньший коэффициент теплопроводности, чем керамика и, тем более, металлы, поэтому медленней отводят тепло, что и является причиной кажущейся теплоты материала.

⁹ Жесткость — способность материала к деформации при механической нагрузке; количественно определяется модулем упругости (модулем Юнга, модулем продольной упругости), который равен отношению напряжения в образце материала к величине, вызванной этим напряжением относительной деформации. Жесткость различных материалов может сильно отличаться: модуль Юнга очень жесткого «высокомодульного» углеродного волокна — от 300 до 700 ГПа ($\sim 3\text{--}7 \cdot 10^6$ кгс/см²), углеродистой стали: от 19,5 до $20,6 \cdot 10^4$ МПа ($\sim 1,95\text{--}2,06 \cdot 10^6$ кгс/см²), натурального каучука — 0,2 МПа (~ 2 кгс/см²), газов при комнатной температуре $\sim 0,1$ МПа (1 кгс/см²).

¹⁰ Упругость — свойство деформированного тела (материала) восстанавливать свою форму и размер после снятия нагрузки.

¹¹ В природе есть, вероятно, единственный, кроме эластомеров, пример способности материала к исключительно большой и быстрой (правда, необратимой) деформации, развивающейся при небольшой нагрузке. Это т. н. «сверхпластичные сплавы», наиболее ярким представителем которых является цинкаль — сплав цинка с алюминием (22 %). При нагреве до 250 °С пластинка цинкаля без плавления под действием собственного веса растягивается в десятки раз. Природа этого явления никак не связана с высокоэластичностью, а заключается в уникальной способности к направленной перекристаллизации этого сплава, кристаллы которого имеют форму очень маленьких равноосных многогранников.

металлов, при больших нагрузках не разрушаются, а проявляют пластическую¹² (необратимую, неупругую) деформацию, т. е. могут коваться, тянуться или «волочиться», как принято говорить о технологическом процессе изготовления проволоки. А как ведут себя под нагрузкой жидкости? Известно как – текут, т. е. необратимо деформируются под действием даже незначительных нагрузок.

Так вот, полимеры уникальны тем, что в них в самых различных комбинациях сочетается способность и к упругой, и к пластической деформации, но в то же время проявляются совершенно особые, совершенно невозможные для других веществ свойства. Вот, например, уникальная способность некоторых полимеров легко растягиваться в несколько раз и быстро восстанавливать форму при снятии нагрузки, т. е. проявлять высокоэластичность.

«Так это же резина, подумаешь, какая невидаль!» – разочарованно воскликнет наш читатель и будет не прав. То есть, каучуки и резины усилиями поколений химиков (см. 4.3.1 и 4.3.2) действительно стали повседневно встречающимися материалами, но вот только привычка и скепсис иногда скрывают от нелюбопытных глаз явления, исключительные и даже поразительные. При таком подходе буквально все кажется скучным и тривиальным: компьютер, космические полеты, теория относительности и... способность эластомеров к высокоэластической деформации. А если немного подумать, то такая апатия объясняется вовсе не всеведением и не утомлением от обилия знаний, а наоборот, неосведомленностью, нелюбопытностью и отсутствием (пока) реального опыта творческой работы. Вот в начале XX в. ученые, которым никак не откажешь в творческом и добросовестном отношении к делу своей жизни, так и писали: «Свойства каучука в настоящее время не поддаются объяснению». Знаний тогда действительно было гораздо меньше, чем сейчас у нас, но специалисты это ясно понимали и не переставали думать, работать и искать. Открытия делают (и жить интересно умеют) именно любознательные люди, те, для кого нет ничего абсолютно понятного и неинтересного. Не теряйте способности удивляться!

Но мы отвлеклись. Чем еще необычны полимеры? В частности тем, что деформационные аномалии не ограничиваются возможностью «тянуть резину»; многие полимеры, представляя собой твердые и даже довольно прочные материалы, способны, тем не менее, при приложении достаточной нагрузки, удлиниться в несколько раз, не разрушаясь. Внешне это явление напоминает поведение ковких металлов, но имеет совершенно другую природу и приводит к совершенно другим последствиям. В частности, образец полимера становится при растяжении гораздо более прочным, а сама эта деформация (разве это не

¹² Пластичность многих металлов связана с возможностью «проскальзывания» слоев атомов относительно друг друга при достаточном механическом напряжении. Это свойство наиболее известно для ковких металлов, но не является их прерогативой и проявляется также многими кристаллическими неорганическими соединениями (даже такими, как гранит или алмаз и сапфир), но только при высокой температуре, под большим давлением и в течение длительного времени. Именно поэтому возможны многие геологические процессы.

удивительно?!)) оказывается обратимой, только для восстановления формы изделия его нужно подогреть или подержать в растворителе (см. 1.1 и 5.3).

А еще, большинство полимеров – отличные электро- и теплоизоляторы. Хотя есть и полимеры – проводники электричества – это т.н. полимерные «органические металлы» и полимеры, наполненные графитовым или металлическим порошком (впрочем, сам графит вполне можно рассматривать как полимер со своеобразной слоистой структурой). Существуют и полимеры-полупроводники – это полисопряженные системы типа карбина, полиинов, полинитрилов, поливинилена, полиаценафталина и др.

А еще, полимеры, большинство из которых, в отличие от кристаллов, изотропны, тем не менее, очень склонны к образованию пленок и волокон, т. е. материалов с резко выраженной анизотропией свойств (см. Полимерный словарь). Эта способность высокомолекулярных соединений используется также для изготовления гибких полупроницаемых мембран, с помощью которых разделяют смеси газообразных и жидких веществ, а также очищают воду.

А еще, многие полимеры легко узнать по гораздо меньшей плотности по сравнению с металлами (в 3–8 раз) и с керамикой (в 2–3 раза). Этот факт имеет огромное значение, особенно в тех областях техники, где каждый лишний грамм на счету: ракетная техника, авиация или, например, туризм и альпинизм. Но это не все. Сочетание пониженной плотности с выраженной способностью к анизотропии приводит к тому, что удельная прочность (т. е. отношение прочности к плотности) у некоторых полимеров, особенно у композитов (см. 7.9 и Полимерный словарь), больше, чем у самых лучших конструкционных материалов, включая легированные стали. Конструкторы хорошо знают, что значение этого факта невозможно переоценить. Здесь же уместно упомянуть такие важные свойства композитов, армированных волокнами, как гораздо большая, чем у металлов, усталостная прочность, высокая стойкость к образованию трещин, нечувствительность к надрезам.

Еще одна важная, хотя и не уникальная особенность полимеров – способность образовывать прочные адгезионные связи (см. Полимерный словарь) с поверхностями изделий из других материалов. На этом основано их применение в качестве клеев и связующих композитов. Но полимеры не были бы полимерами, если бы не проявляли и в этом отношении широчайшего, вплоть до противоположностей, разброса свойств. Если эпоксидные смолы, полихлоропрен и полиуретаны являются превосходными клеями, то полиолефины, фторсодержащие и многие кремнийсодержащие полимеры, наоборот, обладают выраженными антиадгезионными свойствами.

Некоторые высокомолекулярные соединения – полиимиды и полиарилаты, наполненные графитом или дисульфидом молибдена, а также политетрафторэтилен, полибутилентерефталат, полиоксиметилен, полиоксибензойная кислота, полиамиды – имеют аномально низкий коэффициент трения, и детали из них практически не требуют смазки. А некоторые полимерные материалы, наоборот, применяются в качестве связующих в материалах тормозных колодок, т. е. демонстрируют очень высокий коэффициент трения в сочетании с

термостойкостью и абразивной прочностью (асботекстолиты, некоторые наполненные аминопласты и фенопласты).

Немаловажная особенность механизмов, изготовленных из пластиковых деталей (текстолиты, полиоксиметилен, капролон, полипропилен), – практическая бесшумность или, по крайней мере, гораздо меньший уровень шума по сравнению с металлическими механизмами. Мелочь? Никоим образом! Шум – это реальный повреждающий фактор, отрицательно влияющий на наше здоровье. Те, кому приходилось работать или даже просто посещать ткацкие, типографские и кузнечные производства, согласятся с этим.

Большинство органических полимеров размягчается или даже разрушается при нагреве до 180–200 °С, но есть и такие, что выдерживают температуру до 400–500 °С, а некоторые проявляют еще большую термостойкость.

Как бы вы загерметизировали стыки труб, крышки емкостей и т. п.? Да, можно добиться отличных результатов, воспользовавшись замазками, смолой, композициями, содержащими жидкое стекло. Результаты отличные, но только при условии небольших колебаний температуры, а при более сильном нагреве или при глубоком охлаждении, или при скачках давления где-нибудь обязательно обнаружится люфт. Выход из этой ситуации давно известен и так привычен, что никто об этом и не задумывается до тех пор, пока под рукой есть резина. А если все же задуматься, то станет очевидно: без эластичных в широком температурном диапазоне полимерных прокладок техника просто не может существовать. Незаменимы эластомеры и в таких применениях, как шины, пневматические камеры, гибкие трубки, шланги, транспортные ленты, приводные ремни и т. п.

Выделяются высокомолекулярные соединения широчайшими возможностями формования из них изделий. Кроме литья, штамповки и механической обработки – способов, характерных для изготовления металлических деталей, полимерные материалы можно еще экструдировать, каландровать, формовать раздувом или с помощью вакуума, отливать пленки и мембраны из растворов, вытягивать волокна¹³ (см. гл. 11). Причем эти процессы идут быстро и, соответственно, имеют высокую производительность, протекают при относительно невысоких температурах, не требуют большого расхода энергии.

Не относится к достоинствам органических высокомолекулярных соединений, но характерна для них способность к горению, причем характер горения, вид пламени и остатка, выделяющийся запах часто позволяют произвести экспресс-идентификацию материала (см. гл. 6–7). Но в то же время есть такие полимеры, которые не горят даже в атмосфере, обогащенной кислородом¹⁴, а если их все же удастся обуглить, то остается большой коксовый остаток. Это свойство, в сочетании с низкими теплопроводностью и истираемостью, хоро-

¹³ Мало распространены, но все же существуют такие характерные для металлов способы формования полимеров, как ударное прессование (т. е. ковка), спекание или нанесение слоев в плазменной струе. Такие экзотические методы применяются для неплавких полимеров типа полиоксисбензойной кислоты или полифенилена.

¹⁴ Политетрафторэтилен не горит даже в атмосфере чистого кислорода.

шей адгезией и высокой теплотой разложения, обеспечивает защиту деталей ракетных двигателей от прожигания потоком раскаленных газов (см. абляция – Полимерный словарь).

Некоторые высокомолекулярные соединения обладают высокой химической активностью и используются для превращения в другие полимерные материалы – это целлюлоза, поливиниловый спирт, полидиены, полиакриламид, прекерамические полимеры (см. гл. 4, 6 и 9) и др. Ряд высокомолекулярных соединений быстро разрушаются в химически агрессивных средах (полиамиды, полиуретаны), а другие, наоборот, инертны и даже используются для футеровки или гуммирования (см. Полимерный словарь) химических реакторов. К последним относятся фенопласты, винипласт, гуттаперча, резина, эбонит и фторсодержащие полимеры (см. гл. 7).

Полимеры резко отличаются от веществ низкомолекулярных и по комплексу физико-химических свойств. Упомянем пока только об аномально больших значениях вязкости и осмотического давления растворов полимеров, о набухании полимеров, предшествующем собственно растворению, и об их способности к образованию студней.

Перечисленных особенностей и аномалий высокомолекулярных соединений было бы вполне достаточно для учебника, но вы, уважаемый читатель, держите в руках не учебник, а, скорее, книгу-порожек, книгу-стремянку, с помощью которой можно легче и не без интересных для себя открытий попасть в необычный мир полимеров, познакомиться с его закономерностями. Поэтому добавим еще несколько слов.

Чем еще высокомолекулярные соединения резко и явно отличаются от других веществ? Для них характерны совершенно необычные лабораторные и технологические методы работы, а с этим химик сталкивается в первую очередь. Пришлось сильно корректировать некоторые привычные представления и подходы, менять твердо установленные правила и сам химический способ мышления, слагавшиеся веками. Сколько труда и времени было потрачено, сколько приступов отчаяния и радостных находок пережили наши предшественники, пока не были нащупаны правильные приемы работы с этими веществами, более того, пока не был выработан особый полимерный менталитет!

Вот, например, одна из важнейших в химии задач – очистка вещества. Низкомолекулярные соединения чаще всего очищают перегонкой или перекристаллизацией, используя разницу в летучести и растворимости основного вещества и примесей. Как же идут эти процессы с высокомолекулярными соединениями? Да не получается ничего! Не кипят полимеры, потому что разлагаются раньше достижения температуры кипения, а их растворение протекает очень долго, не всегда до конца, и ему почему-то предшествует набухание. Растворы этих веществ имеют огромную вязкость, к тому же эта вязкость непостоянна и зависит как от природы компонентов, так и от предыстории системы полимер–растворитель, т. е. от того, как именно готовили, в каких условиях и как долго хранили раствор. Концентрирование растворов полимеров вызывает не выпадение осадка, а сначала студнеобразование, и в конечном

итоге формирование твердой (часто гибкой) пленки. Кристаллы, образование которых является признаком и условием успешной очистки низкомолекулярных веществ, хотя и могут быть получены из полимеров в специальных условиях, но по совершенству формы им далеко до классических. Таким образом, очистка полимеров методом перекристаллизации также неэффективна.

Теперь об идентификации веществ. Важнейший ее элемент – определение молекулярной массы. Химики привыкли это делать эбуллиоскопическим методом – по повышению температуры кипения раствора вещества по сравнению с чистым растворителем или методом осмометрии – по величине осмотического давления раствора (есть, конечно, и другие способы). Что же полимеры? Не «по зубам» они ни эбуллиоскопии, ни осмометрии, ни многим другим традиционным методам. Вернее, измерение-то провести можно, вот только результат получается неадекватный, а именно – заниженный¹⁵. Это, кстати, было одним из источников долго продержавшегося убеждения, что молекулярная масса вещества в принципе не может превышать 5000 у. е. (углеродных единиц¹⁶), см. 4.4.2. Причина этого явления – «расщепление» свойств макромолекулы и ее сегмента (см. *Приложение к главе I, Технический экскурс № 1*), вот традиционные методы и дают нам молекулярную массу этого кинетически независимого сегмента, которая обычно гораздо меньше реальной молекулярной массы¹⁷.

Еще необходимо сказать, что знания и навыки, относящиеся к миру низкомолекулярных веществ, очень мало помогут нам при синтезе соединений высокомолекулярных, так как в этом случае действуют совершенно своеобразные закономерности и применяются специфические технологические приемы.

Дальнейшее исследование полимеров давало новые и очень странные результаты. Выяснилось, что полимеры, сохраняя в целом характерные для данного класса веществ химические свойства, строго говоря, нельзя рассматривать как индивидуальные химические вещества, т. к. их макромолекулы имеют различную длину и массу. Более того, иногда все полимерное изделие представляет собой одну «сверхмолекулу» (случай «сшитых» полимеров), что с точки зрения классической химии является полным нонсенсом. Технологические процессы с участием высокомолекулярных веществ, как правило, идут медленней, а фазовые переходы выражены менее резко, чем в веществах низкомолекулярных. Часто трудно даже понять: растворим ли этот полимер в данном растворителе? как велика его растворимость? раствор ли это или студень? какова температура размягчения или хрупкости вещества? в каком

¹⁵ Методом эбуллиоскопии удается измерить величину молекулярной массы не более 10^4 у. е., методом осмометрии до $3 \cdot 10^4$ и с нарастающей ошибкой до 10^6 у. е. Для измерений молекулярной массы полимеров в настоящее время применяются методы: вискозиметрический (по вязкости растворов), светорассеяния, турбидиметрический (по мутности дисперсной системы, образующейся титрованием раствора полимера осадителем).

¹⁶ Одна углеродная единица равна $1/12$ части массы атома изотопа углерода-12, или $1,6605402 \cdot 10^{-27}$ кг.

¹⁷ В определении структуры макромолекул в настоящее время превалируют оптические методы.

диапазоне температур можно его эксплуатировать? и т. п. В условиях длительного отсутствия теории высокомолекулярных веществ эти проблемы крайне затрудняли работу химиков и технологов.

По этим и другим причинам потребовалось много времени, пока не удалось разработать оригинальные, базирующиеся на абсолютно других принципах методы синтеза, очистки, выделения и идентификации высокомолекулярных соединений, создать сложную специальную аппаратуру. Объективные трудности привели к сильному отставанию науки о полимерах от общего уровня развития органической и физической химии. Это отставание имело место в практической, а еще больше в теоретической областях, и именно поэтому один из основоположников науки о высокомолекулярных соединениях немецкий ученый Герман Штаудингер (см. 4.4.2) назвал эти вещества «обойденными молекулами».

Вот теперь, кажется, все или почти все.

«Ну и что же здесь интересного и какая от этого польза?» – спросит наш читатель-скептик и снова окажется не прав. Интерес, действительно, чувство субъективное, приходящее и преходящее, а вот польза от полимеров как раз объективная, постоянная и очень большая. Так, из-за способности сильно деформироваться, не разрушаясь, которую называют «вынужденной высокоэластичностью», полимерные изделия гораздо лучше противостоят удару, изгибу и другим нагрузкам, чем многие другие материалы. Запас допустимой деформации у полимеров существенно больше, чем у керамики и металлов, а это очень важно в реальных условиях эксплуатации.

«Ну да, ваш «политилен» где нажмешь, там и погнется или промнется, где подогреешь, там и расплавится или еще хуже – загорится. Резьба на пластиковых трубах часто срывается, водопроводные соединения текут. То ли дело металлы: твердые, прочные, и гнуть-жать-бить-крутить их можно, и в огне не горят. Или вот керамика: жаропрочна, тверда, прочна. Нет, ненадежное это дело – полимеры...». Это тоже высказался наш читатель-скептик, но уже не новичок, а человек с опытом практической работы. Жаль только, что не было при этой работе рядом с ним специалиста, который бы объяснил, где и как надо применять полимеры, да и как с ними обращаться (кстати, выполнение роли такого «консультанта» как раз и является одной из целей этой книги). Не будем критиковать металлы: роль их в технике огромна и неоспорима. Надо, правда, отметить, что среди свойств металлов есть и такие, как высокая плотность, нестойкость к коррозии¹⁸, электро- и теплопроводность, иногда хрупкость, всегда необходимость высоких энергетических затрат при производстве и переработке (плавка, закалка, механическая обработка).

Как говорят немцы: «Jedem das Seine»¹⁹, металлам и керамике – традиционные области применения, полимерам – области новые (или старые, но

¹⁸ Одна проблема водопроводной воды в нашей стране чего стоит, а ведь ее бы не было, если бы трубы были пластиковые.

¹⁹ Каждому – свое (пер. с нем.).

по-новому), главное – не надо путать «Божий дар с яичницей». Не лучший это конструкционный материал – полиэтилен²⁰, и нет смысла сравнивать его прочность с прочностью стали, потому что это разные «весовые категории». Из полиэтилена получится очень плохая гайка, но очень хорошие пакеты для хлеба; для металлов – все наоборот²¹. Если уж зашел разговор о деталях с резьбой, испытывающих значительные нагрузки, то лучше выбрать стеклонанополненный полиформальдегид, один из нейлонов, полиэтилентерефталат или полипропилен, тем более что последний оказался почти идеален для изготовления деталей водопровода.

Да, многие металлы гораздо более стойки к воздействию высоких температур, чем даже специальные термостойкие полимеры, но реактивной струей ракетного двигателя сталь все равно противостоять не может: режется металл, как масло ножом. Здесь нужна специальная полимерная абляционная защита. Нет никаких сомнений, что сталь – очень прочный материал. Но оказывается, что волокна кевлар на разрыв прочнее стали в 5 (!) раз (при равной массе), а специальные композиты (см. Полимерный словарь) еще прочнее.

Скоростная металлообработка повышает производительность труда, но твердосплавная или керамическая режущая пластинка закрепляется на державке с помощью виброустойчивого термостойкого полимерного клея.

Керамика прочна, термостойка, имеет хорошие электроизоляционные свойства, но плохо противостоит ударам и медленно отводит тепло, удельный вес ее тоже великоват, поэтому применение этих материалов в качестве подложек современных мощных микросхем не всегда возможно.

Как говорит русская пословица: «Ржа железо ест», а вот в капсуле из полип-ксилилена не то что железо, а даже металлический натрий может плавать в воде без каких либо изменений.

Алюминиевая расческа, конечно, прочна и долговечна, только так ли уж это важно, если через месяц (а у кого-то и через день) она, глядишь, и потерялась. А ведь металл надо было выделить из обогащенной руды электролизом, раскатать в лист, вырубить заготовку, вырезать зубцы: все это работа и затрата большого количества энергии. Расческу из поливинилхлорида можно штамповать десятками и сотнями тысяч: легко, быстро, красиво, дешево и не жалко, даже если потеряется.

А уж если мы коснемся таких материалов, как волокна, клеи, покрытия, герметики и компаунды, то неполимерные материалы сразу ступенькаются: не их это области.

Заканчивая этот панегирик полимерам, упомянем еще одну их особенность: возможность гибко и легко менять, варьировать, приспособливать свой-

²⁰ Кстати, применение в сантехнике полиэтиленовых деталей с резьбой было временным явлением, да и резьбу на пластиковых водопроводных соединениях сейчас встретить непросто, гораздо чаще применяется сварка.

²¹ Как-то даже странно говорить про металлические пакетики для хлеба, впрочем, рассказывают, что очень давно, еще до революции, кексы продавали именно в жестяных коробках, ведь в то время еще не было полимерной упаковки.

ства под конкретное применение. Способов для этого много: подбор химической структуры, синтез разнообразных по составу и структуре сополимеров, стереоизомеры, изменение молекулярно-массовых характеристик, введение в полимер различных добавок, использование композитов и смесей полимеров, специальные методы формования изделий и т. п.

Приведем в доказательство этого утверждения несколько примеров. Дороговат получается пластик для изготовления малоответственных деталей? Смешаем расплавленное связующее с порошкообразным мелом, каолином или даже просто с песком, обработав предварительно наполнитель веществом, увеличивающим его сродство с полимером, можно использовать и норпласты (см. 7.9).

Нужен очень прочный, но легкий и теплоизоляционный переносной контейнер для ценного прибора? Введем в ударопрочный АБС-пластик рубленое стекло или углеродное волокно, а при формовании немного вспеним материал во внутреннем слое изделия. Почти невесомый, но очень надежный чемоданчик, прекрасно защищающий содержимое от воздействия внешней среды и даже от сильных ударов!

Быстро изнашивается металл на деталях, испытывающих значительные сдвиговые нагрузки? Покроем трущиеся поверхности слоем эпоксидной или полиэфирной смолы, наполненной тончайшими базальтовыми или стеклянными чешуйками. Когда обнажится ближайшая чешуйка, процесс износа резко затормозится: ведь устойчивость стекла к истиранию очень высокая, а коэффициент трения – очень низкий. А что будет, когда чешуйка все же разрушится? Ничего страшного, ведь по толщине покрытия «ждут очереди» еще несколько десятков таких же чешуек, поэтому эта трущаяся пара изнашивается нескоро.

Нужна объемная пряжа? Смешаем полиакрилонитрил с небольшим количеством другого полимера или с тем же полимером, но с другой молекулярной массой²², или еще проще: используем фильеру с отверстиями в форме серпа. В результате получим волокно, самопроизвольно принимающее извитую форму.

Красивые и износостойкие шины можно сделать из полиуретана, а если материал должен быть еще и теплоизолирующим (подошвы кроссовок), то вспеним его, но только во внутреннем слое, чтобы не потерять прочности и устойчивости обуви к изгибам.

Нужен химически инертный эластомер? К вашим услугам силиконовые и фторсодержащие каучуки (см. 7.2 и 7.5). Потребовался термостойкий, но растворимый полимер? Пожалуйста: кардовые полиарилаты, полиимиды или спирополимеры (см. 8.2). Даже тонкую пленку с диаметрально противоположными свойствами на разных поверхностях сделать можно (см. 10.1),

²² У двух образцов одного полимера с различной молекулярной массой будут отличаться релаксационные свойства (см. 5.1), поэтому при охлаждении, выделении из раствора и других процессах напряжение в составляющих волокно макромолекулах будет меняться в разной степени.

даже «прыгающая замазка» существует (см. Приложение к главе 5, *Технический экскурс № 6*), существуют даже искусственные «полимерные мышцы» (см. там же, *Технический экскурс № 11*).

Высокомолекулярные соединения – бесконечно многоликие, гибкие и всепроникающие материалы, и это одна из причин того, что они смогли занять так много места в этом мире.

А теперь, если наш уважаемый читатель-скептик хоть немного сменил гнев на милость, пришло время рассмотреть проявления уникальных свойств высокомолекулярных тел немного подробнее²³.

1.2. Особенности поведения полимеров при приложении механической нагрузки

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, большинство низкомолекулярных твердых материалов проявляет при растяжении гуковскую (т. е. пропорциональную напряжению и обратимую) деформацию, величина которой редко превышает 1 %. Далее происходит хрупкое разрушение или пластическая (необратимая) деформация образца. Характерные примеры – хрупкий мрамор и ковкая медь.

Совершенно иначе ведут себя полимеры. Высокомолекулярные тела, находящиеся при данной температуре в стеклообразном или в частично-кристаллическом состоянии, сначала также растягиваются в степени, приблизительно пропорциональной напряжению. Но эту деформацию полимеров называют «псевдогуковской», т. к. при внешнем сходстве механизм ее сильно отличается на молекулярном уровне от гуковской деформации. В чем же разница? Атомы или молекулы в низкомолекулярных веществах с увеличением нагрузки удаляются друг от друга, преодолевая связывающие их ковалентные, ионные, координационные или межмолекулярные связи. Этот процесс сопровождается ростом внутренней энергии тела²⁴ и его охлаждением. Поскольку прочность связей при увеличении расстояния между молекулами резко падает, то такие тела допускают только очень небольшое удлинение.

В высокомолекулярных веществах удлинение химических связей играет гораздо меньшую роль, а часто до этого дело вообще не доходит, т. к. существует альтернатива: пространственная перестройка звеньев гибких макромолекул, допускающая значительное увеличение длины образца. Процесс этот начинается при достижении определенной величины напряжения, характерной для каждого материала и носящей название «предела вынужден-

²³ Далее дается описание механических свойств полимеров только в объеме, необходимом для общего понимания закономерностей их поведения под нагрузкой. Более глубоко и подробно эти вопросы освещены в гл. 5.

²⁴ Это происходит за счет роста потенциальной энергии, ведь растянутый образец способен совершить работу при восстановлении формы.

ной высокоэластичности»²⁵ (см. 5.3). В этот момент на образце скачкообразно образуется узкий участок-перетяжка, т. н. «шейка»²⁶, одновременно увеличиваются скорость и общая величина деформации. Процесс сопровождается повышением температуры полимера. Нечто внешне похожее происходит и с ковкими металлами, но в этом случае узкая перетяжка на образце быстро разрушается, т. к. именно в этом месте концентрируется механическое напряжение (меньше площадь сечения). Полимерные же тела в этих условиях не только не рвутся, но, наоборот, упрочняются в местах деформации²⁷, а дальнейшее растяжение происходит за счет других участков до тех пор, пока весь образец не превратится в «шейку». Суммарное удлинение при этом может достигать нескольких сотен процентов.

При дальнейшем увеличении напряжения наступает последний этап деформации, при котором длина образца снова растет мало и медленно, а сам характер деформации близок к гуковской, в том смысле, что удлинение реализуется теперь, в основном, за счет увеличения расстояния между элементами молекулярной и внутримолекулярной структуры материала. Внутренняя энергия растет, но пропорциональность напряжения и относительного удлинения соблюдается не всегда²⁸. При достижении предела прочности материала происходит разрушение образца, причем на поверхности разрыва можно наблюдать волокнистую, т. е. анизотропную структуру, которой не было в исходном материале и которая свидетельствует о глубоких изменениях, произошедших в структуре полимерного тела.

Теперь вопрос читателю: а что будет с «шейкой», образовавшейся на растянутом металлическом бруске, если образец подогреть, – может быть, восстановится его первоначальная форма?

Читатель немного удивится и скажет, что для восстановления формы металлического образца придется применить кузнечное оборудование или заново отлить деталь, а нагревом можно добиться разве что плавления материала. Все верно, но почему тогда (возвращаясь к необычному в обыденном) не вызывает удивления способность растянутого в 2–3 раза полимерного образца восстанавливать свою форму при подогреве до определенной температуры или при растворении в полимере некоторых низкомолекулярных веществ (раство-

²⁵ Эта деформация так и называется «вынужденная высокоэластическая» или квази-пластическая. Приставка «квази» указывает на мнимость, «ненастоящность» пластического характера деформации полимеров, являющейся на самом деле «скрытообратимой».

²⁶ В то же время существуют полимеры, прежде всего жесткоцепные (см. 5.3), которые при растяжении «шейку» не образуют.

²⁷ Полимерная «шейка» не разрушается, т. к. именно в области деформации происходит ориентация макромолекул в направлении нагрузки. Согласованное сопротивление таких макромолекул нагрузке более эффективно, чем сопротивление недеформированных участков образца полимера, хотя последние и имеют большую площадь поперечного сечения.

²⁸ В этих условиях возможно проскальзывание макромолекул относительно друг друга и частичное течение полимера. Нельзя также исключить механический разрыв макромолекул с последующей рекомбинацией осколков в другую структуру (механодеструкция).

рителей или пластификаторов)²⁹? Таким образом, не только высокоэластическая, но и вынужденная высокоэластическая деформация твердых полимеров является в принципе обратимой, поэтому она так и называется. Не касаясь пока природы этого явления (см. 5.3), предположим, что в высокомолекулярном теле при такой деформации не произошло необратимого смещения относительно друг друга неких базовых элементов его структуры³⁰, а в случае пластической деформации металла такое смещение имело место.

Итак, отметим два очень существенных обстоятельства, имеющих прямое отношение к практическому применению полимеров:

1. Большинство полимеров не подвергаются хрупкому разрушению на начальных этапах деформирования.

2. Очевидно, что материал, из которого состоит «шейка», менее деформируем и более прочен, чем исходный образец. Следовательно, путем вытяжки образца полимера в соответствующих условиях можно получить материал с повышенными прочностью и жесткостью. Это широко применяется при изготовлении анизотропных изделий – волокон, пленок и покрытий, играющих в технике огромную роль.

1.3. Высокоэластическое состояние полимеров

Явление высокоэластичности присуще только высокомолекулярным соединениям (к тому же далеко не всем). наших предков (но, увы, не современников) поражал не только сам факт возможности восстановления длины образца каучука, растянутого в 5–10 раз, но и легкость такой деформации. Чтобы растянуть стальную проволоку диаметром 1 мм всего на 1 %, надо приложить нагрузку около 1600 Н (около 160 кгс), а каучуковая нить растянется в той же степени при нагрузке всего 0,01 Н (т. е. около 0,001 кгс).

Не столь широко известными, но ничуть не менее удивительными свойствами каучуков являются выделение тепла при растяжении³¹ и его поглощение при сокращении длины образца³². Кроме того, уже давно известен «эффект Гуха–Джоуля», заключающийся в том, что при повышении температуры нагруженного образца каучука его длина уменьшается, т. е. полимер демонстрирует квазиотрицательный коэффициент термического расширения. Приставка «квази» здесь использована потому, что этот эффект никак не связан с термическим сжатием, на самом деле при нагреве растет модуль упругости

²⁹ В обоих описанных случаях возникают условия для увеличения подвижности сегментов макромолекул.

³⁰ Имеются в виду макромолекулы или, точнее сказать, центры их тяжести.

³¹ Убедиться в этом можно, коснувшись губами быстро растянутой резиновой полоски.

³² Сокращение образца эластомера надо проводить не резко, а постепенно, иначе макромолекулы не будут в полной мере успевать работать против внешней нагрузки и поглощения тепла не произойдет.

вещества и происходит соответствующее уменьшение величины его деформации³³. Это, впрочем, также совершенно уникальное явление, т. к. у всех других веществ (в том числе у полимеров, не находящихся в нагруженном высокоэластическом состоянии) модуль упругости при повышении температуры уменьшается³⁴.

Вышеперечисленные свойства эластомеров, прямо противоположные свойствам всех других веществ, получили название «термоэластических эффектов» и не находили никакого объяснения вплоть до создания теории высокоэластичности в начале 30-х гг. прошлого века (см. 5.4) Здесь отметим только, что эффекты эти прямо связаны с гибкостью цепных макромолекул (см. *Приложение к главе 1, Технические экскурсии № 1, 2*).

Высокоэластичность могут проявлять многие полимеры, но температурный диапазон этого состояния не всегда совпадает с температурой эксплуатации, да и скорость реализации такой деформации не всегда достаточна. Так, натуральный каучук может использоваться только в пределах примерно от 0 до 35–40 °С (при –35 °С он становится совсем хрупким, а вблизи 200 °С быстро разрушается). При промежуточных температурах каучук либо недостаточно морозостоек, либо медленно течет под нагрузкой. Только изобретение в 1839 г. Ч. Гудбиром вулканизации (см. 4.2.1) позволило существенно расширить температурный диапазон эксплуатации полидиеновых эластомеров.

1.4. Склонность полимеров к переходу в анизотропное состояние

Описанное в предыдущем разделе образование «шейки» при растяжении образцов твердых полимеров и значительное увеличение при этом их прочности и жесткости объясняются ориентацией длинных макромолекул вдоль направления деформации. Подобным же образом ориентируются, например, щепки в водном потоке³⁵, но макромолекулы не могут подобно щепкам хаотично расплыться после остановки течения: если уж они приняли определенное положение, то многочисленные межмолекулярные связи и огромная собственная вязкость вещества крайне затрудняют дезориентацию. Механические свойства полимерных тел, измеренные вдоль ориентированных макро-

³³ Именно поэтому эффект Гуха–Джоуля проявляется только на растянутых образцах эластомеров.

³⁴ Это естественно, т. к. при повышении температуры растет интенсивность теплового движения и расстояние между молекулами, следовательно, ослабляются межмолекулярные и химические связи.

³⁵ Движущей силой ориентации щепки является существование градиента скорости движения воды: чем ближе к середине потока, тем она больше. Длинномерный предмет испытывает воздействия разных по величине сил, что и заставляет его ориентироваться в потоке. Чем больше длина предмета, тем сильнее этот эффект, а ведь соотношение длина/толщина макромолекулы очень велико.

молекул и в поперечном направлении, различаются принципиально. Вдоль направления ориентации это очень прочный материал, т. к. в этом случае против нагрузки «работает» множество однонаправленных химических связей, а также межмолекулярные связи, которые препятствуют проскальзыванию макромолекул относительно соседей. В поперечном же направлении монолитность материала обеспечивается относительно слабыми локальными межмолекулярными связями³⁶. Высокомолекулярные соединения очень склонны к анизотропии и обязаны они этим опять же наличию длинных цепных макромолекул. Более того, в некоторых случаях макромолекулы могут ориентироваться даже без внешнего воздействия. Так, жесткие цепи ароматических полиамидов способны уже в растворе образовывать жидкие кристаллы, т. е. структуры, обладающие очень высокой степенью анизотропии³⁷.

Совершенно аналогично образуются полимерные пленки и покрытия, только анизотропия в этом случае не одно-, а двухмерная. Если пленка образуется на твердой подложке, то растягивающая сила возникает за счет усадки образца, который контрактирует (см. Полимерный словарь) при удалении из него растворителя. Ориентация становится возможной в том случае, если адгезия к подложке достаточно велика для создания противодействия усадке. В быстро отслоившейся пленке степень ориентации не может быть высокой, соответственно, прочность и гибкость такой пленки низкие. Ориентированные пленки чаще изготавливают экструзией или раздувом (см. гл. 11), именно так получают материал для всем известных полиэтиленовых пакетов. Иногда применяются операции дополнительного растяжения, в этом случае достигается более высокая степень одноосной или двухосной (во взаимоперпендикулярных направлениях) ориентации пленки.

Говорить о техническом значении склонности высокомолекулярных соединений к образованию анизотропных изделий, наверное, излишне. Упомянем только бесчисленное количество тканых и нетканых материалов, нити, веревки, шпагаты, канаты. Не менее широко применяются упаковочные и другие пленки, мембраны, а также краски, эмали, лаки и покрытия на их основе. Склонность к анизотропии очень часто, а вернее, при малейшей возможности проявляется во всех процессах, в которых участвуют полимеры.

³⁶ Суммарная прочность межмолекулярных связей макромолекулы превышает прочность химических связей основной цепи, что с очевидностью подтверждается неспособностью полимеров к кипению. Легкость разделения ориентированных макромолекул в направлении, перпендикулярном к направлению ориентации, объясняется тем, что при этом разрываются не сразу все межмолекулярные связи, а только те из них, которые оказались вблизи точки приложения нагрузки. Более того, и этот разрыв связей происходит не одновременно. Не так ли ведут себя и волокна в нити? Нить очень прочна на разрыв, но довольно легко разделяется на отдельные волоконца. Нить можно рассматривать как упрощенную модель ориентированного полимера, тем более что ее волокна сами состоят из ориентированных макромолекул.

³⁷ Поли-*p*-бензамид способен образовывать жидкие кристаллы уже при синтезе, причем реакционный раствор приобретает свойство оптической анизотропии.

1.5. Зависимость деформации от скорости приложения нагрузки

Выше неоднократно говорилось, что наличие длинных и гибких макромолекул является причиной аномальных свойств полимеров. Теперь нам предстоит получить общее представление о том, в чем заключается эта связь.

Кажется вполне естественным, что все изменения структуры, происходящие в твердом теле при приложении внешнего силового поля, происходят в течение очень маленького времени, неощутимого человеческими органами чувств. На самом деле это характерно в основном для низкомолекулярных тел, а в полимерах, состоящих из громоздких и гибких макромолекул, возникают факторы, замедляющие передвижение элементов структуры вещества. По этой причине степень деформации, соответствующая изменившемуся силовому полю, может отставать от изменений самого поля. Другими словами, переход из исходного равновесного состояния в новое равновесное состояние, соответствующее оказанному силовому воздействию, проходит в этих случаях с задержкой и через непрерывный ряд промежуточных неравновесных состояний. Структура полимерного тела все время пытается догнать внешнее воздействие, отставая от последнего тем больше, чем быстрее это воздействие и чем больше «тормозящие» факторы в самом теле. Подобные процессы называются релаксационными (от лат. *relaxatio* – ослабление, расслабление) и проявляются в многочисленных гистерезисных явлениях, очень характерных для полимеров (см. 5.1).

Замедленное развитие реакции высокомолекулярных тел на внешнее воздействие объясняется исключительно сложным характером движения различных элементов их структуры. Так как релаксационные процессы подчиняются экспоненциальным закономерностям, то очень удобно их описывать с помощью времени релаксации, определяемом как время, в течение которого тело в e^{38} раз приближается к новому состоянию равновесия. Различие между низко- и высокомолекулярными веществами в этом смысле состоит в том, что в первых время релаксации обычно очень мало (10^{-8} – 10^{-10} с), а в полимерах этот показатель может охватывать интервал от считанных секунд до нескольких месяцев и даже лет. В общем случае можно сказать, что чем выше скорость приложения нагрузки к образцу полимера (например, увеличение частоты циклической нагрузки шины при росте скорости движения автомобиля), тем в меньшей степени материал успевает отрелаксировать и тем выше его кажущаяся жесткость (меньше деформация за определенное время). Влияние температуры в этом смысле противоположно: чем выше температура, тем меньше время релаксации и/или больше деформация при данной скорости приложения

³⁸ Основание натуральных логарифмов, $e = 2,71828$.

нагрузки³⁹. Другими словами, рост температуры может в некоторых границах условий эксперимента компенсировать рост жесткости полимера при увеличении скорости деформации. Верно и обратное утверждение: увеличение жесткости образца при снижении температуры может быть компенсировано уменьшением скорости приложения нагрузки. Таким образом, реализуется принцип температурно-временной суперпозиции (а проще: изменение температуры и времени деформации способны в некоторых пределах «подменять» друг друга) (см. Приложение к гл. 5, Технический экскурс № 5). Один из примеров реализации этого принципа: относительно быстрый износ резиновых шин на морозе и гораздо более долговечная их работа в летних условиях.

Прямым (и часто негативным) следствием наличия у полимеров широкого набора времен релаксации является длительное сохранение в деформированном высокомолекулярном теле остаточных напряжений. Это может быть опасным при формовании деталей из высокомолекулярных полимеров (прежде всего, крупногабаритных изделий). Дело в том, что отклонение макромолекул от их равновесного состояния в этом случае особенно велико, что может проявиться в последующих нежелательных деформациях (искажениях формы) изделия, особенно если хранение и эксплуатация происходят при повышенной температуре.

1.6. Растворы и расплавы полимеров

Многие полимеры, как и низкомолекулярные тела, способны растворяться, а при нагреве размягчаться и переходить в жидкое состояние. Но и в этих привычных физико-химических процессах поведение высокомолекулярных соединений как всегда уникально. Уникальность состоит, прежде всего, в огромных вязкостях получаемых растворов и расплавов полимеров. Совершенно необычно проходит также сам процесс растворения: ему предшествует набухание полимера. Еще две особенности двухкомпонентных систем полимер–низкомолекулярное соединение: а) «сшитые» и некоторые другие полимеры способны поглощать большое количество растворителя, но при этом образуются не растворы, а студни; б) вязкие полимерные жидкости способны... к высокоэластической деформации, т. е. ведут себя подобно резине (см. 5.5.1 и 10.3).

Расскажем теперь немного подробнее об этих необычных свойствах полимерных жидкостей.

Основная причина аномально высокой вязкости таких жидкостей – очень сложный характер движения длинных и гибких макромолекул, образование

³⁹ Причина такого влияния температуры на релаксацию совершенно очевидна – это ускорение всех структурных перестроек за счет более быстрого преодоления энергетических барьеров этих процессов. При этом, в соответствии с уравнением Аррениуса (см. Приложение к главе 8, Техничко-исторический экскурс № 2, п. 5), увеличение скорости перехода к равновесному состоянию будет происходить именно по экспоненциальному закону.

петель, зацеплений, несогласованность движения кинетически независимых участков макромолекул и т. п.⁴⁰

Набухание полимеров также прямо связано со свойствами длинных и гибких макромолекул. Очевидно, что диффузия маленьких и подвижных молекул низкомолекулярного растворителя в полимер идет гораздо быстрее, чем диффузия огромных и «неуклюжих» макромолекул в растворитель. Поэтому раствор низкомолекулярного вещества в полимере образуется гораздо быстрее, чем раствор полимера в низкомолекулярном растворителе. Полимер, поглотивший растворитель, сильно увеличивается в объеме, его прочность уменьшается, а эластичность растет: происходит набухание. По мере увеличения объемной доли растворителя в набухающем высокомолекулярном теле подвижность элементов структуры последнего увеличивается и, наконец, концентрация макромолекул по объему системы выравнивается, т. е. полимер образует истинный раствор.

Что касается особой склонности сшитых полимеров к образованию студней, то ее можно рассматривать как процесс набухания, искусственно заторможенный пространственной (т. е. трехмерной) сеткой химических связей и по той же причине не способный завершиться полным растворением высокомолекулярного вещества. Студни высокомолекулярных соединений обладают рядом очень интересных свойств и играют особую роль в живой природе (см. 5.5.2).

Еще одной очень оригинальной особенностью растворов и расплавов высокомолекулярных веществ является высокоэластичность. Да, как это ни удивительно, полимерные жидкости способны демонстрировать реальную высокоэластичность, что проявляется, например, в известном эффекте Вейзенберга, эффекте «разбухания» струи расплава полимера, выходящей из отверстия фильеры, и других необычных явлениях (см. 5.5.1 и 10.3). Причина та же, что в случае высокоэластичности каучука – особое поведение длинных и гибких макромолекул при их деформировании, а способ реализации другой – рост гибкости макромолекул при введении в полимерное тело молекул низкомолекулярного вещества.

Перечисленные и кратко описанные выше свойства высокомолекулярных тел могут показаться неподготовленному читателю либо слишком «мудреными», либо не очень важными. Это естественно, т. к. факты пока мало связаны с конкретными примерами применения полимерных материалов. В последующих главах мы постараемся восполнить этот недостаток и дать возможность лучше осознать уникальность этих свойств и причины, по которым они приводят к востребованности полимеров современной техникой.

⁴⁰ Согласно современной точке зрения, необычные свойства полимерных жидкостей связаны с совершенно особым механизмом движения гибких макромолекул в «клетке» окружающих ее структур. Механизм этого движения, напоминающего движение червяка в узкой норе, рассматривается в теории «рептаций» (см. 5.5).

ПРИЛОЖЕНИЕ К ГЛАВЕ 1

Технический экскурс⁴¹ № 1

1. Многие аномальные свойства высокомолекулярных веществ вызваны тем, что иногда называют «расщеплением» свойств макромолекул. Имеется в виду тот факт, что наименьшей частицей, участвующей в физико-механических и физико-химических процессах, является не молекула, как в других веществах (очень уж велика она у полимеров), а ее участки – сегменты. Более того, размер сегментов непостоянен и зависит от химической структуры полимера, условий эксперимента и даже от скорости механического воздействия на полимерное тело. Особо отметим, что явление «расщепления» свойств макромолекул, лежащее в самой основе «полимерной специфики», возможно... только потому, что эти макромолекулы обладают некоторой гибкостью, и чем больше эта гибкость, тем большую степень независимости положения в пространстве приобретают сегменты макромолекул (см. 5.3).

2. Полимеры отличаются от своих ближайших низкомолекулярных аналогов и по химическим свойствам. Причем собственно свойства атомов и групп атомов, как правило, не изменяются кардинально, а эффект объясняется их связанностью в одной цепи и изменениями конформаций этой цепи, т.е. является еще одной стороной «полимерной специфики». Макромолекула может быть прямой и негибкой (т. н. *rodlike*, т. е. стержнеобразной, см. ниже), а может свертываться в рыхлый клубок, спираль или даже в глобулу (плотный шарик). Соответственно меняется доступность внешним воздействиям тех или иных участков цепи, включая химически активные группы. Добавим к этому, что изменение пространственного расположения звеньев цепи может занимать значительное время, а происходящие химические процессы способны сами влиять на эти изменения, что может как благоприятствовать, так и затруднять протекание реакций⁴². К тому же минимальной химически индивидуальной частицей в полимерах является не привычная нам отдельная молекула, а мономерное звено, испытывающее влияние соседей по цепи. Еще одной важной особенностью химических реакций высокомолекулярных соединений является их незавершенность, вызванная стерическими (пространственными) факторами.

⁴¹ Экскурс (лат. *Excursus* – выбегание) – отступление от главной темы изложения для освещения побочного или дополнительного вопроса.

⁴² См., например, «полиэлектrolитное набухание» – в 5.5.

Технический экскурс № 2

1. Явления, внешне очень похожие на высокоэластичность эластомеров, известны в технике давно. Наиболее типичные примеры – пружины и сильфоны из упругого материала (кстати, необязательно из металла, известны отличные долговечные пружины из полиметиленаоксида и полиамидов). Обратимая деформация пружины может достигать величины в несколько сотен процентов, но имеет совершенно другую природу. Такая деформация связана не с перестройкой элементов структуры вещества, а с увеличением расстояния между атомами металла, т. е. в принципе ничем не отличается от обычной упругой деформации растяжения и/или кручения. Большая величина деформации – результат суммирования множества малых деформаций по всей длине пружины. То, что деформация пружины может вызываться относительно небольшим усилием, результат действия на каждый деформируемый участок «рычага» из соседних участков, образующих виток спирали, а также небольшой величины диаметра проволоки, из которой пружина изготовлена.

2. Существует еще один оригинальный тип материалов, способных демонстрировать значительные обратимые деформации при небольших нагрузках. Это войлоки и вообще нетканые материалы (см. Полимерный словарь). Причина эластичности в данном случае заключается не в особых деформационных свойствах высокомолекулярных веществ (ведь существуют войлоки и из непolyмерных волокон), а в самой структуре материала. Дело в том, что в войлоках многие волокна своими участками опираются на соседние волокна (схематично показано на рисунке), при этом, как правило, изгиб имеет чисто упругий, «псевдогуковский» характер без вклада вынужденной высокоэластичности. Большие величина и скорость обратимой деформации войлока – результат суммирования множества маленьких упругих деформаций волокон. Таким образом, нетканый материал при деформировании (сжатии) работает аналогично пружине (при растяжении) и отличается от последней только конструкцией, взаимным расположением элементов, составляющих материал. В этом заключается причина устойчивости к ударам и многократным изгибам обыкновенных валенок. Еще более ярко это видно при использовании волокон извитой формы^{43, 44}.



Схематическое изображение характера деформации, испытываемой волокном в войлоках и других нетканых материалах

⁴³ В старину конский волос для набивки мебели специально вываривали, чтобы придать ему извитую форму, такая набивка никогда не слеживалась (см. 4.2.2).

⁴⁴ Для придания извитой формы волокнам из синтетических материалов используют оригинальные способы. Если формовать волокно из смеси двух полимеров или из смеси партий одного полимера, но с различной молекулярной массой, то волокна приобретут извитую форму. Связано это с различием в релаксационном поведении макромолекул различной длины (см. 5.1). Этого же эффекта можно добиться использованием отверстий фильеры специальной формы. Извитые волокна широко применяются для производства объемной пряжи.

3. Войлоки и вообще материалы, в которых реализуются вышеописанные механизмы деформации, обладают рядом очень интересных свойств: они, например, прекрасно демпфируют звуковую волну или динамический удар, в т. ч. удар ножа и даже пули. Именно из подобных материалов с применением натурального шелка или сверхвысокопрочных и сверхвысокомодульных синтетических волокон⁴⁵ изготавливают бронежилеты. В этом случае также работает не вынужденно-высокоэластическая⁴⁶, а упругая деформация множества расположенных определенным образом нитей, что и позволяет эффективно и, что очень важно, быстро рассеивать кинетическую энергию удара.

4. В настоящее время технология производства нетканых материалов достигла больших успехов и изделия из них широко применяются в медицине (влагопоглощающие прокладки и салфетки, подгузники, одноразовая медицинская одежда и многое др.), а также в технике (различные протирочные и фильтрующие материалы). Для этих целей используются полипропилен, вискоза, полиэфир (PET), целлюлоза, полиэтилен, а сами материалы и технологии их изготовления носят названия: «Спанлейс», «Спанбонд», «СМС», «Айрлейд» и «Мельтблаун» и др.

Спанлейс (Spunlace) – нетканый материал и технология его производства («гидропереплетение»), в котором взаимозацепление волокон в первоначально получаемом войлоке достигается за счет воздействия быстро движущихся струй воды. Наиболее известный материал этой группы носит фирменное название «Сонтара» («Sontara», Du Pont, США) и представляет собой смесь полиэтиленовых и целлюлозных волокон.

Спанбонд (Spunbond) – это нетканый материал, который получают экструдированием и аэродинамическим растяжением полипропиленовых волокон (иногда применяются полиэфиры или полиамиды). Далее холст формируется укладкой волокон на конвейерную ленту, а конечный материал получают или методом точечной термофиксации, или термофиксацией на каландре, или иглопрокалыванием, или химической пропиткой.

Айрлейд (Airlaid) – это нетканый материал, изготовленный из смеси волокон, имеющих сильно различающиеся температуры размягчения (обычно первые – из полиэтилена, а вторые – или из полипропилена, или из PET, или из целлюлозы). Полотно из смеси этих волокон продувают горячим воздухом, в результате чего легкоплавкие волокна скрепляют (сплавляют) волокна тугоплавкие.

Мельтблаун (Meltblown) – дешевый нетканый материал, получаемый аэродинамическим раздувом расплава полимера непосредственно на конвейерную ленту (иногда с последующим каландрованием). Другими словами, это тот же спанбонд, но с меньшей степенью вытяжки волокон и без термофиксации.

СМС (Spunbond-Meltblown-Spunbond) – это композиционный нетканый трехслойный материал, т.е. «сэндвич». Внутренний слой получен методом «мелтбло-

⁴⁵ Типичный, но не единственный пример – волокна кевлар фирмы «Дюпон» (см. также Приложение к главе 7, *Технико-исторический экскурс № 3*). Впрочем, встретить этот замечательный материал можно не только в бронежилетах и касках, но и в обычных джинсах, швы в которых иногда упрочняют кевларовой ниткой (см. лейбл With Kevlar®).

⁴⁶ Развитие вынужденной высокоэластической деформации требует некоторого времени, необходимого для перемещения сегментов макромолекул. Таким образом, этот вид деформации не может реализоваться при очень быстром приложении нагрузки и вряд ли может играть значительную роль в функционировании таких изделий, как бронежилеты.

ун», а наружные слои – методом «спанбонд». Это более сложная технология, но с ее помощью получают материал с большой влагоемкостью и очень хорошими барьерными (по отношению к микроорганизмам) свойствами. По этим причинам нетканые материалы типа СМС применяются для изготовления респираторов и защитных масок.

5. Читатели, знакомые с неорганической химией, возможно, вспомнят, что высокоэластические свойства проявляет также «пластическая сера», получаемая при резком охлаждении расплава серы водой.. Как же так, значит, способность к огромным обратимым деформациям имеют не только полимеры? Нет, из этой закономерности исключений нет, просто циклические 8-членные молекулы серы при нагреве раскрываются и образуют (только временно и только в определенном диапазоне температур) длинные и гибкие полимерные цепи⁴⁷.

⁴⁷ В расплаве серы имеет место полимеризационно-деполимеризационное равновесие: циклы \leftrightarrow полимерные цепи. Аналогичное равновесие, но при других температурах, характерно и для ближайшего аналога серы – селена. А в теллуре, вследствие высокой температуры плавления и преобладания деполимеризационных процессов, некоторое количество полимерной фазы можно найти только в твердом состоянии. При дальнейшем подъеме температуры полимерные цепи распадаются, поэтому S, Se и Te образуют двухатомные молекулы.

Глава 2

КОМУ, КОГДА И ЗАЧЕМ ПОТРЕБОВАЛИСЬ ПОЛИМЕРЫ

Три кита, на которых держится и будет держаться химия и технология высокомолекулярных соединений, – это производство мономеров, поиски новых реакций получения полимеров и превращение полимеров в готовые изделия.

*Герман Ф. Марк (1895–1992),
американский химик*

На вопрос, заданный в названии главы, можно было бы ответить и так: органические¹ высокомолекулярные вещества «потребовались», прежде всего, самой природе. И потребовались они для цели очень важной – для того, чтобы, ни много ни мало, создать жизнь. Не будем касаться гипотез о том, как именно образовались первые полипептиды, это далеко выходит за рамки книги. Вряд ли мы когда-нибудь узнаем и то, когда и как первые простейшие белки отгородились от внешней среды мембраной, но мы знаем, что: а) мембрана выполняла важнейшую защитную роль, а следовательно, была достаточно прочной, гибкой и эластичной; б) мембрана была полупроницаемой (это делало возможным проникновение воды внутрь клетки²) и в) мембрана (внимание!) была полимерной, потому что только полимеры способны образовать пленку с подобным комплексом свойств.

Где встречаются высокомолекулярные вещества в природе? Да где только они не встречаются! Посмотрите на что-то, обычно не привлекающее внимание, и вы сразу это обнаружите. Не верите? Вот обычная травинка – толокнянка или овсюг. Длинный стебель с колоском наверху, только вот соотношение высоты к диаметру у этого скромнейшего растения достигает величины

¹ Неорганические полимеры «потребовались» природе гораздо раньше, ведь именно из них состоит земная кора (см. гл. 9).

² Полупроницаемыми свойствами обладают клеточные мембраны всех без исключения живых организмов, и все они способны легко пропускать молекулы воды и задерживать более крупные молекулы. Именно разница концентрации растворенных веществ внутри и снаружи клетки является причиной возникновения осмотического давления и делает возможным всасывание воды в клетку. Природа этого процесса чисто энтропийная (см. гл. 5.4).

нескольких сотен, что гораздо больше, чем у высочайших сооружений, созданных человеком³. При чем здесь полимеры? А при том, что стебель этих травинок представляет собой композиционный полимерный материал (см. Полимерный словарь, а также п. 7.10), включающий высокопрочные ориентированные целлюлозные волокна, скрепленные в единое целое матрицей полимеров нелинейного строения (связующим). Волокна обеспечивают гибкость травинки и несут основную механическую нагрузку, чему очень помогает матрица, заставляющая волокна работать согласованно. А как бы иначе выстояла травинка на ветру?

Еще нужны примеры? Сколько угодно: обычная паутина и натуральный шелк, панцирь черепахи и омара, перья птиц и кожа змеи, шерсть медведя и чешуя рыбы, не говоря уже об органах и тканях человека. Мы привели примеры только из живой природы, потому что все это результаты многомиллионнолетней эволюции, выбравшей оптимальнейшие материалы, которые (вот сюрприз!) оказались именно полимерными. Случайность? Конечно же нет. Эти материалы наилучшим образом сочетают в себе прочность и гибкость, низкий удельный вес и эластичность, гидрофильность и водонепроницаемость, а также возможность гибко изменять, комбинировать эти свойства в соответствии с меняющимися условиями внешнего мира. Можно даже сказать (наверное, это вас удивит), что для живой природы «полимерное» состояние вещества не только обычно, но и типично, да и к неживой природе это относится в полной мере. Действительно, полимерное строение имеют $(\text{SO}_3)_n$, $(\text{HF})_n$, $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{SiO}_2)_n$, красный и черный фосфор, графит и алмаз, ионные и металлические кристаллы.

Человек и его предки применяли природные полимеры в течение многих тысяч лет: это древесина, кожа, шерсть, кость, рог и панцирь, позже шелк, некоторые смолы растительного происхождения, битумы⁴, затем каучук и гуттаперча, не говоря уже о полимерах неорганических. Высокомолекулярные вещества всегда были неотъемлемой частью материального базиса цивилизации.

Пролетали века, развитие техники медленно, но все же шло вперед, и к началу–середине XIX в. природных органических полимеров стало явно не хватать. Больше было нужно волокон для изготовления одежды и для технических целей, не хватало материалов со свойствами кожи, панциря черепахи, слоновой кости, необходимо стало кардинально улучшить свойства каучука и т. п. Постепенно среди специалистов стала формироваться мысль о необходимости искусственного изготовления новых материалов. Требования к этим

³ Высота травинки часто превышает 60 см, а диаметр обычно не больше 1,5–2 мм. Высота небоскреба Empire State Building в Нью-Йорке – 381 м, а толщина здания в основании – не меньше 50 м. Соответствующие размеры Останкинской телебашни – 541 м и 60 м (у основания), 18 м (на высоте 67 м). Легко подсчитать, что соотношение высота/диаметр у травинки в десятки раз превышает этот показатель у высотных инженерных сооружений.

⁴ Битумы, согласно книге Бытие Ветхого Завета, применялись еще при строительстве Вавилонской башни, издавна они использовались и для шпательки судов.

гипотетическим веществам также сложились далеко не сразу. Постепенно (современным языком – методом проб и ошибок) было осознано, что искусственные материалы должны быть термопластами или реактопластами. Это означает, что изделие можно сформовать, используя расплав или раствор полимера, а затем добиться отверждения охлаждением или удалением растворителя, или посредством химических превращений. А еще желательно, чтобы изделие было нетоксично, красиво, допускало дальнейшую механическую обработку. Важны также обеспеченность сырьем и, конечно, себестоимость. От эластомеров требовались еще способность к очень большим обратимым деформациям в сочетании с долговечностью, прочностью, морозо- и теплоустойчивостью, отсутствием липкости и запаха.

Первыми и принципиально важными шагами в истории развития химии полимеров стали получение нитрокрахмала (1832 г.) и нитроцеллюлозы (1838 г.). Хотя эти вещества еще не были пластмассами, но они уже были настоящими искусственными полимерами, т. е. материалами, полученными в результате химического преобразования природных полимеров (см. 4.2). Первыми полноправными искусственными полимерными материалами-реактопластами стали резина и эбонит (открытие вулканизации натурального каучука произошло в 1839 г.). Изобретение резины играло и играет совершенно особую роль в развитии автомобильной, электротехнической и других видов промышленности. Первыми термопластичными искусственными пластмассами стали паркезин и целлулоид (1856 и 1860-е годы соответственно). Теперь рынок был обеспечен множеством дешевых бытовых и технических изделий: гребенки, рамки дагеротипов, портсигары, воротнички, манжеты, зубные протезы и т. п. Появление целлулоидной пленки дало возможность сделать первые шаги нарождающемуся кинематографу, способствовало развитию фотографии.

Развитие техники шло ускоряющимися темпами, и вот новый вызов времени: необходимо резко увеличить и удешевить производство тканей и пленочных материалов. Адекватный «полимерный» ответ – получение нитроцеллюлозного волокна (1883 г.), а затем изобретение способа перевода в раствор самой целлюлозы и формования из этого раствора волокна вискозного (1890 г., 1892–1893 гг.). Первой искусственной пленкой стал всем известный целлофан, представляющий собой ту же восстановленную целлюлозу, но с пластификатором (1913 г.), позднее нашли свое применение ацетил- и другие производные этого природного полимера.

Начало XX в. Быстро растет электротехническая промышленность, требовалось множество электроизоляционных изделий сложной формы: розетки, вилки, соединительные колодки, корпуса приборов и устройств. Натуральных и искусственных материалов (панцирь, слоновая кость, гуттаперча, резина, эбонит, целлулоид) уже катастрофически не хватает, не всегда устраивают и их свойства. Нужно нестандартное решение, некий новый дешевый легкоформирующийся, электроизоляционный, прочный материал из дешевого и доступного сырья. И такое изобретение было сделано Лео Бакеландом в 1909 г. Конденсацией фенола и формальдегида был получен первый промышленный

полностью синтетический полимер – бакелит (в России – карболит, фенопласт).

Когда электронной, радио- и автомобильной промышленности потребовался новый конструкционный материал, обладающий высокой ударной прочностью, хорошими диэлектрическими свойствами и привлекательным внешним видом, выход снова был найден с помощью полимеров – был разработан целый ряд термопластов на основе ацетата, нитрата и других эфиров целлюлозы под общим названием этролы (аббревиатура – электричество-телевидение-радио).

Создание теории высокомолекулярных соединений Г. Штаудингером (1922 г.), разработка теории поликонденсации У.Х. Карозерсом (1930-е гг.) и П.Д. Флори (1940–50-е гг.) дали теоретическую базу для развития полимерной химии в периоды до и после Второй мировой войны. Это время связано с синтезом и началом производства целого семейства новых синтетических полимеров: поливинилхлорид, полиэтилен высокого давления, полистирол, алифатические полиамиды (найлон), полистирол, полиметилметакрилат (оргстекло) и другие полиакрилаты, полисилоксаны, эпоксидные смолы, полиуретаны, меламиноформальдегидные смолы, а также синтетические каучуки (Buna-S, Buna-N, неопрен, тиоколы, натрий-бутадиеновый каучук и др.). Новые материалы считались тогда государственной тайной и были доступны только в странах-разработчиках. Таковыми в то время являлись: Великобритания, США, СССР и Германия. Только после окончания войны новые материалы, попав в США, стали производиться в больших масштабах и получили широкое распространение. Каждый из этих полимеров был востребован новыми отраслями промышленности, способствовал их развитию и дал возможность для возникновения новых направлений их применения.

Полистирол и поливинилхлорид – прекрасные диэлектрики и конструкционные пластики (широчайшая область применения). Натрий-бутадиеновый каучук, неопрен (в СССР полихлоропрен), полисилоксаны, тиоколы – синтетические каучуки с уникальными свойствами. Полиакрилаты – органическое стекло, компаунды, пластики и волокна. Найлоны – высокопрочные волокна для одежды и технических изделий. Полиуретаны – полимерные материалы с широкой областью применения, от каучуков до пенопластов и конструкционных пластиков. Полиэтилен высокого давления – высокочастотный диэлектрик, гидроизолирующий материал, упаковка. Полипропилен – конструкционный пластик, упаковка. Эпоксидные смолы – клеи и компаунды. Меламиноформальдегидные смолы – водостойкие реактопласты (посуда, отделочные и декоративные слоистые пластики). Появились и принципиально новые полимерные материалы, такие как иониты – сшитые полимеры, имеющие в составе макромолекул группы, способные к обмену ионами с окружающей средой. Иониты, в частности, прекрасно зарекомендовали себя в процессах обессоливания морской воды.

Новый, невиданный как по масштабу, так и по научному уровню, рывок в развитии полимерной химии произошел в 60–80-е гг. XX в. и был инициирован быстро растущими потребностями таких отраслей, как радиотехника,

микроэлектроника, электротехника, самолето- и ракетостроение, оборонная промышленность. Специфической особенностью этого этапа была опора на уже существующую к тому времени глубоко проработанную научную и технологическую базу. Пришло время новых полимеров, обладающих ранее не востребованными свойствами – высокопрочные и высокомодульные волокна, теплостойкие и ударопрочные пластики, термо- и износостойкие эластомеры и композиты (водорастворимые полимеры (см. гл. 6, 7)).

Бурное развитие военной и космической отраслей вызвало к жизни совершенно новый класс полимеров, обладающих выдающейся термостойкостью и рядом других уникальных свойств, – это полигетероарилены, а именно полиимиды, полиоксадиазолы, полибензимидазолы, полихиноксалины, пирроны и др. Появились многочисленные композиционные материалы, новые полупроницаемые мембраны, ионообменные смолы и множество других новых полезных материалов.

Во всех перечисленных случаях разработка и применение полимеров стали результатом многолетних совместных усилий специалистов «заинтересованных» отраслей техники и химиков-полимерщиков. Полимер получал «путевку» в производство после многочисленных и всесторонних испытаний, самых жестких проверок в воображимых и невообразимых сочетаниях условий эксплуатации при обязательном участии целого ряда материалов-конкурентов. Логика развития современной техники такова, что за последние 30–40 лет веществ природного происхождения среди этих конкурентов уже нет. Создание новых материалов со сложным комплексом свойств давно уже происходит не в результате случайного поиска, а требует глубокого теоретического подхода, когда на основе накопленных знаний и опыта эти свойства заранее «проектируются» в химической структуре будущего полимера, а затем реализуются методами органического синтеза.

В настоящее время полимерная химия находится в периоде разработки материалов с заранее заданными свойствами и вплотную подошла к созданию наноматериалов, что обещает новый невиданный скачок как в улучшении эксплуатационных свойств высокомолекулярных соединений, так и в открытии совершенно новых возможностей их применения.

И все же, несмотря на все достижения химии и физики полимеров, в области создания полимеров с заданными свойствами остается элемент непредсказуемости. Объясним этот факт методом сравнения. Допустим, что некая компания разрабатывает новый автомобиль. Результат будет более или менее успешным (или мерседес, или запорожец), но легко предсказать, что это будет именно средство для передвижения. А вот вновь синтезированный полимер зачастую находит совершенно неожиданные области применения. Разве кто-нибудь мог предсказать, что у некоторых полиорганосилоксанов будут свойства «прыгающей замазки» (см. Приложение к главе 5, Технический экскурс № 6) или что ничтожные добавки полиакриламида резко снижают вязкость жидкостей (см. 7.4), или что термообработанный полиакрилонитрил превращается в «Черный орлон» (см. 7.4 и Приложение к главе 8, Технический экс-

курс № 1, пп. 3, 4)? Поэтому область синтеза и применения новых полимеров остается своеобразным фронтиром⁵ – передним краем науки и техники, а на фронтире жить хотя и рискованно, но зато всегда есть место неожиданностям и приключениям...

⁵ Фронтир (от англ. Frontier) – граница, линия раздела. В американской истории непостоянная западная граница территории. Для жизни времен освоения фронта были характерны беззаконие, авантюризм, надежда на быстрое обогащение, стычки с индейцами. Фронтир сыграл важную роль в формировании национального характера, привив американцам такие качества, как индивидуализм, свободолюбие, оптимизм, веру в собственные силы. Нравы фронта замечательно описал М. Твен в романе «Налегке» («*Roughing it*»).

КАКИЕ БЫВАЮТ ПОЛИМЕРЫ

Полимеры очень разнообразны в отношении состава, строения и свойств. Не менее богата и их история, поэтому неудивительно, что подходов к классификации высокомолекулярных соединений тоже много.

1. Полимеры подразделяют на природные, искусственные и синтетические. Довольно часто природные полимеры, обладающие биологической активностью (в основном, это белки, нуклеиновые кислоты и полисахариды), выделяют в группу биополимеров. Искусственные полимеры получают из природных полимеров с помощью химических преобразований, не затронувших или мало затронувших основную цепь макромолекул. Так, природный полимер – целлюлоза, а искусственные – вискоза, нитро- и этилцеллюлоза. Природный полимер – натуральный каучук, искусственные полимеры (полимерные материалы) – резина и эбонит. Синтетические полимеры, как очевидно из самого названия, – это высокомолекулярные вещества, полученные синтезом из веществ низкомолекулярных, последние называют мономерами. Синтетических полимеров очень много, гораздо больше, чем природных и искусственных, назовем только несколько их классов, каждый из которых состоит из большого числа полимеров конкретной химической структуры: полиолефины, полиэфиры, полиуретаны, полиацетали, полиамиды, полиэпоксиды, фтор- и хлорсодержащие полимеры, полигетероарилены, полисульфоны, фено- и аминопласты и пр.

2. По методам переработки полимеры делят на две большие группы: термо- и реактопласты. Разница вполне очевидная: термопласты способны размягчаться (плавиться) при нагреве и могут быть в этом состоянии сформованы в изделия. К термопластам относятся, например, всем известные полиэтилен и поливинилхлорид (он же ПВХ или, в просторечии, – винил). Но термопластами являются и некоторые низкомолекулярные вещества: воски, битум, стекло, металлы¹. Основные методы формования полимерных термопластов: экструзи-

¹ Среди специалистов превалирует мнение, что многие неорганические соединения тоже следует считать полимерами (например, алмаз, бор, кремний, бетон, многие минералы – см. гл. 9). С другой стороны, чтобы избежать «размывания» смысла термина «полимер», было бы логичным относить к полимерам только те неорганические вещества, в которых проявляется анизотропия структуры и свойств, например графит, асбест, слюда и др.

зия, литье под давлением, каландрование, раздув, вакуум-формование, штамповка, пултрузия (см. гл. 11).

Реактопласты, в отличие от термопластов, превращаются в высокомолекулярное вещество непосредственно при формовании изделия, т. е. обычно представляют собой вещества низкомолекулярные (мономеры или олигомеры, см. 4.4), но иногда это тоже полимеры, как, например, непредельные полиэфиры или каучук. Реактопластические свойства также не являются прерогативой полимеров. Аналогичным образом ведут себя глина при обжиге, бетон и др. К типичным полимерным реактопластам относятся: эпоксидные смолы, фено- и аминопласты. Полученное отверждением реактопласта изделие можно назвать одной супермакромолекулой², образованной пространственной системой химических связей. Основные методы формования реактопластов: прессование, литье под давлением.

3. Полимеры часто подразделяют на органические, элементоорганические и неорганические. Очевидно, что каркас основной цепи органических полимеров состоит из атомов углерода; элементоорганические наряду с углеродом содержат в основной цепи еще т. н. гетероатомы (азот, кислород, кремний и некоторые др.), а неорганические полимеры атомов углерода (по крайней мере, в основной цепи) не содержат.

4. Полимеры (точнее – полимерные материалы) классифицируют по области применения: конструкционные материалы (пластики); эластомеры; волокна и нити; пленки, покрытия; краски, лаки, клеи и компаунды (см. 3.2).

5. Синтетические полимеры классифицируют по методу получения: полимеризационные и поликонденсационные. Эти методы имеют ряд специфических особенностей и закономерностей, а полученные по ним высокомолекулярные соединения характеризуются некоторыми специфическими свойствами. Так, химические связи в основной цепи полимеризационных полимеров обычно малополярны (т. е. электрический заряд в них распределен равномерно), сами они растворяются в неполярных растворителях, имеют высокую молекулярную массу, устойчивы к гидролизу (распаду под действием воды), есть и другие отличия. Поликонденсационные полимеры по своим свойствам до некоторой степени противоположны полимерам из первой группы.

6. Полимеры отличают по составу основной цепи макромолекулы. Бывают полимеры гомоцепные, т. е. основная цепь состоит из атомов одного элемента (почти всегда этот элемент – углерод, и полимер тогда называется карбоцепным), и гетероцепные – цепь состоит из атомов разных элементов (кроме угле-

² Согласно существующей терминологии, изделие из полимера-реактопласта действительно представляет собой одну очень большую молекулу. В данном случае происходит «вырождение», потеря смысла самого термина «молекула», т. к. удовлетворяя терминологии формально, оно уже противоречит сути вещей. Очевидно ведь, что шина Белазы не является «наименьшей частицей вещества, определяющей его свойства и способной к самостоятельному существованию» (классическое определение молекулы). Это одно из проявлений «расщепления» свойств макромолекулы как целого и ее участков (см. гл. 1 и 5).

рода это могут быть: кислород, азот, сера, кремний и, гораздо реже, фосфор, бор, атомы металлов).

7. Полимеры классифицируют по геометрическому строению основной цепи макромолекулы. Есть полимеры с линейными, лестничными, паркетными, разветвленными (в т. ч. гребне- и звездообразными) и трехмерными (пространственными или «сшитыми») макромолекулами. Есть и другие разновидности пространственного строения макромолекул (рис. 3.1).

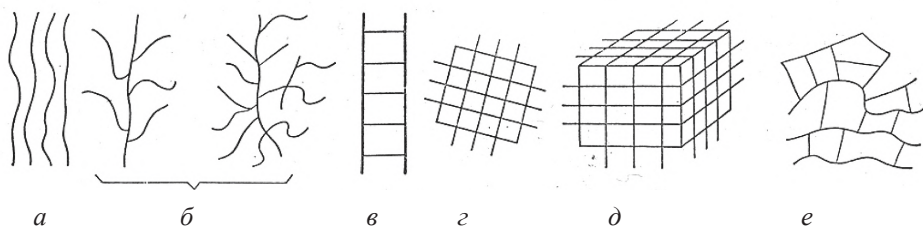


Рис. 3.1. Основные типы пространственного строения макромолекул:
 а – линейные; б – разветвленные; в – лестничные; г – паркетные; д, е – трехмерные
 (из книги А. А. Стрепихеева, В. А. Деревицкой и Г. Л. Слонимского
 «Основы химии высокомолекулярных соединений». М.: Химия, 1967)

8. Основная цепь может состоять как из одинаковых мономерных звеньев (гомополимеры), так и из звеньев различного строения (сополимеры). При этом сополимеры тоже бывают разные: статистические – с хаотическим расположением разнородных звеньев, и блок-сополимеры, в которых эти звенья не смешаны, а группируются в однородные по химическому составу участки цепи – блоки. Более того, сополимеры также могут быть привитыми, когда в разветвленной макромолекуле основная цепь состоит из звеньев одного вида, а боковые ответвления – из звеньев другого вида. Возможны и некоторые другие проявления разнообразия расположения мономерных звеньев, например, несимметричные звенья способны выстраиваться «в очередь» (это называется «голова к хвосту»), а могут и разворачиваться навстречу друг другу («голова к голове»).

9. Иногда выделяют группы высокомолекулярных соединений по содержанию в них определенных химических элементов: кислород-, азот-, фосфор-, мышьяк-, серосодержащие полимеры и т. д.

10. Существует классификация, основанная на химической природе содержащихся в полимере групп: полимерные ацетали, уретаны, амины, кислоты и их производные, спирты и т. п.

11. Специалисты различных отраслей предпочитают классифицировать высокомолекулярные соединения, не вникая в тонкости их строения и свойств, а просто по назначению. Так появились полимеры электро- и радиотехнические, для игрушек, для контакта с пищевыми продуктами, тропикостойкие, для виноделия, медицинские, радиационно стойкие, для металлизации и пр.

Можно отметить еще несколько подходов к разделению полимеров, но сказанного вполне достаточно, чтобы понять, какого невероятного разно-

образия свойств высокомолекулярных веществ можно достичь на основе таких широких возможностей варьирования состава и строения их макромолекул. Непростое положение с классификацией полимеров еще больше усложняется широким распространением торговых названий, с которыми, собственно, и сталкивается потребитель. Положение в этой области просто отчаянное! Одному и тому же полимеру соответствует множество звонких, но маловразумительных для «нехимика» названий. Например, полимер с однозначным названием полиэтилентерефталат (или, как пишут на бутылках и контейнерах – PET) в СССР называли лавсан, в Германии – терилен, в США – милар. Есть и такие названия этого материала, как *dacron*, *fortrel*, *fibre V* или просто *polyester* (т. е. полиэфир). Не меньшей фантазией обладают производители других полимеров и полимерных материалов. В результате на рынке присутствуют десятки тысяч непонятных названий, что, конечно, очень осложняет выбор необходимого материала (см. *Приложение к главе 3, Технический экскурс № 1*).

Целесообразно ознакомиться с несколькими основными понятиями и терминами, которые очень помогут при первоначальном знакомстве с миром полимеров (см. также *Полимерный словарь*). Определения самих высокомолекулярных соединений даны в гл. 1.

Молекулярная масса полимеров имеет тот же смысл, что и для веществ низкомолекулярных, а отличие заключается в том, что полимеры (почти всегда) состоят из макромолекул различной длины³. С точки зрения классической химии, полимеры представляют собой смеси индивидуальных веществ одинакового строения, но отличающихся размером молекул. «Полимерная специфика», однако, заключается еще и в том, что физические свойства полимергомологов (см. *Полимерный словарь*) зависят от их молекулярной массы в гораздо меньшей степени, чем свойства низкомолекулярных веществ. Это прямо следует из известного факта уменьшения разницы в свойствах членов гомологического ряда по мере увеличения их молекулярной массы (см. любой учебник или справочник по органической химии). При достижении степени полимеризации, равной нескольким сотням, разница в физических свойствах (температура плавления, например) совершенно нивелируется⁴. Поэтому для описания свойств высокомолекулярных соединений часто достаточно усредненных характеристик: средняя молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение. Последний показатель представляет собой количественную характеристику распределения макромолекул по массе.

³ Эта особенность полимеров называется полидисперсностью или полимолекулярностью.

⁴ Существует такое определение олигомеров – гомологи полимеров с низкой молекулярной массой, отличающиеся по физическим свойствам настолько, что могут быть разделены на индивидуальные химические соединения. Гомологи, более крупные молекулы которых уже не могут быть разделены физическими методами, иногда называют «плейномеры». Олигомеры очень широко применяются, т. к. это дает существенные технологические преимущества, а именно: резкое снижение теплового эффекта и усадки при реакциях полимерообразования. К тому же эти вещества гораздо менее летучи и токсичны.

Образование высокомолекулярных веществ происходит в результате химической реакции большого количества молекул низкомолекулярного вещества, в результате чего образуется макромолекула. Подобные низкомолекулярные вещества называют мономерами, а остаток молекулы мономера в составе цепи – повторяющимся звеном.

Название карбоцепных полимеров образуется из названия мономера с приставкой поли: полипропилен, поливинилпирролидон. Для названия класса гетероцепного полимера используется название класса низкомолекулярного соединения и той же приставки поли: полиэфиры, полимочевины, полиамиды. Правила точного названия полимеров опираются на правила названия органических веществ в соответствии с номенклатурой IUPAC.

ОЧЕРКИ ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ

...Но дней минувших анекдоты,
От Ромула до наших дней,
Хранил он в памяти своей.

А.С. Пушкин

Химия и технология высокомолекулярных соединений не относятся к широко известным областям знания, видимо, поэтому остается в тени и история этой отрасли. Даже химики, даже выпускники вузов по полимерным специальностям очень мало знают о том, кем и при каких обстоятельствах были синтезированы различные полимеры, созданы методы их исследования, развиты теории. Это вызывает сожаление, так как незаслуженно предаются забвению яркие открытия, драматические коллизии поиска, уникальные личности ученых, изобретателей и технологов, составляющие неотъемлемую и интереснейшую часть истории развития химической науки, да и всей науки. К тому же такое положение вещей очевидно несправедливо, т. к. результаты двухвекового развития полимерной отрасли сильнейшим образом повлияли на нашу жизнь, сделав ее несравненно более комфортабельной, чистой и многообразной.

Совершенно неправильно считать наших предшественников, работавших в XIX и в начале XX веков, наивными недоучками или неумехами только по той причине, что в их распоряжении не было тех знаний, материалов и методов, которые, не без их же усилий, стали доступны нам. Наоборот, достижения пионеров полимерной технологии особенно поражают тем, что были сделаны при минимуме этих ресурсов, на пределе возможного, в результате отчаянно смелого штурма непознанного. Признаем хотя бы то, что мы могли бы у них многому поучиться – упорству, трудолюбию, креативности, а также то, что они достойны памяти и благодарности потомков.

4.1. Немного о природных полимерах

Редко обсуждается, но распространено мнение, что полимеры и полимерные технологии – относительно недавние дары цивилизации, которые имеют, соответственно, довольно короткую историю. Это не соответствует действительности. Первые шаги в этой области были сделаны еще нашими очень далекими предками, которые, не имея никакого представления о структуре природных полимерных материалов, научились, тем не менее, виртуозно их использовать. Основой древесины (как материала и топлива) являются целлюлоза и лигнин, а это природные полисахариды. Более чистая целлюлоза содержится в хлопке, лубяных волокнах, льне, китайской крапиве рами, пеньке, джуте, волокнах с внутренней стороны коры вяза. Шерсть, мех и кожа (одежда, доспехи, сбруя), сухожилия, конский волос или кишки животных (материалы для изготовления нитей и тетивы лука) – все эти материалы содержат белок коллаген, т. е. полиамид. Асбест – это неорганический полимер амфиболовой структуры, относящийся к гидросиликатам. Кость, рог и панцирь (как поделочный материал, элементы оружия и доспехов) – белок кератин; битумы и пеки – высокомолекулярные углеводороды. В более поздний период в медицине, технике и при религиозных обрядах стали применяться некоторые смолы и камеди растительного происхождения: янтарь, стиракс, шеллак, копалы, ладан, даммара – вещества включают в свой состав полисахариды; шелк – белок фиброин; натуральный каучук, гуттаперча, чикл и балата – высокомолекулярные непредельные углеводороды; животные клеи: мездровый (он же костный или столярный) – белок коллаген, казеиновый – белок казеин, клей на основе крови – белок альбумин, рыбий клей – белок желатин, растительные клеи (декстрин, гуммиарабик, агар-агар) – полисахариды и т. д.

Важнейшую группу природных полимеров представляют нуклеиновые кислоты, в том числе ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота) и РНК (рибонуклеиновая кислота)¹. ДНК является носителем наследственной информации и входит в состав генов, РНК играет большую роль в биосинтезе белка. Белки, нуклеиновые кислоты, углеводы, гормоны, ферменты и витамины лежат в основе жизнедеятельности человека и животных. Природные полимеры не являются предметом настоящей книги, но нельзя забывать, что они сыграли в истории развития химии и технологии полимеров исключительно важную роль, продолжают широко применяться по настоящее время и, видимо, будут применяться человечеством всегда.

¹ Обе эти кислоты были открыты в ядрах клеток, чем и объясняется присутствие в названии корня «нуклео» (лат. *nucleus* – ядро).

4.2. Первые искусственные полимеры и их создатели

Свобода невозможна без равенства, равенство невозможно без братства, братство – без изобилия, изобилие – без труда, труд без сознательности, сознательность без просвещения, просвещение без науки, наука без ученых, а ученые должны обладать любознательностью.

В конечном счете, свобода зависит от любознательности.

*Давид Самойлов (1920–1990),
русский поэт*

Навыки применения природных высокомолекулярных соединений совершенствовались в течение многих тысячелетий, и, если подходить к вопросу максимально корректно, первые искусственные полимерные материалы² были интуитивно изготовлены еще в доисторические времена. Так, простое обугливание древесины (окисление, частичная деструкция и карбонизация целлюлозы) позволило повысить ее твердость и устойчивость к гниению. Дубление кож и мехов (удаление воды, находящейся между волокнами белка коллагена и «сшивки», т. е. соединение этих волокон химическими связями) привело к увеличению прочности, гибкости, химической стойкости и снижению степени набухания этих материалов в воде. Обжиг глины (образование пространственной сетки связей между силикатными и алюмосиликатными группировками атомов) открыл путь к созданию термо- и водостойкой посуды и, между прочим, к древнейшему носителю информации – шумерским клинописным табличкам. Кулинарная термообработка мяса сопровождается денатурацией, гидролизом, окислением и желатинизацией белков (прежде всего, коллагена). Варка клеев из мездры, рыбьей кожи, костей приводит к набуханию и частичному гидролизу белка желатина и т. п.

И все же это были процессы неосознанные, опыт поколений, полученный методом проб и ошибок, а переход невидимой в то время границы между природными и искусственными полимерами принято относить только к концу первой трети XIX в., когда впервые вполне целенаправленно с помощью химических преобразований было приготовлено искусственное высокомолекулярное соединение. Вещество это – нитрокрахмал, а получил его в 1832 г. французский химик Анри Бракконо³ (Henri Bracconnot, 1780–1855). Реакция была

² Как вы уже знаете (см. гл. 3), искусственными называют полимеры, полученные химической обработкой природных полимеров, как правило, не затрагивающей строение основной цепи макромолекулы.

³ А. Бракконо известен также тем, что впервые в 1811 г. выделил хитин, а в 1834 г. осуществил гидролиз целлюлозы до глюкозы. Глюкозу, как известно, можно сбраживанием переводить в этанол и многие другие ценные химические продукты, таким образом это открытие стало первым шагом к созданию гидролизной промышленности.

несложной: картофельный крахмал растворили в теплой крепкой азотной кислоте, затем высадили⁴ полимер в холодную воду и ею же отмыли осадок. Новое вещество, названное ученым ксилоидином, никогда не применялось в качестве пластической массы, поскольку не обладает сколько-нибудь ценными механическими свойствами, но использовалось в качестве компонента некоторых взрывчатых смесей в частности потому, что обладает необычным свойством в любых соотношениях растворяться в нитроглицерине.

Следующим искусственным полимером стало вещество, сыгравшее и продолжающее играть важную роль в истории химии и в истории человечества в целом, – это нитроцеллюлоза (нитроклечатка). Впервые была получена в 1838 г. французским ученым Теофилом Жулем Пелузом (Théophile-Jules Pelouze)^{5,6} прямой обработкой древесных опилок азотной кислотой. Впоследствии в качестве исходного вещества для этой реакции использовалась более чистая целлюлоза в виде хлопка, льна и т. п. (см. *Приложение к главе 4, Техно-исторический экскурс № 1*). В зависимости от условий реакции и глубины нитрования целлюлозы получали продукты с различными свойствами и областями применения.

Пироксилин (или коллодионную вату) открыл немецкий (швейцарский) химик Христиан Фридрих Шенбейн (Christian Friedrich Schönbein)⁷, он же предложил в 1845 г. заводской способ производства нитроцеллюлозы. Именно Шенбейн обнаружил растворимость полимера в спирте и эфире, а также способность этих растворов образовывать при высыхании прочные и гибкие пленки. Большим вкладом Х.Ф. Шенбейна было изобретение и введение в употребление

⁴ Высаживание (выделение в твердом виде) растворов полимеров в осадитель (т. е. нерастворитель для полимера, но растворитель в данном случае для азотной кислоты) производится выливанием раствора в виде тонкой струйки и при непрерывном перемешивании в осадительную ванну. В этих условиях полимер выделяется в виде волокнистого или порошкообразного осадка, удобного для последующих отмывки и сушки.

⁵ Все в этом мире, а тем более в науке, связано множеством нитей: Т.Ж. Пелуз был учеником крупнейших химиков того времени Л. Гей-Люссака (Joseph Louis Gay-Lussac, 1778–1850) и Ю. Либиха (Justus Liebig, 1803–1873). Он же являлся одним из учителей Н.Н. Зинина, который в 1839–1840 гг. работал в его парижской лаборатории. Николай Николаевич Зинин (1812–1880), знаменитый русский химик, первооткрыватель метода восстановления нитробензола до анилина (1842 г.). В Казани в Музее казанской химической школы хранятся стеклянные ампулы с рядом впервые полученных органических веществ, в том числе и с анилином. Ампула запаяна и надписана собственноручно Н.Н. Зининым.

⁶ Т. Ж. Пелуз был весьма состоятельным человеком. Достаточно сказать, что ему принадлежал дворец Шенансо (Château de Chenonceaux), построенный в XVI в. и являющийся в настоящее время национальным достоянием Франции. Среди богатей немногих ученых, но зато среди ученых той эпохи богачи встречались довольно часто, хотя бы потому, что научные исследования, как и образование, были очень недешевы. К числу таких богатых ученых относились, например, Антуан Лавуазье (Antoine-Laurent Lavoisier, 1743–1794) и Генри Кавендиш (Henry Cavendish, 1731–1810). А вот богатство как результат научных достижений всегда было редкостью (см. 6.1.2 и 6.2).

⁷ Бытует полулегендарная история об обстоятельствах открытия пироксилина, согласно которой Х.Ф. Шенбейн случайно пролил на стол азотную и серную кислоты и, ликвидируя беспорядок, вытер лужу фартуком из хлопчатобумажной ткани. Фартук затем повесили вблизи горячей печи, где он неожиданно взорвался.



Теофиль Жуль Пелуз
(1807–1867), французский
химик, первооткрыватель
нитроцеллюлозы



Христиан Фридрих Шенбейн
(1799–1868), немецкий химик,
первооткрыватель нитрующей
смеси, пироксилина, колло-
ксилина и аптечного коллодия

нитрующей смеси, т. е. смеси концентрированных азотной и серной кислот; в 1846 г. он впервые получил коллоксилин и аптечный коллодий (см. ниже).

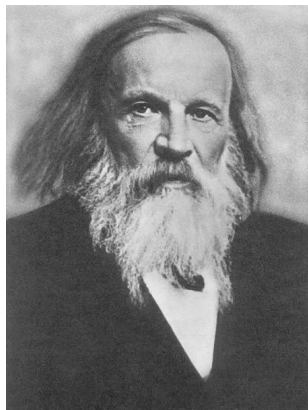
Нестабильность пироксилина (самопроизвольное разложение и самовозгорание при хранении) удалось преодолеть французскому инженеру и изобретателю Полю Вьелю (Paul-Marie-Eugène Vieille, 1854–1934). Это произошло только в 1884–1885 гг., что можно считать датой появления полноценного безопасного бездымного пороха, называвшегося во французской армии Poudre V (Порох V). Затем, в 1889 г., метод получения этого метательного взрывчатого вещества существенно усовершенствовали английские ученые Фредерик Август Эйбель⁸ (Sir Frederick Augustus Abel, 1827–1902) и Джеймс Дьюар⁹ (Sir James Dewar, 1842–1923). Пироксилин содержит приблизительно 12,5–13,5 % азота¹⁰ и растворим в ацетоне.

Коллоксилин и его разновидность **пироколлодий** также являются взрывчатыми веществами. Коллоксилин получил уже знакомый нам

⁸ Ф.А. Эйбель и Д. Дьюар разработали т. н. кордит – вид бездымного пороха, желатизированного с помощью добавок ацетона, нитроглицерина и вазелина, а внешне напоминающего кусочки веревки (cord – по-англ. веревка, канат). Кордит стал стандартным бездымным порохом для артиллерии и стрелкового оружия в английской армии. Работы с нитроклетчаткой и подобными веществами были не только очень сложными в научном и технологическом отношении, но и чрезвычайно опасными, поэтому пожалование Ф.А. Эйбелю дворянского достоинства совершенно справедливо.

⁹ Д. Дьюар более известен по изобретенному им «сосуду Дьюара» (1892 г.). Это стеклянная емкость для хранения сжиженных газов. Для минимизации теплотерь сосуд имеет двойные посеребренные стенки, воздух между которыми тщательно откачан. В обиходе такой сосуд называют проще – термос (от греч. thermos – теплый, горячий) и материалом для него часто служит практичная, хотя и более теплопроводная, нержавеющая сталь.

¹⁰ Предельное содержание азота в нитроцеллюлозе, соответствующее полной этерификации полимера, составляет 14,14 %.



Дмитрий Иванович Менделеев (1834–1907), великий русский ученый, автор периодического закона химических элементов, разработчик первого отечественного искусственного полимера – бездымного пирокolloидного пороха

Х.Ф. Шенбейн, пирокolloид был открыт в 1890 г. Д.И. Менделеевым, а промышленный метод его получения усовершенствовали в 1891–1892 гг. И.М. Чельцов, П.П. Рубцов и др. Вклад Д.И. Менделеева заключался еще в том, что он предложил сушить порох с помощью этанола. Это удешевило производство и повысило стабильность продукта, т. к. спирт не только ускорял удаление воды из пороха, но заодно вымывал дестабилизирующие примеси. Пирокolloид содержит от 11 до 13 %, а коллоксилин – от 10,7 до 12,2 % азота. Коллоксилин использовался также для изготовления искусственного волокна и пластмасс, киноплёнки и слоев на фотопластинках (см. 4.2.2).

Аптечный коллоид (или коллодион) – это раствор нитроцеллюлозы в смеси этанола и серного эфира в соотношении от 1/4 до 1/7. Изобрел этот препарат Х.Ф. Шенбейн. Коллоид с первой половины XIX в. использовался для изоляции небольших ран, закрепления повязок, изготовления лака, а позднее для изготовления фоточувствительных слоев и даже лака для ногтей (с добавкой красителя). Содержание азота в аптечном коллоиде – приблизительно 11–12 %. Коллоид сейчас применяется гораздо реже, но среди химиков тех времен прочно держалось убеждение, что с его помощью можно склеить любые материалы. Это не так уж



Иван Михайлович Чельцов (1848–1905), русский ученый и технолог, участник разработки русского бездымного пороха, автор двухтомной монографии «Взрывчатые вещества»



Павел Петрович Рубцов (1860–1919), русский ученый и технолог, участник разработки русского бездымного пороха

далеко от истины и, возможно, послужило отправной точкой для изобретения первых искусственных пластических материалов (см. 4.2.1).

4.2.1. Первые искусственные пластмассы

Genius is one percent inspiration and ninety-nine percent perspiration¹¹.

*Томас Эльва Эдисон (1847–1931),
американский изобретатель*

Говорят: гениальный, гениальный. Работал всю жизнь – вот и гениальный.

Д.И. Менделеев (1834–1907)

Итак, в первой половине XIX в. практически единственным доступным в больших количествах искусственным высокомолекулярным соединением была нитроцеллюлоза. Это вещество в чистом виде мало пригодно в качестве конструкционного материала, т. к. полимер чрезвычайно пожаро- и взрывоопасен, а уровень его механических свойств невысок. Впоследствии эти недостатки были до некоторой степени уменьшены за счет введения в материал наполнителей и пластификаторов (см. Полимерный словарь), но случилось это несколько позже. Мы же, строго следуя хронологии и терминологии, должны признать, что первыми искусственными пластическими массами (см. Полимерный словарь), нашедшими широкое применение, стали вулканизаты натурального каучука, т. е. резина¹² и эбонит (см. Приложение к главе 4, Технический экскурс № 3). Поэтому мы начнем рассказ об искусственных пластмассах именно с этих материалов, хотя история и свойства эластомеров¹³ изложены отдельно (см. 4.3 и 5.4).

Натуральный каучук обладает совершенно уникальным и очень ценным для техники свойством – высокоэластичностью, т. е. способностью растягиваться в 5–10 раз (и даже более) и быстро восстанавливать форму после снятия нагрузки. Каучук пластичен, растворим, водонепроницаем, но в то же время не очень прочен на разрыв, медленно течет под нагрузкой или при повышении

¹¹ «Гений – это один процент вдохновения и 99 процентов пота» (пер. с англ.). Русский перевод не позволяет передать «сочность» рифмы и одновременно неожиданность сопоставления слов: inspiration – perspiration.

¹² Резина (от лат. *resina* – смола, т. е. этимология этого слова не совпадает с ее смыслом на русском языке) представляет собой продукт взаимодействия натурального или синтетического каучука со сшивающим агентом (см. ниже вулканизация). В состав резины входят также различные добавки: наполнитель, стабилизатор, мягчитель и др. В Южной Италии, на склоне Везувия, есть город, ранее носящий название *Résina*, а сейчас переименованный в *Ercolano*, но информацию о связи этого города с названием эластомера найти не удалось.

¹³ В силу уникальных свойств и, соответственно, специфических областей применения, каучуки и резины относят к особой группе полимерных материалов – эластомеры.



Чарльз Нельсон Гудьир (1800–1860), американский изобретатель, первооткрыватель вулканизации каучука

температуры, имеет небольшой срок эксплуатации, становится липким при подогреве (а бывает и в обычных условиях), хрупок на морозе и к тому же иногда довольно неприятно пахнет¹⁴. Многие изобретатели искали пути преодоления этих недостатков, но первым удалось это сделать американцу Чарльзу Нельсону Гудьiru (Charles Nelson Goodyear), который в 1839 г. изобрел принципиально новую технологию химической модификации каучука, т. н. вулканизацию (см. Полимерный словарь). Нагревание каучука, смешанного с серой, дало материал, позднее получивший название резины. Материал этот был прочным, долговечным, нетекущим под нагрузкой, морозостойким, нелипким и сохранял свое главное свойство – способность к обратимому растяжению в несколько раз. При этом варьирование содержания серы позволяло изменять свойства резины в нужной

степени, поэтому стало возможным изготовление как гибких шлангов, камер для автотранспорта, непромокаемой одежды и обуви, так и более жестких транспортных лент, шин, различных амортизирующих устройств и многих других деталей и изделий¹⁵.

Изобретение вулканизации было случайным: Гудьир не имел никакого представления о химизме происходящих при вулканизации процессов и вообще не был химиком, а пластинка каучука, припудренная серой, упала на горячую плиту тем более совершенно случайно. С другой стороны, хотелось бы привлечь внимание читателей к тому, что открытие пришло к человеку, целенаправленно стремившемуся добиться своей цели и преодолевшему на этом пути серьезные трудности (см. Приложение к главе 4, Исторический экскурс № 2). Вот слова самого Ч. Гудьира: «Иногда спрашивают: как делается открытие? Ответ известен. В ходе многолетних исканий исследователь не позволил ни одному событию, связанному с объектом исследования, ускользнуть от его внимания. Подобно падению яблока¹⁶, этот

¹⁴ Для диеновых каучуков характерен неприятный запах низкомолекулярных гомологов и продуктов их окисления. Из-за этого продукты опытов Ч. Гудьира приходилось иногда буквально закапывать в землю, и это не добавляло ему популярности среди местных жителей. Кстати, этот неэкологичный способ избавления от низкомолекулярных продуктов синтеза и гельфракции (нерастворимый сшитый продукт полимеризации) вынужденно применяется на заводах синтетического каучука и в наше время.

¹⁵ Важнейшее свойство резин – прекрасная диэлектрика. Защитные резиновые перчатки и коврики, гибкая изоляция проводов, множество других изделий – без всего этого развитие электротехнической промышленности вряд ли было бы возможно.

¹⁶ Намек на великого английского ученого Исаака Ньютона (Sir Isaak Newton, 1642–1727), который, согласно легенде, обратил внимание на падение яблока с дерева. Это обыденное событие подтолкнуло ученого к очень далеко идущим выводам, а именно, к открытию закона всемирного тяготения.

результат мог показаться важным лишь тому, чей ум готов сделать вывод из любого события, которое приближает его к заветной цели». Несмотря на свою «ненаучность»¹⁷, находка Ч. Гудьира оказалась исключительно важной и, более того, сильно обогнала свое время¹⁸ (см. Приложение к главе 4, Технический экскурс № 3).

Одновременно отметим, что изобретение вулканизации было и неизбежно, потому что качественные эластомеры были остро востребованы уже в те годы, а позднее стали совершенно необходимы для быстро развивающейся техники. Можно сказать, что изобретение Ч. Гудьира было настолько революционно, настолько специфично, до такой степени необъяснимо на уровне науки того времени, что не смогло стать толчком для общего развития технологии искусственных пластических материалов. Сыграли свою отрицательную роль и реалии эпохи. Отсутствовало не только какое бы то ни было понимание природы высокомолекулярных веществ, сама органическая химия, да и вся химия, только с некоторой натяжкой могла называться наукой. Еще не сдали своих позиций алхимия¹⁹ и астрология. Еще не существовала теория строения органических соединений, не был открыт и периодический закон. Химия представляла собой скорее огромное скопление результатов наблюдений, гипотез, учений, интуитивных подходов, методик и технологий, наработанных в течение многих лет. Что-то вроде огромного склада вещей, хотя и полезных, но которые, однако, очень трудно найти на многочисленных полках. В те времена гораздо больше, чем теоретическое знание, значили пройденная исследователем школа, талант, личный опыт, наблюдательность,

¹⁷ Ч. Гудьир позже писал: «Я признаю, что мои открытия не являлись итогом научного химического исследования, но в то же время не могу согласиться, что они были лишь, как говорится, чистой случайностью. Я утверждаю, что мои открытия явились результатом настойчивости и наблюдательности». Другая цитата, позволяющая понять отношение изобретателя к своей работе и к жизни: «Его (изобретение) можно рассматривать как один из тех случаев, когда ведущая роль Создателя предопределенно помогает своим созданиям посредством того, что мы называем несчастьями, с тем, чтобы достичь результатов, недостижимых силами разума, дарованного Им же».

¹⁸ Первый патент на «пневматическое колесо» был выдан англичанину Роберту Томсону (Robert W. Thompson) только в 1845 г., но и это изобретение сильно обогнало свое время. Пневматические шины для би- и трициклов были запатентованы только в 1888 г. ирландским хирургом-ветеринаром Джоном Данлопом (John B. Dunlop). Существенное усовершенствование вулканизации за счет применения органических ускорителей и антиоксидантов произошло в 1900 г. во многом благодаря работам И.И. Остромысленского (см. 4.2.1 и 4.4.2).

¹⁹ Алхимия – лженаука, главной своей целью ставившая открытие способа превращения простых металлов в золото, а также эликсира жизни, позволяющего сохранить вечную молодость. Эти чудеса предполагалось совершить с помощью т. н. философского камня, поисками которого и занимались алхимики. Искали они также «алкагест» – универсальный растворитель. Популярность поисков философского камня была чрезвычайная, этим занимались даже И. Ньютон, Р. Бойл, Д. Локк и Г.В. Лейбниц. В своих опытах алхимики огромную роль придавали магии, приметам, предсказаниям и прочей мистике, однако нельзя отрицать, что накопленный ими опыт, обширные наблюдения, приемы работы и создание специального оборудования стали базой для возникновения научной химии.

память, трудолюбие и, безусловно, удача. Не забывайте и то, в какой обстановке работали новаторы. Это была жизнь, очень далекая от идиллии: со стороны обывателя отношение к ученым (а тем более к химикам) можно описать как смесь подозрительности с мистическим ужасом, и уж конечно, это отношение было далеко от доброжелательности. Проблемы отношений между самими изобретателями также никогда не были редкостью. Но, самое главное, общее развитие технологий еще не достигло уровня, при котором стали остро необходимы новые материалы, поэтому востребованность научных достижений была очень низкой. Творческий труд всегда крайне сложен, напряжен и связан со стрессами, если же на него накладываются такие неблагоприятные обстоятельства, то он становится для ученого буквально убийственным (судьба Гудьира тому яркий пример). Поэтому особого уважения и памяти заслуживают немногочисленные смелые и любознательные люди, еще не в полном смысле ученые, а скорее мастера, умельцы, изобретатели, предтечи науки о полимерах, которые продолжали работу на самой границе с неизвестным, создававшие, вопреки всем препятствиям, новые знания и заложившие основы будущего бурного роста химии и технологии высокомолекулярных соединений.

XIX в. для нас уже далекое прошлое. Наука и техника тех времен кажутся чем-то очень примитивным и вызывают снисходительную улыбку. На самом деле это был век феноменально быстрого развития. Производство росло невиданными темпами, и из вековой нищеты выбивались огромные массы людей. Прежде всего это происходило в США и Европе. Там же впервые появился массовый спрос на изделия бытового применения, которые раньше получали исключительно путем трудоемкой механической обработки природных материалов: черепахового панциря, слоновой кости, китового уса, минералов, древесины и т. п.²⁰. К тому же это сырье было недешево, а часто и дефицитно (китов и слонов, например, чуть не истребили полностью).

Итак, возникла острая потребность в новых искусственных материалах, рассматривавшихся тогда исключительно как заменители материалов при-

²⁰ В распоряжении технологов XIX в. все же был ряд природных термопластов, таких как гуттаперча и смолы растительного происхождения: камеди, даммара, канифоль, шеллак, янтарь и др. Последние, правда, не обладали достаточной прочностью и устойчивостью к удару и уже по этой причине не могли быть конкурентами искусственных пластических масс. Гуттаперча становится гибкой уже при температуре около 25 °С (помните рассказ Д.В. Григоровича «Гуттаперчевый мальчик?»), а размягчается и может быть сформована в изделия при 55–60 °С. Делали из этого природного полимера множество полезных вещей: трубки для медицинского применения, письменные приборы, спасательные круги, небьющиеся шахматы, фляги и т. п. Добавлением в гуттаперчу различных наполнителей умели имитировать такие материалы, как слоновая и мамонтовая кость, рог, кожа. Из очищенной гуттаперчи делали даже зубные пломбы. Материал обладает выдающимися водостойкостью и водонепроницаемостью, поэтому именно он использовался для гидроизоляции подводных телеграфных кабелей. Позднее для этих целей пытались применять полиэтилен (см. 6.1). Гуттаперчу можно также вулканизовать с получением материала, близкого по свойствам к эбониту.

родных²¹. Какими же свойствами должны были обладать эти вещества? Еще не пришло время универсальных, практичных, тепло- и износостойких пластиков, к которым мы так привыкли, что почти их не замечаем (см. гл. 6–7). В то же время в быту и в промышленности были уже востребованы легко формирующиеся материалы, пусть и не обладающие выдающимися механическими свойствами, но все же достаточно гибкие, прочные, доступные, с хорошей диэлектрикой и, конечно, недорогие. Ключевое значение имела также возможность массового и опять же дешевого способа производства этих деталей, например, горячей штамповкой²². Очень хорошо, если бы материал допускал и механическую обработку, имел привлекательный внешний вид. Сегодняшний специалист по переработке полимеров сказал бы проще и лаконичнее: требовался дешевый полимерный термопласт с температурой переработки вблизи 100 °С. Высокие физико-механические свойства при этом не обязательны.

Повторяем, понимания того, что перечисленным сочетанием свойств могут обладать только высокомолекулярные соединения, да и вообще представления о таких веществах у ученых и изобретателей того времени было не больше, чем у современного первоклассника. Но первоклассник, по крайней мере, что-то слышал о полимерах, играл с полимерными игрушками, а люди XIX в. и такой возможности не имели. Сама мысль о создании искусственного материала была революционна! Поиск шел вслепую, впрочем, новаторам всегда нелегко.

В настоящее время принято считать, что первым искусственным полимерным материалом стал **паркезин**, а изобрел его в середине 50-х гг. XIX в. (запатентован в 1856 г.) англичанин Александр Паркес (см. Приложение к главе 4, *Технический экскурс № 4*). Это была та же нитроклечатка, но уже пластифицированная растительным (касторовым) маслом и с добавками древесного спирта²³. В некоторых источниках утверждается, что паркезин содержал также некоторое количество камфоры, а при его производстве использовался хлороформ. «Паркезин, изготовленный с применением касторового масла и хлороформа, вещество твердое как рог, но гибкое как кожа. Вещество, которое можно отливать или штамповать, окрашивать, гравировать и резать» –

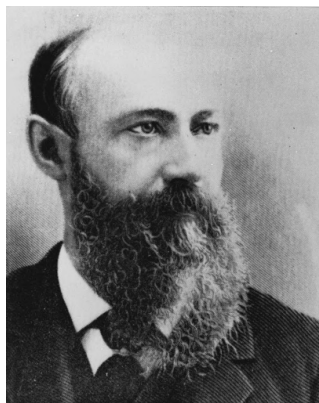
²¹ Сегодня гораздо реже, чем в былые времена, но все же можно услышать мнение о полимерах только как о заменителях природных веществ. При этом слову заменитель придается вполне отчетливый негативный оттенок: что-то вроде «эрзаца» (от нем. der Ersatz – замена, возмещение), что уже подразумевает низкое качество, а возможно, и вред для здоровья. Такой подход в настоящее время совершенно не обоснован и объясняется неосведомленностью. Полимеры давно уже стали уникальными и совершенно незаменимыми материалами, со свойствами гораздо более широкими и ценными, чем свойства многих материалов природного происхождения. Это, кстати, было не последней из причин распространения высокомолекулярных соединений. В настоящее время синтетические полимеры являются одной из основ техники, особенно передовых ее отраслей (см. гл. 6–9).

²² Более производительные методы переработки появились позже: литье под давлением, экструзия, раздув, вакуумное формование, пултрузия и др.

²³ Древесный спирт (англ. – wood naphtha) – продукт «сухой» перегонки древесины (т. е. прокаливания без доступа воздуха). Основной компонент древесного спирта – метанол, очень ядовитое вещество.



Александр Паркес
(1813–1890), английский
изобретатель, разработчик
первого термопластичного
искусственного полимер-
ного материала – паркезин



Джон Весли Хайатт
(1837–1920), американский
изобретатель и промыш-
ленник, разработчик ис-
кусственного полимерного
материала – целлулоид

так описывался на Всемирной выставке в Лондоне в 1862 г. новый материал, представленный в виде изделий: ручек ножей, расчесок, пластинок и медальонов. Паркезин был удостоен на этой выставке бронзовой медали, а позднее с успехом демонстрировался и на выставке в Париже в 1867 г.

«Лицом к лицу – лица не увидать, большое видится на расстоянии...» – сказал поэт²⁴. Так и мы сегодня можем сказать, что паркезин был принципиально новым словом в науке и технике, замечательным изобретением, достойным великих достижений XIX в., но судьба его от этого не стала более счастливой...

В 1866 г. А. Паркес открыл предприятие Parkesine Company в Лондоне и начал промышленное производство первой искусственной пластмассы. Дело, однако, не пошло, т. к., стремясь удешевить паркезин, изобретатель пошел на снижение его качества, что привело к повышению хрупкости, появлению склонности к трещинообразованию и, в конечном итоге, повлекло снижение продаж и закрытие производства в 1868 г. Несмотря на попытку возродить паркезин под другим названием и успех в установлении приоритета на это изобретение, производство так и не было возобновлено, первый искусственный полимерный материал сошел со сцены, а в настоящее время совершенно забыт.

Соревнование за звание лучшего искусственного полимера XIX в. выиграл другой термопласт – широко известный ныне *целлулоид*. История появления этого материала довольно хорошо известна. В 1863 г. фирма Phelon & Collender из Нью-Йорка объявила конкурс с очень приличной премией (10 тыс. \$) на разработку заменителя для изготовления бильярдных шаров. На самом деле из слоновой кости изготавливалось множество бытовых изделий, но важней-

²⁴ С.А. Есенин (1895–1925), стихотворение «Письмо к женщине».

шими почему-то считали именно эти шары. Конкурс выиграли братья Джон и Айза Хайатт (Jhon and Isaiah Wesley Hayatt), которые до этого занимались производством игр, в частности домино и шашек, и давно подумывали о том, чем бы можно было заменить дефицитную и дорогую слоновую кость. Вероятно, братья, действительно, использовали разработку А. Паркеса, но нельзя не признать, что они внесли в нее ряд технологических изменений, а главное, организовали промышленное производство и сбыт изделий из нового материала (первый патент выдан в 1873 г.). Целлулоид, собственно, был тем же паркезином, но без добавок растительного масла и содержащий большее количество камфоры (до 28–35 %) ²⁵. Конкурс братья Хайатт выиграли (правда, премии так и не получили), и хотя в итоге длительных тяжб суд признал приоритет А. Паркеса и его компаньона Д. Спилла, судьба распорядилась так, что широкое распространение получил именно целлулоид (см. *Технико-исторический эссекурс № 6*).

Целлулоид довольно удачно сочетает хорошие технологические и эксплуатационные свойства. Материал плохо проводит тепло и электричество, имеет плотность 1500 кг/м³ и высокую прочность на разрыв – 80 МПа (около 800 кгс/см²), но при этом сохраняет гибкость. В то же время он прекрасно совмещается с добавками, отлично окрашивается, имеет привлекательный внешний вид и размягчается уже при 90 °С, что очень облегчает его переработку. Преимуществами целлулоида по сравнению с паркезином были также меньшие хрупкость и склонность к трещинообразованию. Первоначально целлулоид применялся даже не столько в бильярдных шарах, сколько для изготовления зубопротезных пластинок. Первая целлулоидная фабрика, открытая Д.В. Хайаттом ²⁶ в 1872 г. в Нью-Йорке, так и называлась Albany Dental Plate Company (позднее переименована в Celluloid Manufacturing Company).

Производство целлулоида росло очень быстро, конец XIX в. иногда даже называют эпохой «целлулоидных воротничков». Чего только не делали из нового материала: манжеты, расчески, посуду, вилки и ложки, шкатулки, оправы очков, пуговицы, ручки зонтиков, органическое стекло для автомобилей и гужевого транспорта и (особое внимание!) прозрачную, гибкую и прочную киноплёнку, сделавшую возможным появление кинематографа (синематографа, как тогда говорили). Если бы только не горючесть целлулоида! Материал очень пожароопасен, и это существенно сдерживало его производство, особенно после появления других эфиров целлюлозы и синтетических полиме-

²⁵ Выбор камфоры в качестве пластификатора нитроцеллюлозы (хотя и самого понятия «пластификация» тогда еще не существовало), скорее всего, не был изобретением Паркеса и Хайатта. Это вещество еще раньше применяли в качестве т. н. флегматизатора, или ретарданта, снижающего риск самопроизвольного разложения и взрыва пироксилина, следовательно, было известно о совместимости камфоры с нитроклетчаткой. Можно предположить, что применение камфоры и касторового масла – одна из находок ученых, работавших с бездымным порохом (см. выше).

²⁶ Д.В. Хайатт был выдающимся изобретателем. Первый патент (точилка для ножей) он получил еще в 1861 г. Всего у него было более 200 патентов, в т. ч. на такие важные изобретения как шарикоподшипник и угольный фильтр для очистки воды (1891 г.).

ров. Еще один существенный недостаток целлулоида – невозможность его переработки литьем и экструзией.

4.2.2. Первые искусственные волокна

Необходимость – мать изобретения.

Платон (429–347 г. до н. э.)

Ad cogitandum et agendum homo natus est²⁷.

Следующим и очень большим шагом в развитии полимерных технологий стало создание искусственного волокна, т. е. волокна из обработанных химическими средствами (или восстановленных после такой обработки) природных полимеров. Задача эта была не менее революционна, а в практическом отношении даже важнее, чем разработка искусственных полимеров. Сама идея изготовления искусственных волокон была высказана еще в 1664 г. английским ученым Робертом Гуком²⁸ (Robert Hooke, 1635–1703), предположившим, что можно изготовить клейкое вещество, аналогичное секрету шелковичного червя (*Bombyx mori*)²⁹, которое можно будет вытягивать и накручивать на кокон подобно тому, как это делают насекомые. Позднее подобные мысли высказывали французские ученые Рене Реомюр (Rene-Antoine Ferchault de Reaumur, 1683–1757) и Жорж Бюффон (GeorgesLouis Leclerc Buffon, 1707–1788). Однако вплоть до середины XIX в. единственной реализацией этой идеи было изготовление неорганического (стеклянного) волокна³⁰.

²⁷ Для мысли и действия рожден человек (пер. с лат.).

²⁸ Р. Гук – ученик знаменитого английского (ирландского) ученого Роберта Бойля (Robert Boyle, 1627–1691), известен в основном как автор закона Гука, устанавливающего для упругих материалов прямопропорциональную зависимость относительной деформации от приложенного напряжения (см. гл. 1). Ученому принадлежат также блестящие работы с применением одного из первых микроскопов. В частности, именно Р. Гук открыл клеточное строение животных и растительных тканей.

²⁹ Выпускаемая шелковичным червем ниточка достигает более 3000 м в длину при толщине от 0,013 до 0,026 мм; под микроскопом представляется сплошной, с сечением, имеющим форму немного сплюснутого круга.

³⁰ Сохранилась информация, что секретом изготовления нитей из стекла обладали еще древние египтяне, а в XVII в. в Парижскую академию наук поступил образец стекловолокна из Венеции, вызвавший большое удивление академиков. Рассказывают, что венецианские мастера изготавливали это волокно оригинальным методом: самый проворный из учеников мастера вытягивал волокно из расплава стекла на бегу. Чем быстрее он бежал, тем тоньше и устойчивей к изгибу было волокно. Стекловолокно умел изготавливать также М. В. Ломоносов (1711–1765), который использовал его для изготовления украшений и даже основал завод в Санкт-Петербурге, еще в 40-х гг. XIX в. производивший стеклоткань для жилетов и воротничков, часовые цепочки, султаны, перья и т. п. О механизме образования неполимерных, в частности стеклянных, волокон – см. 5.3.1.

Практические работы по созданию искусственных волокон начались только в середине XIX в., когда уже остро ощущался недостаток природных текстильных волокон³¹, причем поиск снова был чисто интуитивным³². Пионером нового направления был, видимо, английский фабрикант тканей Луис Швабе (Louis Schwabe), который еще в 1842 г. демонстрировал свою машину для изготовления стеклянного волокна и сами эти волокна. Швабе уже использовал для формования волокна насадку с маленькими отверстиями – прообраз фильеры (см. ниже). Были также предприняты попытки (неудачные) напрямую прясть древесные волокна целлюлозы, а для компенсации их недостаточной длины, гибкости и прочности вводить добавки различных смолистых веществ или каучука. Некто Аудемарс из Лозанны (Швейцария) в 1853 г. предложил использовать для изготовления нити раствор коллодия. Первые опыты в этом направлении провел Одеман (тоже из Лозанны), который даже запатентовал в 1855 г. способ получения волокна из вязкого раствора нитрованной целлюлозы с добавками натурального каучука. Для вытягивания нитей использовались стальные иглы (см. Приложение к главе 4, Техничко-исторический экскурс № 7, п. 19).

Ключевым в деле получения искусственных волокон стало изобретение фильеры, которое приписывается французу Ознаму, и произошло это в 1862 г. Фильера – это похожий на наперсток металлический колпачок³³ с отверстиями, предназначенный для первичного формования волокна продавливанием через них раствора или расплава полимера³⁴. С этого момента определился и сам подход к получению искусственных волокон: формование полимерной жидкости с помощью фильеры с последующим отверждением полимера либо за счет охлаждения, либо за счет испарения растворителя (т. н. «сухой» способ), либо за счет потери полимером растворимости при прохождении заготовки через ванну с жидким нерастворителем («мокрый» способ). Отверждение расплавов полимеров осуществляется за счет остывания заготовки волокна во встречном потоке воздуха. После формования непрерывное³⁵ волокно наматывается

³¹ В «Толковом тарифе» 1892 г. Д.И. Менделеев отмечает, что стоимость всех добываемых в мире металлов, включая драгоценные, уступает стоимости производящихся за тот же период природных волокон.

³² Напомним, что тогда было совершенно непонятно, почему волокна можно тянуть из раствора нитроцеллюлозы, желатина, казеина или хитина, но они не получаются, например, из меда, вара или патоки – тоже ведь вязкие субстанции (см. 5.3.1).

³³ Фильера для формования волокон из расплава имеет форму пластины.

³⁴ Современная фильера может содержать сотни и даже тысячи отверстий, диаметр которых может лежать в диапазоне от 0,06 до 0,1 мм. Форма отверстий не обязательно круглая, но из-за «фильерного набухания» (см. Полимерный словарь) и поверхностного натяжения жидкости поперечное сечение волокон всегда имеет сглаженный профиль.

³⁵ Непрерывное волокно удобно для изготовления тканей, но из-за того что хлопок, лен и шерсть – относительно короткие волокна, все существовавшее технологическое оборудование было приспособлено под них. В то же время пряжа из короткого (штапельного) волокна, имеющего длину 40–150 мм, более объемна и позволяет увеличить производительность прядильных машин. Поэтому искусственное непрерывное волокно пришлось резать или использовать для его текстильной обработки специально разработанное оборудование.



Граф Гильер Шардоне (1839–1924), французский изобретатель и промышленник, создатель технологии производства первого искусственного (нитроцеллюлозного) волокна

на шпули с одновременной или последующей ориентационной (упрочняющей) вытяжкой. Иногда используются и другие дополнительные операции.

Впервые в 1883 г. подобный процесс был реализован в лабораторном варианте и запатентован английским ученым Джозефом Сваном (Sir Joseph Wilson Swan, 1828–1914)³⁶, который в поисках материала для нити накаливания в электролампе изготовил нитроцеллюлозные волокна с последующим их омылением (т. е. в данном случае отщеплением нитрогрупп) до исходной целлюлозы. Он же и придумал название своему изобретению – «искусственный шелк». Сэр Сван представил на выставке в Лондоне в 1884 г. образцы красивой блестящей ткани, изготовленной из нового волокна, но не предпринял ничего для промышленного освоения метода. Зато это сделал уже в том же году французский химик и промышленник Гильер Шардоне (Louis-Marie Hilaire Bericaud Chardonnet), который разработал и организовал производство по оригинальной по

тем временам технологии формования искусственного волокна экструдированием (продавливанием) раствора нитроцеллюлозы через сужающиеся стеклянные капилляры³⁷ с последующим отверждением волокон сушкой в теплом воздухе. Шардоне долго пытался бороться с чрезвычайной горючестью новых волокон при сохранении их привлекательного внешнего вида и отличных механических свойств. В частности, ему принадлежит разработка весьма оригинального метода «поверхностного разнитрования», заключающегося в обработке нитрошелка раствором серной печени³⁸, но и этого оказалось недостаточно для обеспечения пожаробезопасности волокна. В итоге Шардоне остановился на полном омылении нитроцеллюлозы³⁹ и стал

³⁶ Д. Сван известен также своими работами в области фотографии, прежде всего изобретением «серебряной» технологии, в частности светочувствительной бумаги, содержащей бромид серебра (1871 г.). При разработке вакуумной лампы накаливания Д. Сван сначала конкурировал, а затем сотрудничал с Т.Э. Эдисоном. Нитроцеллюлозная нить стала важным шагом на пути увеличения ресурса работы таких ламп.

³⁷ Выходной диаметр этих капилляров составлял всего 0,1 мм, а применение именно стеклянной фильеры было вызвано, скорее всего, простотой ее изготовления стеклудувным способом, абразивной стойкостью материала и тем обстоятельством, что стекло прекрасно противостоит химически агрессивной среде. Современные фильеры для формования вискозы изготавливают из сплава благородных металлов.

³⁸ Продукт сплавления серы с поташем (карбонатом калия), имеющий бурый цвет, похожий на цвет печени. Состоит из смеси полисульфидов, сульфита и сульфата калия.

³⁹ В настоящее время полимер из полностью омыленной (денитрованной) нитроцеллюлозы применяется для изготовления мембран для разделения коллоидных растворов, особенно коллоидов биологического происхождения, например, в аппаратах для гемодиализа и в «искусственной почке».

производить волокно, получившее позднее за рубежом название – «Rayon»⁴⁰. Ткань из новых волокон, которой изобретатель дал название «шелк Шардоне», демонстрировалась на Парижской выставке 1889 г., а уже в 1891 г. Г. Шардоне организовал масштабное промышленное производство искусственного волокна (см. Приложение к главе 4, Техничко-исторический экскурс № 7).

4.2.3. Искусственные пластмассы, волокна и пленки начала XX века

Начало XX в. не ознаменовалось качественным скачком технологии полимерных материалов. Еще не было путеводной нити – теории высокомолекулярных соединений, поэтому поиск продолжал быть слепым и малорезультативным.

Целлофан, подобно целлулоиду, можно назвать полимером-долгожителем. Изобретателем (1908 г.) этой пленки из восстановленной ксантогенатной целлюлозы (она же гидратцеллюлоза, см. Приложение к главе 4, Техничко-исторический экскурс № 7) стал швейцарский химик Жак Эдвин Бранденбергер, (Jacques Edwin Brandenberger, 1872–1954), который уже в 1913 г. организовал производство этого красивого, прозрачного, экологически чистого материала. В настоящее время целлофан производят в основном методом экструзии (дешевая и производительная технология) и транспарентным способом – «мокрая» коагуляция с сушкой пленки на барабане (получается лучшая по оптическим свойствам пленка). Во всех случаях к целлюлозе добавляют пластификатор – глицерин, чтобы повысить гибкость пленки. Целлофан прозрачен, блестящ, приятен на ощупь, биоразлагаем, безвреден, имеет низкую паро- и газопроницаемость, стоек к действию жиров и микроорганизмов, но неэластичен и, как все материалы на основе целлюлозы, теряет прочность при увлажнении. Основное применение пленки из восстановленной целлюлозы – упаковка как пищевых, так и многих других товаров (см. Приложение к главе 4, Техничко-исторический экскурс № 8).



Жак Эдвин Бранденбергер (1872–1954), изобретатель целлофана

Другой искусственный полимерный материал начала XX в. – **галалит** (galalith), он же эриноид (erinoid), он же французский бакелит – оказался не столь долговечным как целлофан и целлулоид: ему пришлось конкурировать с синтетическими полимерами, и это соревнование было проиграно.

⁴⁰ Французское слово «гауон» означает луч. Возможно, что расходящийся от намоточного устройства к фильере пучок блестящих волокон кому-то показался похожим на луч прожектора.

Основой галалита, изобретенного немецким химиком Шпигелем в 1897 г., был пищевой белок казеин, полученный из снятого молока и подвергнутый денатурации (см. Полимерный словарь) формалином. Материал допускал смешение с самыми различными наполнителями и прекрасно имитировал рог, черепаховый панцирь, мрамор, бирюзу, коралл, янтарь. Делали из него практически весь ширпотреб: мыльницы, пробки, безделушки и статуэтки, а одно время даже граммофонные пластинки, но главной продукцией все же были пуговицы. Рассказывают, что на платьях наших прабабушек были галалитовые пуговицы очень красивых и разнообразных цветов⁴¹. Основное производство галалита было сосредоточено в Германии и во Франции. В СССР галалитовая фабрика – трест «Мосхимоснова» – открылась в Москве в 1928 г. и работала на германском оборудовании. Закрылась фабрика только в 1967 г.⁴²

Следующее важное событие эпохи искусственных полимеров – изобретение ацетатов и других эфиров целлюлозы. **Ацетилцеллюлозу** впервые получил в 1869 г. французский химик Поль Шютценбергер (Paul Schützenberger, 1829–1897), а затем, в 1894 г., англичане Ч.Ф. Кросс и Э.Д. Беван разработали усовершенствованную технологию ее производства. Сначала новый полимер использовали в качестве термопластичного материала, и его создание связано с именем немецкого химика А. Айхенгрюна (1909 г., фирма Bayer AG). От этих ныне забытых материалов сохранились только названия: целлон и сикоид. Новые искусственные пластики не содержали камфоры (иногда они содержали в качестве пластификатора трифенилфосфат). Это позволило резко снизить их горючесть, а отсюда был уже один шаг до создания пожаробезопасной фото- и киноплёнки^{43,44}.

Более широкое применение ацетилцеллюлозы началось во время Первой мировой войны. Швейцарцы, братья Камилл и Генри Дрейфус (Camille (1878–1956), Henry (1882–1944) Dreyfus), организовали производство ацетатного лака (старое название целлон-лак) для пропитки обтянутых тканью крыльев самолетов того времени. Но война закончилась, потребность в лаке резко сократилась, и надо было как-то утилизировать наработанные запасы. Выход был найден в изготовлении ацетатного волокна, производство которого под названием целаниз (celanese) было запущено в 1921 г. Существует две разно-

⁴¹ Делали пуговицы и из целлулоида, и из целлона, и даже из пластической целлюлозы, т. н. вискоида (см. Приложение к главе 4, Технический экскурс № 1). Сейчас для этого чаще применяют непредельные полиэфиры, и тоже очень неплохо получается.

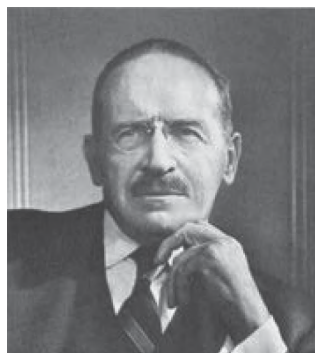
⁴² Судьба технологий непредсказуема и, кто знает, может быть, по мере нарастания дефицита нефтепродуктов галалит снова обратит на себя внимание производителей пластиков.

⁴³ Целлон был также одним из первых небьющихся стекол для автомобилей, из него изготавливали циферблаты, электротехнические детали, стекла очков. Материал был и химически устойчив: на него не действовали сложные эфиры, смесь спирт-эфир, масла и керосин.

⁴⁴ Для изготовления кино-, фото- и магнитофонных лент в разное время использовали целый ряд полимеров, но в конце концов остановились на полиэтилентерефталате (PET, он же – полиэстер, полиэфир, лавсан). Все отрасли, использовавшие эти пленки, давно перешли на «цифру».

видности ацетилцеллюлозы: триацетатцеллюлоза (она же – первичный ацетат) и просто ацетат целлюлозы (он же вторичный ацетат). Первый из них представляет собой продукт более глубокого замещения оксигрупп (до 62 %) и производится с 1950 г. под маркой «Tricel» (Великобритания), а с 1954 г. «Ardel» (США). Триацетатцеллюлоза растворима в метиленхлориде и хлороформе, что очень неудобно (производство метиленхлорида вообще пришлось создавать с нуля). По свойствам триацетатцеллюлозное волокно гораздо ближе к синтетическим волокнам: прочное во влажном состоянии (потери прочности всего 15–20 %), теплостойкое, термопластичное, труднозагрязняемое, но малогигроскопичное (см. Приложение к главе 4, *Технический экскурс № 10*). Ткани из триацетатного шелка практически не усаживаются при стирке, быстро сохнут, прекрасно «держат» заглаженные складки⁴⁵, пропускают УФ-лучи. Волокно это довольно дорогое, но, тем не менее, производится в течение многих десятилетий и используется для изготовления высококачественных текстильных и трикотажных изделий, например галстуков.

Вторичный ацетат целлюлозы содержит до 52–56 % ацетатных групп, и получают его специальной обработкой (частичным омылением) триацетатцеллюлозы. Волокно из ацетата целлюлозы очень похоже по свойствам на натуральное, но в то же время труднозагрязняемое и термопластичное, что позволяет даже выдавливать рельеф на текстильных изделиях. Вполне ожидаем высокий уровень потери прочности этого волокна в увлажненном состоянии (до 40–45 %). Полимер растворим в ацетоне, что удобно с технологической точки зрения. Несмотря на это волокно применяется в текстильной промышленности ограниченно. Вторичный ацетат целлюлозы нашел оригинальные применения, что, между прочим, возможно для многих полимеров, надо только хорошо поискать. Так, исключительно волокном из этого полимера наполняют фильтры для сигарет, поскольку, как оказалось, они хорошо адсорбируют продукты термодеструкции табака. Из вторичного ацетата целлюлозы также часто изготавливают электроизоляцию проводов, искусственную кожу, искусственные волосы, а также мембраны и полые во-



Камилл Дрейфус
(1878–1956), изобретатель
и организатор производ-
ства ацетилцеллюлозных
волокон



Генри Дрейфус
(1882–1944), изобретатель
и организатор производ-
ства ацетилцеллюлозных
волокон

⁴⁵ Свойство малосминаемости (и несминаемости) тканей прямо связано с эластичностью волокон. Ацетатцеллюлозные волокна обоих видов в два раза более эластичны, чем волокна вискозные и медно-аммиачные.

локна для ультрафильтрации и обратного осмоса (см. Приложение к главе 8, Технический экскурс № 7, п. 1).

Нельзя не упомянуть о других сложных и простых эфирах целлюлозы, которые не только сыграли заметную роль в истории полимеров, но и проявили завидное долголетие. Можно сказать, что химики «выжали» все из этого природного полимера, что стало возможным благодаря доступности сырья и большому запасу времени. Действительно, в течение первой половины XX в. были синтезированы и нашли применение: метилцеллюлоза, этилцеллюлоза, этилметилцеллюлоза, метилоксипропилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, бензилцеллюлоза, оксипропилцеллюлоза, цианэтилцеллюлоза, этилэтоксигетилцеллюлоза и оксигетилцианэтилцеллюлоза (простые эфиры), а также ацетобутират целлюлозы, ацетосукцинат целлюлозы и ацетофталат целлюлозы (сложные эфиры). Общее направление применения этих полимеров: недорогие поверхностно-активные вещества, загустители для пищевых продуктов и лекарств, оболочки лекарственных средств, ионообменные смолы (целлюлозоиониты). Наиболее важна среди этих полимеров – этилцеллюлоза, или этоцел, прочный, упругий, гибкий, прекрасно формующийся и трудно воспламеняющийся материал. Применяется (наряду с другими эфирами целлюлозы, прежде всего нитратом) для изготовления этролов – материалов, возникших во времена бурного развития новых средств коммуникации. Раньше из этих красивых материалов делали штурвалы, рули, детали радиооборудования, шкалы приборов, линейки и трафареты. Теперь наиболее известной областью их применения является изготовление оправ очков⁴⁶.

Природные и искусственные полимеры играли и продолжают играть значительную роль в современном мире. В то же время растущие запросы техники и требования все большего комфорта в быту вызвали к жизни многочисленные, уникальные по свойствам и уже давно ставшие незаменимыми синтетические полимеры. Свойства этих материалов, а также история их создания интересны сами по себе. Поскольку материалы на основе синтетических полимеров производятся в мире в количестве десятков миллионов тонн в год, и они буквально окружают нас со всех сторон, то знания в этой области очень полезны, т. к. позволяют читателю-неспециалисту грамотно решать на производстве и дома множество неизбежно возникающих проблем. Этим и многим другим вопросам посвящены гл. 4.4 и 6–9 данной книги.

⁴⁶ Очки – настолько привычный предмет, что мы не задумываемся о том, что к материалу для изготовления оправ предъявляется комплекс очень жестких требований: сохранение гибкости и устойчивости к ударам в диапазоне температур от –50 до +50 °С, низкий коэффициент термического расширения (а то стекла могут выпасть на жару или треснуть на морозе), безвредность, трудновозгораемость, красивый внешний вид, легкость формования, доступное сырье. Между прочим, несмотря на достигнутый высокий уровень полимерных технологий, другие материалы (кроме этролов и некоторых металлов) для этих целей не применяются. На этом примере вы можете убедиться, что от полимеров требуется не просто высокий уровень свойств, а, главное, сочетание этих свойств в определенных пределах (см. Приложение к главе 10, Технический экскурс № 2).

4.3. Сок «плачущего дерева» и синтетические каучуки

4.3.1. *Натуральный каучук*

Первое упоминание о каучуке встречается у испанского автора Антонио Герреры, который в книге «Новый мир» (1521 г.), посвященной второму путешествию Колумба в Америку (1493–1496 гг.), пишет об изготовлении индейцами мячей из смолистого сока⁴⁷ некоторых деревьев. Хуан де Торквемада в книге «Monarquia Indiana» («Индийское королевство», 1615 г.) тоже упоминает об этом факте и описывает процесс добычи туземцами сока из деревьев гевея (лат. *Nevea brasiliensis*). Индейцы собирали сок из надрезов на коре деревьев и, высушивая его в дыму костра⁴⁸, изготавливали фляги, грубую, непромокаемую обувь, пропитывали плащи. В 1736 г. французский географ Шарль Кондамин⁴⁹ (Charles Marie de la Condamine) прислал во Францию несколько рулонов каучука и описание его применения индейцами. Сам термин «каучук» является искажением слов «каа» – дерево и «о-чу» из языка индейцев тупи-гуарани и означает в буквальном переводе «дерево, которое плачет». В различных источниках того и более позднего времени необычный материал называли: *cachuchu*, *coutchouc*, *gum elastic*, *the India rubber*. В 1751 г. в Кайенне (северо-восточная область Южной Америки) каучук обнаружил другой исследователь – Трисмау (Trismau). Позднее выяснилось, что подобные по свойствам латексы можно получать из целого ряда тропических и нетропических растений.

Высушенный латекс застывает в плотный аморфный эластичный материал, обладающий уникальной способностью к деформации на 500–1000 % с быстрым восстановлением формы после снятия нагрузки. На морозе каучук охрупчивается, а при небольшом подогреве начинает выделять неприятный запах, становится липким и течет даже под действием собственного веса (см. Приложение к главе 4, *Технико-исторический экскурс № 11*).

⁴⁷ Латекс (каучуковое молоко) не является соком гевеи, и его физиологическая роль в растениях полностью не выяснена до сих пор.

⁴⁸ Иногда латекс сушили на солнце, тогда получался каучук желтоватый снаружи и белый внутри, т. н. *smoked sheet* (англ. – копченый лист), каучук, отвержденный в дыму костра, имеет более темный «прокопченный» цвет (и запах).

⁴⁹ Ш. Кондамин, между прочим, был членом совсем молодой тогда Санкт-Петербургской академии наук. В его сообщении есть такие строки: «В провинции Эсмеральда растет дерево, называемое местными жителями «геве», которое из разрезов коры выделяет белый млечный сок. Последний постепенно затвердевает и темнеет на воздухе. В провинции Кито его наносят на ткани и делают их таким образом непромокаемыми. Такое же дерево растет на берегах Амазонки, туземцы добывают из него «каучу». Из этого материала они изготавливают водонепроницаемые, цельнолитые, сапоги. Они обмазывают им глиняные формы в виде бутылок, когда сок затвердеет, форму разбивают и вынимают ее куски через горловину, получая легкие небьющиеся сосуды, удобные для хранения жидкостей».

В XVIII в. каучук в Европе был еще большой редкостью, долгое время это вещество оставалось курьезом и служило разве что экспонатом кунсткамер и материалом для изготовления детских игрушек. Первое практическое применение натурального каучука упомянуто в работах Парижской академии наук от 1752 г., где этот материал предлагалось использовать для стирания записей, сделанных свинцовым карандашом. В английском языке (в отличие от других языков⁵⁰) слово каучук имеет неожиданную форму – rubber. Оказывается, что это слово – производное от английского же глагола to rub (тереть), и было оно предложено еще в 1770 г. знаменитым английским ученым Джозефом Пристли⁵¹ (Joseph Priestley, 1733–1804). Таким образом, в буквальном переводе с английского каучук означает стиратель, стерка, а по-русски – просто ластик (слово, также происходящее от gum elastic, англ. – каучук). Современные ластики изготавливают из мягкой маслonaполненной резины на основе синтетического каучука.

События в истории развития каучука в те времена происходили редко. Известно, что в 1771 г. некто С. Пиль получил в Англии привилегию на выделку непромокаемых тканей путем нанесения нагретого каучука с помощью щетки. Его соотечественник Джон Кларк в 1813 г. обнаружил, что каучук растворяется в скипидаре, и организовал производство надувных матрацев. Результаты в обоих случаях были неудовлетворительными из-за неравномерности нанесенных слоев, а также из-за липкости и очень неприятного запаха деструктирующего каучука.

В декабре 1783 г. известный французский физик Жак Шарль⁵² (Jacques Alexandre César Charles, 1746–1823) вместе с помощником поднялся в воздух на воздушном шаре, наполненном водородом⁵³. Это был хронологически второй пилотируемый полет на воздушном шаре. (Первыми пилотами были Жан-

⁵⁰ Фр. – caouchouc, kautschuk (резина – Gummy), исп. – caucho, итал. – gomma.

⁵¹ Д. Пристли прожил яркую и необычную жизнь. Это был великий ученый-химик и лингвист, блестящий экспериментатор, религиозный мыслитель-радикал и большой оригинал. Он открыл кислород, аммиак, диоксиды азота и серы, «веселящий» газ (N_2O), угарный газ (CO), хлористый водород, электропроводность углерода и в то же время до конца жизни верил в мифический флогистон, оставаясь последним, кто поддерживал эту теорию. Владел (кроме европейских) древнееврейским, греческим, халдейским, сирийским и арабским языками. Смело отрицал ряд догматов христианства (!) и доказывал свою правоту с помощью древних книг. Не взирая на обстоятельства, стоял за гражданские и религиозные свободы, горячо поддержал Великую французскую революцию, за что разъяренная толпа сожгла его дом вместе с библиотекой и научным оборудованием. Эмигрировал в Америку, где через 10 лет был отравлен, возможно, агентами английского правительства.

⁵² Ученый известен по открытому им в 1787 г. закону Шарля, устанавливающему прямо пропорциональную зависимость давления газа от его абсолютной температуры. По поводу возникновения самой идеи использования горячего воздуха для наполнения воздушного шара существует легенда, что она пришла Дж. Монгольфье при наблюдении за движениями сорочки его жены, сушившейся над огнем.

⁵³ Водород для наполнения воздушного шара получали в течение нескольких дней действием серной кислоты на железные опилки. Всего было израсходовано 227 кг кислоты и 454 кг металла.

Франсуа Розьер и маркиз Франсуа д'Арландэс, сентябрь 1783 г.). Новый тип воздушного шара даже получил название по фамилии изобретателя – шарльер. Поскольку водород не мог удержаться в шаре из льняной ткани, который использовали братья Монгольфье (Joseph Michel, 1740–1810 и Jacques Étienne, 1745–1799 Montgolfier)⁵⁴, то ученому «пришлось» изобрести газонепроницаемый композиционный материал, а именно шелковую ткань, пропитанную латексом гевеи^{55,56,57}. Это позволило летательному аппарату диаметром 8,5 м продержаться в воздухе в течение 2,5 часов, подняться на высоту примерно 3 км и преодолеть расстояние до 40 км⁵⁸.

Время шло, и, несмотря на необычность свойств (а вернее, именно из-за них), каучук находил новые применения. Например, большую популярность (по понятным причинам) получили предметы одежды с эластичными элементами: носки, перчатки, белье и т. п. Для этого в ткань вплетали каучуковые нити, которые просто нарезали из пластин этого материала⁵⁹. Первая фабрика каучуковых изделий открылась в Вене в 1811 г., вторая – в США в 1832 г.⁶⁰,

⁵⁴ Пионеры воздухоплавания – братья Монгольфье – использовали для изготовления шара льняную ткань, проклеенную бумагой с помощью рыбьего клея, т. е. исключительно полимерные (природные и искусственные) материалы. Сами изобретатели на шаре не поднимались, отправив в полет экипаж оригинального состава: утка, овца и петух. Интересно, что братья Монгольфье одними из первых в Новое время применили для пропитки ткани воздушного шара противопожарные добавки (антипирены, они же ретарданты, см. Полимерный словарь).

⁵⁵ Быть может, именно это изобретение Ж. Шарля положило начало производству такого полезного материала, как клеенка (см. Приложение к главе 4, Техничко-исторический экскурс № 8).

⁵⁶ Оболочку современных воздушных шаров изготавливают из пропитанной синтетическими смолами нейлоновой ткани.

⁵⁷ Латекс был, возможно, единственным в то время веществом, подходившим для этого применения. Жидкость, которую можно нанести на ткань, а затем высушить с образованием эластичного, удерживающего водород слоя с хорошей адгезией. Нам не известно, как Ж. Шарль догадался использовать именно каучук, как он умудрился достать такое количество латекса и как он осуществлял пропитку и сушку ткани. Очень жаль, что это замечательное изобретение так напугало местных жителей, что сразу после приземления они буквально разорвали шар в клочья, а остатки с непонятым триумфом победителей протаскивали по улицам своего села. Невежество обычно сочетается с уверенностью в своей правоте, и этот тандем очень опасен.

⁵⁸ Результат, значительно превосходящий результаты полетов предшественников Ж. Шарля.

⁵⁹ Гораздо позднее был разработан способ получения уже не каучуковых, а резиновых нитей экструзией латекса в осадительную ванну с последующей ориентационной вытяжкой и вулканизацией. В настоящее время резаная резиновая нить с сечением квадратной формы применяется редко. Распространение получила гораздо более надежная экструзионная нить, имеющая круглое сечение. Мальчишки 60–70-х гг. (среди которых были и будущие авторы этой книги) всеми правдами и неправдами доставали именно «круглые» резинки. Официально – для авиамоделей, на самом деле – для рогаatok...

⁶⁰ В те годы существовала своеобразная статья импорта в США из Южной Америки: изготовленные индейцами грубые каучуковые бутылки, мячи и, особенно, обувь, на которую, несмотря на малопривлекательный внешний вид, была мода. Одна пара сапожек из индийского каучука стоила от 3 до 5 \$, что очень дорого, особенно учитывая непрактичность и недолговечность этих изделий.



Томас Хэнкок (1786–1865), изобретатель пластиката и основатель каучуковой промышленности Великобритании



Чарльз Макинтош (1766–1843), изобретатель водонепроницаемой ткани

и скоро большинство европейских стран уже имело аналогичные производства.

Эпохальным достижением в истории развития каучуковой промышленности было изобретение Т. Хэнкоком в 1820 г. пластиката (см. Приложение к главе 4, *Технико-исторический экскурс № 12*). Это устройство позволило резко улучшить качество каучука, стабилизировать его свойства, изготавливать смеси с различными наполнителями и растворы полимера, а также утилизировать отходы.

Еще одним ярким достижением стало открытие растворимости каучука в углеводородном растворителе, получаемом из каменноугольной смолы (англ. coal-tar naphtha). Это сделал в 1823 г. шотландский изобретатель и промышленник Чарльз Макинтош (Charles Macintosh⁶¹). Ему же принадлежала блестящая идея поместить слой каучука между двумя кусками ткани, чтобы исключить прямой контакт с липким водонепроницаемым слоем и защитить последний от прямого действия солнечного света и кислорода. Так были изобретены знаменитые непромокаемые плащи-макинтоши⁶².

Нельзя не упомянуть о существовании других (кроме гевей) латексов и продуктов их переработки, хотя масштаб их применения всегда был гораздо скромнее. Это гуттаперча и близкие к ней по свойствам балата (balata) и чикл (chicle). Гуттаперча (от малайск. getah – смола и Pertja – местное название острова Суматра) представляет собой термопластичный водонепроницаемый

⁶¹ Ч. Макинтош был известным в свое время изобретателем. Ему принадлежит ряд серьезных инноваций в химической промышленности Англии: способ получения ацетатов свинца и алюминия, берлинской лазури, квасцов, хлорной извести, а также доменный процесс с принудительным вдуванием воздуха.

⁶² Производство непромокаемых плащей началось в 1836 г. Сначала это изобретение принесло Ч. Макинтошу богатство и чуть ли не общенациональную славу, но в первые же теплые дни каучук размягчился и стал вытекать из плащей, причиняя их владельцам очень большие неудобства. В результате Ч. Макинтош разорился так же быстро, как разбогател, и даже подвергался публичным оскорблениям. Кроме того, у макинтошей был еще один недостаток: отверстия, оставленные иглой портного, пропускали воду. Несмотря на все эти казусы, слово «mackintosh» в английском языке до сих пор означает «непромокаемый плащ», правда по неизвестной нам причине это слово все же отличается на одну букву от фамилии изобретателя. Случайно, или таким скрытым образом тактичные англичане сохранили в истории свое недовольство незадачливым изобретателем?

материал^{63,64}, макромолекулы которого являются т. н. *транс*-изомером полиизопрена (рис. 4.1). Здесь мы встречаемся с проявлением одной из разновидностей стереоизомерии (от греч. stereos – объемный, пространственный), которая заключается в том, что заместители (участки макромолекулы в данном случае) по-разному расположены по отношению к двойной связи. Каучук имеет *цис*-строение, т. е. заместители при двойной связи $\text{C}=\text{C}$ расположены по одну сторону от последней. Этого отличия в строении макромолекул оказалось достаточно для того, чтобы свойства материалов существенно отличались. Действительно, гуттаперча термопластична, прочна и гибка, но, в отличие от каучука, неэластична при комнатной температуре⁶⁵.

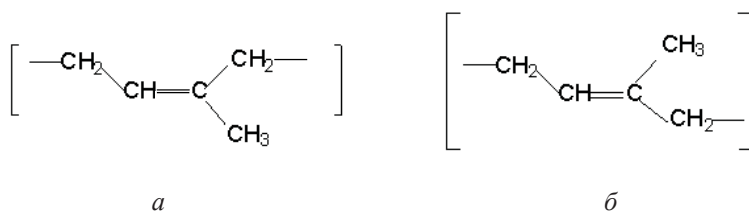


Рис. 4.1. Структура повторяющихся звеньев: *a* – *цис*-полиизопрена (каучук);
б – *транс*-полиизопрена (гуттаперча)

Уже отмечалось, что каучук обладает двумя важнейшими свойствами, которые обуславливают его широчайшее промышленное применение. Первое – в невулканизованном состоянии он пластичен, т. е. течет под действием тепла и нагрузки и может быть сформован в то или иное изделие. Второе – в вулканизованном состоянии каучук упруг и после растяжения (очень большого) быстро восстанавливает первоначальную форму, т. е. проявляет свойство, названное позднее высокоэластичностью. История открытия способа улучшения свойств каучука путем его вулканизации изложена в 4.2.1 и в *Приложении к главе 4, Исторический экскурс № 2 и Технический экскурс № 3*.

⁶³ Водопоглощение гуттаперчи за 2 года составляет всего 0,2 %.

⁶⁴ Впервые применил гуттаперчу в качестве водоотталкивающей изоляции электропроводов немецкий инженер Вернер фон Сименс (Ernst Werner von Siemens, 1816–1892), который изобрел специальный пресс для нанесения изоляционного слоя на провод. В. Сименс – один из основателей фирмы Telegraphenbauanstalt Siemens & Halske (1847 г.), а позднее – Siemens AG, член Санкт-Петербургской АН (1882 г.).

⁶⁵ Такая на первый взгляд незначительная разница в геометрической форме повторяющегося звена – и такое различие свойств! Причина в большей склонности *транс*-изомера полиизопрена к кристаллизации. Такого рода большие различия в свойствах, вызванные незначительными изменениями структуры полимера, встречаются довольно часто (см., например, 6.1.1 и 6.2) и могут рассматриваться как одно из проявлений «полимерной специфики». Гуттаперча при 25 °С кожиста, гибка и малоэластична, хотя удлинение при разрыве большое – 500–700 %. При 40 °С она размягчается, при 62–65 °С легко формуется, вытягивается в нити, трубки, а при 100 °С становится клейкой. Основное применение гуттаперчи в прошлом – клей (в том числе сапожные, говорят, очень хорошие были клеи), гидроизоляция и компонент жевательной резинки; в настоящее время, кажется, только мячи для гольфа и гуммирование (см. Полимерный словарь) химической аппаратуры.

Следующее ключевое в истории натурального каучука событие произошло в 1876 г., когда англичанин Генри Вихэм (Sir Henry Wickham) контрабандой вывез из Бразилии семена гевеи, на основе которых вскоре были созданы плантации на Цейлоне и Малайском полуострове. С этого времени каучук не только стал более доступен, но и качество его стало гораздо более стабильным.

В 1877 г. американский промышленник Чепмен Митчелл (Chapman Mitchell) предложил технологию восстановления отходов каучука через их обработку серной кислотой, а в 1905 г. его соотечественник химик Артур Маркс (Arthur H. Marks) разработал более совершенный метод щелочной регенерации.

Большое значение для развития отрасли имело изобретение американским химиком (учеником А.Г. Маркса) Джорджем Оенслэгером (George Oenslager) первых активаторов (ускорителей) вулканизации, которыми стали анилин и тиокарбамид. Скорость процесса удалось увеличить на 60–85 %.

Настоящей революцией стало изобретение в 1916 г. печи для ускоренного старения резин. Именно после этого были найдены эффективные противоста- рители (антиоксиданты) для каучука и других полимерных материалов.

Конец XIX и начало XX вв. характеризуются бурным ростом производства и потребления натурального каучука, который часто называют каучуковой лихорадкой (англ. gubber boom). На мировом рынке было продано этого продукта (в тыс. т): в 1890 г. – 28,9; 1910 г. – 69,4; 1920 г. – 370; 1930 г. – 815,5; 1937 г. – 1159. Цены росли непрерывно, а ведь каучук – это стратегический материал, необходимый для производства шин, амортизаторов орудий, противогазов, обуви, шлангов, электроизоляции, различных герметизирующих прокладок. Между прочим, стало очевидно, что страны, которые можно отрезать от поставок каучука, становятся уязвимыми, особенно в случае войны. К таким странам относилась, прежде всего, Германия, которая действительно столкнулась с острым дефицитом каучука в периоды Первой и Второй мировых войн (что, кстати, дало мощные импульсы для научных исследований в этой области).

Трудности с поставками натурального каучука в конце 20-х гг. прошлого века испытывала и наша страна. Здесь пытались решить проблему одновременно по двум направлениям: подбором на территории СССР дикорастущих растений-каучуконосов и химическим синтезом. Недостатки немецкого метил-каучука были хорошо известны, поэтому в успех синтеза мало кто верил: еще бы, если у немцев не получилось, то куда уж нам, лапотным... Поэтому первоначально основные надежды возлагались именно на растительные источники. В результате серьезных исследований было показано, что одним из наиболее перспективных отечественных каучуконосов является среднеазиатское полукустарниковое эндемичное⁶⁶ растение тау-сагыз (тюрк. – горная смола или жвачка), найденное в горах Каратау в восточной части Казахстана. Безусловный интерес в этом отношении вызывали также травянистые растения кок-сагыз (тюрк. – зеленая смола), теке-сагыз и крым-сагыз (см. Приложение к главе 4, *Исторический экскурс* № 13).

⁶⁶ Эндемическое растение, или эндемик (от греч. endemos – местный, свойственный данной местности) – растение, не встречающееся в других районах планеты.

Несмотря на чрезвычайно быстрое (ударное, как тогда говорили) открытие и введение в культуру отечественных и интродуцированных каучуконосов, они так и не смогли в полной мере удовлетворить потребности промышленности. Позднее, в связи с успехами в создании синтетического каучука, от идеи использования отечественных каучуконосов отказались окончательно.

4.3.2. Краткий и простой рассказ о долгой и трудной истории создания синтетических каучуков

Создание промышленного производства синтетического каучука (СК)⁶⁷ являлось исключительно сложной задачей, и совершенно не случайно в США в период Второй мировой войны решение этой проблемы приравнялось по важности к ядерному проекту. В 1942 г. президент Ф.Д. Рузвельт обратился к нации с призывом сдавать на нужды обороны старые резиновые изделия (для производства регенерата резины). Хотя за месяц было собрано 450 тыс. т вторсырья, это не могло решить проблему в целом. Надо учитывать, что возникновение потребности в СК пришлось на начало XX в., когда еще отсутствовали необходимые знания о молекулярном строении полимеров и их связи с особыми свойствами эластомеров. Эти знания были получены только в 1922 г. и позднее (работы Г. Штаудингера, см. 4.4.2 и 5.4), а до этого работа исследователей больше напоминала «поиски черной кошки в темной комнате...», правда, в отличие от случая Конфуция, «кошка в комнате» все же присутствовала.

Начало начал в долгом пути к СК положил сам Майкл Фарадей⁶⁸ (Michael Faraday, 1791–1867), который еще в 1826 г. выделил из продуктов термодеструкции каучука его мономер – *изопрен*⁶⁹. Он же предположил, что каучук можно воссоздать на основе этого вещества. Позже к тому же выводу пришел французский ученый Гюстав Бушарда (Gustave Bouchardat, 1842–1918), кото-

⁶⁷ Традиция есть традиция, но, строго говоря, полимеры, которые мы сегодня называем синтетическими каучуками (кроме полиизопрена), должны называться заменителями натурального каучука или синтетическими эластомерами, т. к. имеют химическое строение, а иногда и элементный состав макромолекул, отличные от натурального каучука.

⁶⁸ М. Фарадей был одним из величайших ученых в истории науки. Кроме общеизвестных достижений в области электродинамики и в других областях физики, ему принадлежат блестящие химические исследования: сжижение хлора и др. газов; открытие бензола, бутена, сульфокислот, изопрена, установление законов электролиза. В те времена среди химиков бытовало мнение, что в каменноугольной смоле (продукте сухой перегонки каменного угля, действительно представляющем собой смесь очень многих веществ) можно найти любое соединение, надо только уметь ее разогнать (т. е. разделить перегонкой). Так, И.Р. Глаубер (Johann Rudolph Glauber, 1604–1670) из каменноугольной смолы впервые выделил сырой бензол (1649 г.), а М. Фарадей, имея в качестве оборудования одну реторту, выделил из этого продукта 40 (!) органических веществ, что нельзя назвать иначе как гениальным экспериментаторским мастерством и не менее гениальным «чувством вещества» (см. гл. 6).

⁶⁹ Результаты М. Фарадея подтвердили английские химики – Ф. Химли (1835 г.) и В. Тильден (1882 г.).

рому также удалось в 1875 г. получить изопрен из продуктов деструкции каучука. Бушарда пошел дальше: он димеризовал и даже полимеризовал изопрен, используя нагрев, а затем, в 1879 г. под действием углекислоты, а позже – соляной кислоты. Так, видимо, впервые было получено синтетическое каучукоподобное вещество⁷⁰.

Изопрен C_5H_8 относится к классу химических соединений, носящих название сопряженных диенов, т. е. углеводородов с двумя двойными связями, разделенными одной обычной связью углерод–углерод. Это вещество было впервые синтезировано И. Л. Кондаковым⁷¹ (хотя ему и не удалось идентифицировать полученное соединение, рис. 4.2). Структуру изопрена расшифровал в 1897 г. русский химик Владимир Николаевич Ипатьев⁷² (см. Приложение к главе 4, *Исторический экскурс № 14*)⁷³. Вещество это оказалось довольно трудным с точки зрения синтеза⁷⁴, поэтому внимание исследователей сначала привлекли другие диены: бутадиев (дивинил) и 2,3-диметилбутадиев (диизопропенил, рис. 4.2). Предполагалось (и не без оснований), что из этих веществ также можно синтезировать каучуки.

Диизопропенил впервые в 1889 г. получил и в 1896 г. полимеризовал его до каучукоподобных продуктов русский химик Николай Николаевич Мариуца (1863–1896). Эта реакция была более подробно изучена И. Л. Кондаковым, он же в 1900 г. полимеризовал диизопропенил на спиртовой щелочи и также получил каучукоподобное вещество.

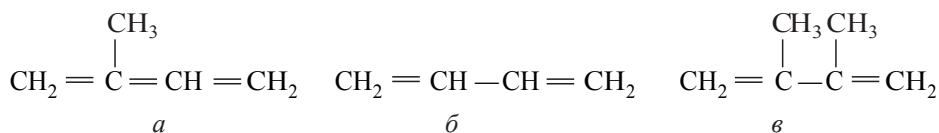


Рис. 4.2. Химические формулы некоторых каучукообразующих диенов: а – изопрена; б – бутадиев (дивинил); в – 2,3-диметилбутадиев (диизопропенил)

Позднее, в 1910 г., английские ученые Мэтьюз (Mathews) и Стрейндж (Strange) и, независимо от них, немец К.Д. Гарриес (Carl Dietrich Harries, 1866–1923) предложили катализ полимеризации диизопропенила под действием щелочных металлов.

⁷⁰ Загустевание на свету наиболее летучего продукта термодеструкции каучука наблюдал в 1860 г. английский химик Гревилл Вильямс, он же назвал это вещество изопреном.

⁷¹ Кондаков Иван Лаврентьевич (1857–1931), русский химик, ученик А.М. Бутлерова, занимался катализом реакций непредельных углеводородов.

⁷² Еще раньше, в 1882 г. установил структуру изопрена и заполимеризовал это вещество английский химик В. Тилден (Sir William Augustus Tilden, 1842–1926). Он же предложил получать изопрен термообработкой скипидара – метод, не нашедший широкого применения из-за ограниченности сырьевого источника.

⁷³ Заполимеризовал изопрен под действием света и И.И. Остромысленский (1915 г.).

⁷⁴ В.Н. Ипатьев открыл путь синтеза изопрена через бромирование третичных спиртов (1897 г.). Академик А.Е. Фаворский (1860–1945), ученик А.М. Бутлерова, разработал метод синтеза изопрена через конденсацию ацетилена с ацетоном (1939 г.). В настоящее время применяется несколько методов синтеза изопрена, например каталитическое дегидрирование изопентена и реакция изобутилена с формальдегидом.

Полимеризацию бутадиена впервые в 1910 г. осуществил С.В. Лебедев, который использовал катализаторы Мэтьюза и Стрейнжа. Впоследствии эти работы были положены в основу создания промышленного метода синтеза первого качественного синтетического каучука (см. ниже).

Первая мировая война вынудила Германию форсировать работы по созданию заменителя натурального каучука. Для воюющей и отрезанной от источников сырья страны это был воистину вопрос выживания. Сложно представить, как именно удалось реализовать столь сложный и срочный проект (связанный с именами немецких ученых К.Д. Гарриеса, Ф. Гофмана и К. Кутеля), но, вероятно, очень важную роль сыграло мировое лидерство, удерживаемое немецкими химиками в течение всего предшествующего столетия, а также использование результатов работ английских и русских специалистов. Так или иначе, но уже в 1916 г. в г. Ливеркузене был запущен промышленный процесс получения полидиметилбутадиена, получившего название метил-каучука. Это был первый в мире промышленный синтетический каучук.

Несмотря на все старания немецких химиков, качество метил-каучука оставалось очень низким⁷⁵, поэтому сразу после окончания войны и возобновления поставок натурального каучука это производство было закрыто навсегда⁷⁶. Но сама проблема не исчезла.

В 1926 г. на мировом рынке резко поднялись цены на натуральный каучук, и перед СССР во всей полноте встала проблема обеспечения этим стратегическим продуктом своей оборонной и автомобильной промышленности.

В том же году, 11 апреля, ВСНХ (Высший совет народного хозяйства) объявил всемирный конкурс на создание технологии СК. Условия конкурса требовали (в течение 20,5 месяцев) представить комиссии промышленную технологию производства каучука на основе отечественного и дешевого сырья в количестве не менее 2 кг. В конкурсе победил Сергей Васильевич Лебедев с группой сотрудников⁷⁷, которые в тяжелейших условиях разоренной стра-



Сергей Васильевич Лебедев (1874–1934), русский химик, создатель первого промышленного способа получения синтетического каучука высокого качества

⁷⁵ Автомобили с шинами из метил-каучука на время ночной стоянки приходилось поднимать на домкратах или подвешивать на цепях, иначе шины сильно деформировались вследствие течения полимера под нагрузкой (химическое течение, см. 5.5 и Полимерный словарь). На морозе шины трескались, пробег их не превышал 2 тыс. км.

⁷⁶ Всего было произведено около 2,5 тыс. т метил-каучука.

⁷⁷ За эту разработку была назначена премия 100 тыс. руб. (очень значительные средства по тем временам, напомним, что именно такую сумму выиграл в лотерею Мастер в романе М.А. Булгакова «Мастер и Маргарита» и ее хватило на несколько лет безбедной жизни), правда, победители получили только часть денег, т. к. условия конкурса были выполнены не в полном объеме (на том этапе не успели сделать технологическую разработку). Второе место заняла группа профессора Б. В. Бызова, пошедшая по пути получения дивинила из нефтяного сырья.

ны⁷⁸ без какой-либо помощи создали промышленно реализуемую технологию СК⁷⁹, получившего название натрий-бутадиенового каучука или СКБ^{80,81}. При создании технологии синтеза мономера (бутадиена) были использованы результаты собственных работ ученого, полученные еще до революции, а также работ по получению дивинила дегидратацией этанола⁸² русских ученых Б.В. Бызова и И.И. Остромысленского⁸³.

Первый блок СКБ весом 260 кг был получен на опытном заводе в Ленинграде 15 февраля 1931 г.^{84,85}. В апреле 1932 г. был введен в эксплуатацию первый завод СК в Ярославле⁸⁶, затем, в 1933 г., заводы в Ефремове и Воронеже. Производство СКБ быстро росло: 1933 г. – 2000 т, 1934 г. – 11000 т, а в 1935 г. – уже 25000 т. Качество СКБ было настолько высоким, что из него можно было делать шины, что со всей очевидностью доказали испытания на пробеге 1931 г. Москва–Ташкент⁸⁷, однако на практике в резиновую смесь все же вводили некоторое количество натурального каучука.

⁷⁸ Сохранилась информация, что финансовая поддержка (13 тыс. руб.) была оказана группе С.В. Лебедева по ходатайству С.М. Кирова (1886–1934), понимавшего исключительную важность решаемой проблемы.

⁷⁹ Интересно, что в качестве «реактора» для синтеза полибутадиена изобретатели использовали бутылки из-под лимонада, которые были способны выдержать давление до 15 атм. Позже, уже в гораздо более благополучные годы, исследователи использовали для хранения сжиженных диенов толстостенные бутылки из-под шампанского, причем обязательно ставили их в холодильник. Для конденсации дивинила конкурсанты применяли смесь льда с солью, причем лед сами рубили на Неве, а соль покупали в аптеке.

⁸⁰ По воспоминаниям очевидцев, двухкилограммовый образец первого советского каучука был отвезен в Москву сотрудником группы С.В. Лебедева – В.П. Краузе. Образец был похож на коврик медового цвета или на вареный хрящ и издавал весьма неприятный запах.

⁸¹ Заполимеризовать бутадиен в лаборатории на металлическом натрии удалось в 1926 г. немецкому ученому Г. Эберту (G. Ebert).

⁸² Практический выход реакции синтеза дивинила из этилового спирта на цинкоалюминиевом катализаторе не превышал 40 %. Синтез СКБ проходил в течение 3–5 суток при температуре от 20 до 50 °С.

⁸³ Иван Иванович Остромысленский, русский химик (см. 4.2.1, 4.3.1 и 4.4.2). Борис Васильевич Бызов (1880–1934), русский химик, предложивший методы получения диенов из нефтяного сырья.

⁸⁴ В 1931 г. Сергей Васильевич Лебедев был награжден орденом Ленина за «особо выдающиеся заслуги по разрешению проблемы синтетического каучука, имеющей исключительное значение для социалистического строительства Союза ССР». С.В. Лебедев умер 2 мая 1934 г. от сыпного тифа. Этот печальный факт дает возможность лучше понять, в каких условиях и какой ценой создавалась отечественная промышленность СК, да и вся промышленность. Последней волей ученого было перечисление его доли от премии за внедрение технологии (премия составляла 1 млн руб.) на оборудование лаборатории в Академии наук, что и было исполнено.

⁸⁵ Образец этой первой партии каучука хранится в Государственном музее Революции.

⁸⁶ Первые заводы СК строили в районах традиционного картофелеводства. Это связано с тем, что дивинил получали из этанола, а этанол – из продуктов брожения картофельного крахмала. Позднее в качестве сырья для получения дивинила стали применять синтетический спирт, а затем перешли на бутан и бутены.

⁸⁷ Для изготовления шин использовался каучук еще лабораторной наработки.

Первый СК на основе бутадиена имел ограниченную морозостойкость (не ниже $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$), и это было существенным недостатком в условиях нашей холодной страны. Дело в том, что при катализе полимеризации металлическим натрием только 30 % двойных связей располагалось в основной цепи полимера (т. н. 1,4-полимеризация, рис. 4.3). Другими словами, макромолекула каучука содержала много боковых винильных групп, затрудняющих вращение сегментов цепи вокруг связей С–С (т. е. повышающих энергию активации свободного вращения, см. 5.1 и 5.3). Повысить долю 1,4-присоединения и морозостойкость каучука удалось только после изобретения стереоспецифической полимеризации под действием катализаторов Циглера–Натта (см. 6.1.2), что случилось в конце 50-х гг.⁸⁸. При 50 % содержании двойных связей в основной цепи морозостойкость достигла минус $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при 75 % – уже минус $65\text{ }^{\circ}\text{C}$!

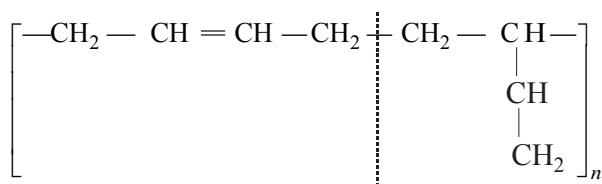


Рис. 4.3. Структура повторяющихся звеньев полибутадиена, полученного по методу С.В. Лебедева. Слева от пунктирной линии – звено, образованное в результате 1,4-присоединения, справа – звено, образованное в результате 1,2-присоединения

В США к решению проблемы СК подошли иначе. Первоначально эти работы велись в компании E.I. du Pont de Nemours группой Уильяма Хьюма Карозерса (см. 4.4.5). При этом были использованы результаты работ американского химика бельгийского происхождения Юлиуса Артура Ньюленда (Julius Arthur Nieuwland, 1878–1936) по синтезу дивинилацетилен (1922 г.) и полимеризации ацетилен до каучукоподобных продуктов⁸⁹. В качестве мономера был выбран хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3), т. е. вещество, молекула которого отличается от изопрена тем, что метильная группа заменена на атом

⁸⁸ В СССР стереорегулярный полибутадиеновый каучук с содержанием 1,4-цис звеньев 87–93 % получил название СКД (1965 г.).

⁸⁹ Работа Д.А. Ньюленда в области химии ацетилен имела последствия и другого рода – изобретение дихлор-2-хлорвиниларсина, известного как люизит. Это вещество получали конденсацией ацетилен с хлористым мышьяком и предполагали использовать в качестве боевого отравляющего вещества кожно-нарывного и общедовитого действия. В боевых условиях люизит ни разу использован не был, и большие его запасы были вывезены в СССР после окончания Второй мировой войны. Интересно, что существовала и разновидность люизита – дифенилхлорарсин. Обладая только раздражающим действием, он все же представлял большую опасность, т. к. был способен частично проникать через обычный поглотительный патрон противогаза. Неудержимый кашель и рвота заставляли снять противогаз, и человек становился беззащитен против других ОВ. Дифенилхлорарсин предполагалось распространять с помощью специальных полевых дымогенераторов, которые даже получили неофициальное название – «ядовитые свечи».

хлора. Полученный впервые в 1934 г. новый каучук, получивший название *неопрен*⁹⁰, оказался слишком дорог, чтобы изготавливать из него шины. В то же время уникальные свойства этого материала – прочность, негорючесть, масло и бензо-, озono- и химическая стойкость наряду с хорошей адгезией – обеспечили ему широкое применение в качестве изоляции проводов, защитной одежды, шлангов, транспортных лент, клеев⁹¹ и т. п.

Следующим рывком в области синтеза СК стала разработка *бутадиен-стирольного каучука*. Впервые это было сделано в Германии, сотрудниками компании I.G. Farbenindustrie Вальтером Боком и Эдуардом Чункуром (патент 1934 г.), а затем (в 1942 г.) начато промышленное производство в США. В годы Второй мировой войны из-за оккупации Японией многих районов Юго-Восточной Азии и островов Тихого океана (кроме Цейлона), США оказались отрезанными от источников натурального каучука. Это стимулировало работы по созданию синтетического заменителя, в качестве которого наиболее предпочтительным был признан сополимер бутадиена и стирола. В Германии новый каучук назвали BUNA-S⁹² (1935 г.), в США – GR-S^{93,94}, а в СССР – СКС. Разработка бутадиен-стирольного каучука была большим достижением полимерной химии. Введение в макромолекулу мономерных звеньев стирола (от 8 до 45 %) резко повысило прочность резины на его основе. Сырье было достаточно дешевым, а процесс полимеризации простым и воспроизводимым. Из нового материала можно было делать шины для автотранспорта, причем по прочности и износостойкости они даже превосходили шины из натурального каучука, а по стойкости к ионизирующим излучениям – большинство других каучуков.

Основной недостаток бутадиен-стирольного каучука – набухание в маслах и топливах – был преодолен в бутадиен-нитрильном каучуке, впервые синтезированном немецкими учеными Эрихом Конрадом (Erich Konrad) и Эдуардом Чункуром (Eduard Tschunkur), еще в 1930 г. Введение в макромолекулу 17–45 % полярных акрилонитрильных мономерных звеньев, резко повышающих межмолекулярное взаимодействие, делает эти материалы инертными к действию масел и моторных топлив, а также более устойчивыми к старению. Немецкое название – BUNA-N, российское – СКН, американское – паракрил. Основное применение: шланги и другие маслостойкие резино-технические изделия, ударопрочные пластики АБС (см. 5.4 и Приложение к главе 4, *Технико-исторический экскурс № 15*).

⁹⁰ В США новый каучук первоначально называли дюпреном. В СССР впервые производство этого материала было организовано в 1941 г. в Ереване по лицензии фирмы «Дюпон». Первоначальное название – совпрен, затем – наирит. Обладая ценными техническими свойствами в качестве основы резин, каучук является в то же время компонентом прекрасных клеев марки 88.

⁹¹ По структуре и свойствам полихлоропрен является ближайшим синтетическим аналогом гуттаперчи.

⁹² Аббревиатура: BU – бутадиен, NA – натрий, S – стирол.

⁹³ Аббревиатура: Government Rubber Styrene, англ. – правительственный каучук стирольный.

⁹⁴ В 1945 г. заводы США произвели 1 млн short tons (англ. – коротких тонн) каучука GR-S. 1 короткая тонна = 907,2 кг.

Отдельно надо рассказать о т. н. бутилкаучуке (США, 1937 г.). Этот оригинальный синтетический продукт представляет собой сополимер изобутилена с бутадиеном или изопреном (до 4 %) и обладает комплексом уникальных свойств, среди которых прежде всего надо назвать низкую газопроницаемость. Зачем резине газонепроницаемость? Очень просто, для изготовления камер пневматических шин (а также различных видов защитной одежды, химзащиты, например). В бутилкаучуке почти нет кратных связей, следовательно, ему не страшно окисление, особенно воздействие озона. А еще этот удивительный каучук изнosoустойчив, не пахнет и не токсичен, масло-, бензо- и вообще химически стоек. Одно из важных его применений – компонент твердого ракетного топлива. Есть и недостатки: бутилкаучук очень трудно вулканизовать, а еще он несовместим с другими эластомерами и вообще с другими полимерами.

Промышленность СК развивалась невиданными темпами, но объем производства достиг объема добычи натурального каучука только в 1960 г. В настоящее время производится очень широкий спектр СК, чему в немалой степени способствует относительная стабильность качества и цен, не подверженных капризам климата. Диапазон свойств этих материалов также очень широк, и нередко отдельные свойства тех или иных СК превосходят свойства каучука натурального. Для одного вида СК характерна большая механическая прочность, для другого – сопротивляемость истиранию, для третьего – стойкость при повышенных температурах, для четвертого – сохранение эластичности при низких температурах и т. д. Наверное, нельзя описать значение этого факта лучше С.В. Лебедева, который провидчески писал: «Синтез каучуков – источник бесконечного многообразия. Теория не кладет пределов этому многообразию. А так как каждый каучук является носителем своей оригинальной шкалы свойств, то резиновая промышленность, пользуясь, наряду с натуральным, также и синтетическими каучуками, получит недостающую ей сейчас широкую свободу в выборе нужных свойств».

4.4. Путь к вершине, или как создавались синтетические полимеры

Науку часто смешивают со знанием. Это грубое недоразумение. Наука есть не только знание, но и сознание, т. е. умение пользоваться знанием как следует.

*В.О. Ключевский (1841–1911),
русский историк*

Появление синтетических полимеров гораздо ближе к нашему времени, чем период, когда были созданы полимеры искусственные. Развитие этой отрасли было лучше обеспечено и с научной точки зрения, хотя ранние работы

по этой тематике сегодня представляются комбинацией наивных представлений о предмете исследований с потрясающими интуицией и удачей некоторых ученых и технологов. Так как же происходило вхождение ныне вездесущих синтетических полимеров в нашу жизнь?

4.4.1. Первые, «случайные», синтетические полимеры

Уже в конце XIX столетия в недрах химии и технологии искусственных полимеров зарождалась новая эпоха – эпоха полимеров чисто синтетических, т. е. получаемых из низкомолекулярного сырья и в природе ранее не существовавших. Нельзя забывать, что до А.М. Бутлерова представления о полимерах как веществах с огромной молекулярной массой вообще не было. Что же касается ключевого для понимания свойств этих веществ цепного строения макромолекул, то эти вопросы стали на повестку дня только после работ Германа Штаудингера (Herman Staudinger, 1881–1965), т. е. после 1922 г. Более того, теория Г. Штаудингера далеко не сразу стала общепринятой, и ее разработчику пришлось выдержать немало критики и даже насмешек, пока многочисленные факты не доказали его правоту^{95,96}.

История синтетических полимеров, как ни странно, началась гораздо раньше истории полимеров искусственных (имеются в виду осознанно получаемые искусственные полимеры и неосознанно получаемые полимеры синтетические). С незапамятных времен, сколько существует не только химия, но и алхимия, при проведении реакций органических веществ наряду с целевыми продуктами часто получались осадки в виде твердых или вязких, маслоподобных, плохо или вообще нерастворимых смол. Сейчас известно, что эти смолы представляют собой высокомолекулярные вещества или олигомеры⁹⁷, но в те времена осадки, прилипшие к стенкам колб, были для химиков поистине «бичем божьим» и вызывали их неисчислимые проклятия. Дело здесь было

⁹⁵ Рассказывают, что однажды под огнем жесткой критики коллег, Г. Штаудингер даже повторил слова Мартина Лютера (немецкий религиозный реформатор, 1483–1546), сказанные им перед папистским судом: «На том стою и не могу иначе».

⁹⁶ Определенную поддержку Г. Штаудингеру оказал авторитетный ученый Г.Ф. Марк (см. 4.4.3), признавший существование макромолекул, опираясь на собственные рентгенографические исследования. Уже тогда Г.Ф. Марк указывал на гибкость макромолекул, вызванную вращением вокруг валентных связей (см. гл. 5). Важными в этом отношении были также результаты работ другого американского ученого – У.Х. Карозерса, создателя теории поликонденсации, изобретателя нейлона, неопрена и других полимеров (см. 4.4.5).

⁹⁷ Олигомеры (от греч. *oligos* – немногий, незначительный) – члены гомологического ряда, занимающие по размеру молекул область между мономерами и высокомолекулярными соединениями. Часто используются как удобная промежуточная форма для последующего синтеза полимеров (эпоксидных и фенолформальдегидных смол, непредельных полиэфиров и др.), но могут быть также и нежелательными побочными продуктами полимерообразования, например, при получении полибутадиена и полиизопрена.

не столько в снижении выхода целевого продукта, сколько в необходимости тщательной очистки последнего, а также в вечной проблеме химиков – мытье посуды (см. Приложение к главе 4, *Технико-исторический экскурс № 16*).

В иностранной литературе можно встретить информацию о том, что один из первых синтетических полимеров – полимолочную кислоту $[-OCH(CH_3)COO-]_n$ (см. также полилактат, Приложение к главе 4, *Технико-экологический экскурс № 5, п. 2*) синтезировали в 1833 г. уже знакомые нам французские ученые Т.Ф. Пелуз и Л.Д. Гей-Люссак. А в 1835 г. их соотечественник Анри Виктор Реньо (Henri-Victor Regnault, 1810–1878) впервые получил поливинилхлорид. А еще знаменитый шведский ученый Й.Я. Берцелиус в 1847 г. провел конденсацию глицерина с винной кислотой с образованием сложного полиэфира сшитой структуры (см. 7.1.2).

Действительно, Пелуз, Гей-Люссак и Берцелиус при нагреве соответствующих веществ, а Реньо при действии солнечного света на синтезированный им винилхлорид обнаружили, что эти вещества почему-то густеют, а затем затвердевают. Ученые записали в рабочий журнал полученные результаты, но никак ими не заинтересовались, не попытались объяснить и не использовали. Вполне возможно, что эти факты были машинально отнесены к осмолению, да и мало ли неожиданных побочных явлений наблюдают исследователи, невозможно же каждое из них объяснить! В любом случае, вряд ли вышеперечисленных ученых можно считать основоположниками химии синтетических полимеров, даже на роль первооткрывателей они не совсем подходят. Это никоим образом не говорит об ошибках или небрежении: невниманье можно объяснить преждевременностью, невостребованностью этих результатов. Рано было еще появляться на свет синтетическим полимерам (хотя клеенка и искусственная кожа на основе ПВХ (см. 6.3) очень пригодились бы и в те времена). Изобретения проходят до своего реального применения гораздо более долгий, трудный и противоречивый путь^{98,99}.

⁹⁸ Редкое исключение – изобретение В.К. Рентгеном (Rontgen Wilhelm Conrad, 1845–1923) рентгеновских лучей. Первое применение в медицине эти лучи нашли уже через месяц после самого изобретения (1895 г.). В.К. Рентген – первый в истории лауреат Нобелевской премии по физике, отказался патентовать свое изобретение, передав его «в собственность всего человечества».

⁹⁹ Ситуации гениальных предвидений и находок, сильно обгоняющих свое время, не столь уж редки в науке, но сам по себе этап этот, являясь необходимым в процессе развития науки и техники, никак не может считаться достаточным для практического применения изобретения. Нужны еще длительные, всесторонние и тщательные лабораторные исследования, своевременные контакты с потенциально заинтересованными лицами, множество различных благоприятных обстоятельств, упорство и фанатичная вера в успех, терпение, «пробивная способность» и т. п. На этом «хрупком» этапе может иметь значение все: личностные качества изобретателя, сила предвиденья бизнесмена и даже здоровье и настроение какого-нибудь «нужного» в данный момент чиновника. Только тогда находка, может быть, перейдет на уровень реального практического интереса. Затем наступает самый сложный период перехода открытия из лаборатории в производство, т. е. создание технологии. И уж совсем непредсказуема коммерческая судьба открытия. Собственно, любой из полимеров, о которых рассказывается в этой книге, прошел свою собственную «голгофу» внедрения, но полно и достоверно рассказать об этом могли бы только те, кто прошел ее вместе с полимером (см. 6.1).

Сходные черты имеет и история открытия полистирола. Сохранилась информация, что еще в конце XVIII в. некто Ньюман при разгонке ароматического бальзама стиракс¹⁰⁰ (лат. – storax) выделил приятно пахнущую жидкость, осмоляющуюся при нагревании. В 1839 г. немецкий фармацевт Эдуард Симон назвал эту жидкость стиолом, а то, что стирол – это винилбензол, установил в 1878 г. русский химик Александр Александрович Кракау (1855–1909). Он же заподимеризовал это вещество с помощью металлического натрия¹⁰¹, а вот отверждение стиола под действием солнечного света осуществил и, главное, объяснил этот факт как следствие фотополимеризации французский химик Георг Лемуан, но произошло это только в 1881 г.¹⁰² Согласитесь, что вряд ли Ньюман может считаться изобретателем полистирола, скорее это был добросовестный исследователь, зафиксировавший обнаруженные казусные явления, изучить, объяснить и использовать которые ему было затруднительно, неинтересно или недосужно.

В заключении раздела о «случайных» или «неосознанных» синтетических полимерах упомянем еще два случая, относящиеся к категории чудесных находок. В 1897 г. американский химик Х.Н. Стоукс (H.N. Stokes) полимеризацией циклофосфазенов получил синтетическое каучукоподобное вещество, названное им неорганической резиной. С этого события начинается история синтетических неорганических полимеров (см. гл. 9).

Другую совершенно неожиданную находку сделал немецкий ученый Ганс фон Пехманн, который в 1898 г. при нагревании диазометана получил низкомолекулярный полиэтилен. Интересно, что не менее неожиданный случай произошел с этим полимером еще через 35 лет, когда он был синтезирован при очень высоком давлении, хотя ожидалось совершенно другие продукты реакции (см. 6.1).

4.4.2. Начало эры синтетических полимеров

Первый большой осознанный шаг в химии синтетических полимеров был сделан в 1861 г. великим русским ученым Александром Михайловичем Бут-

¹⁰⁰ Позднее это сделал также французский ученый Бонастр. Малоизвестный в настоящее время ароматический бальзам стиракс использовался в религиозных обрядах еще древними израильтянами, а в начале XIX в. применялся в медицинских целях и просто для курения.

¹⁰¹ Возможно, что открытие каталитической активности натрия в реакциях полимеризации стало отправной точкой разработки методов синтеза некоторых синтетических каучуков (см. 4.3).

¹⁰² Сегодня полистирол является одним из самых крупнотоннажных полимеров (см. 4.3.2 и 6.4), к тому же он старейший из синтетических полимеров, получаемых в промышленных масштабах, его производство начала еще в 1927 г. немецкая фирма I. G. Farben-industry.

леровым, создателем теории строения органических соединений¹⁰³. В основе этой теории лежит представление о зависимости свойств вещества не только от его состава, но и от строения молекулы, и от взаимного влияния атомов в молекуле. Опираясь на эту теорию, русский ученый целенаправленно провел полимеризацию винилбромиды и совершенно правильно объяснил наблюдавшиеся превращения (загущение и постепенное отвердевание раствора мономера) как следствие увеличения размера и массы молекулы при последовательном присоединении к ней все новых и новых молекул мономера. Аналогичным образом была объяснена самопроизвольная поликонденсация формальдегида в формалине (образование параформальдегида, см. 7.1.7), а затем был синтезирован этот и другие полимеры с высокой молекулярной массой^{104,105}.

Это был не только целенаправленный синтез высокомолекулярного вещества, но и яркое подтверждение справедливости самой теории. По этим причинам создателем первого «осознанного» синтетического полимера по праву должен быть признан именно А.М. Бутлеров.

В науке, к сожалению, часто бывает, что даже совершенно очевидные теории далеко не сразу признаются научным сообществом. Успехи теории строения органических соединений имели ограниченное влияние на работы ученых в области высокомолекулярных соединений вплоть до начала XX в. Полимерная химия оставалась во многом областью опыта, интуиции и удачи, но, даже если удача была на стороне исследователя, последний, случалось, неправильно интерпретировал и использовал свои результаты, т. к., не имея теории, действовал вслепую.



Александр Михайлович Бутлеров (1828–1886), великий русский ученый, создатель теории строения органических веществ. Впервые осуществил осознанный синтез высокомолекулярного вещества – поливинилбромида

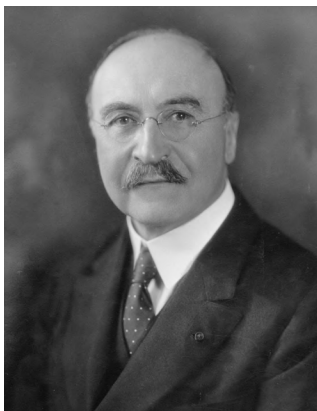
¹⁰³ Не следует думать, что кажущиеся сегодня очевидными «забронзовевшие» истины легко и единодушно были приняты научным сообществом того времени: даже гениальный Д.И. Менделеев так и не признал теорию электрической диссоциации и, равно, теорию химического строения органических веществ. Именно ему принадлежат слова: «Понятия строуристов не могут быть сочтены за истинные» (1877 г.). Великие русские ученые А.М. Бутлеров и Д.И. Менделеев, памятники которым стоят рядом при входе в здание химического факультета МГУ, никогда не были друзьями, более того, последний довольно едко высмеивал увлечение коллеги (действительно странное) спиритизмом.

¹⁰⁴ Позднее именно полиоксиметилен (полиформальдегид) был использован Г. Штаудингером для его фундаментальных исследований по доказательству цепного строения полимеров (см. 4.4.3). Параформальдегид представляет собой смесь полиоксиметиленгликолей со степенью полимеризации от 8 до 100.

¹⁰⁵ Полиформальдегид был синтезирован в 1859 г. вакуумной перегонкой раствора формальдегида. А.М. Бутлеров в 1873 г. впервые синтезировал полиизобутилен.



Иван Иванович
Остромысленский
(1880–1939), русский химик, разработчик способа получения ПВХ, одного из видов триплекса и многих других изобретений



Лео Бакеланд
(1863–1944), создатель первого промышленного синтетического полимера – бакелита

Большим успехом в синтезе высокомолекулярных соединений стала работа знаменитого немецкого химика, лауреата Нобелевской премии Адольфа фон Байера¹⁰⁶ (Johann Friedrich Wilhelm Adolf Von Baeyer, 1835–1917), открывшего в 1871 г. поликонденсацию фталевого ангидрида с фенолом, а в 1872 г. – поликонденсацию формальдегида с фенолом. В обоих случаях были получены синтетические смолы, но и на этот раз открытие не было использовано, может быть, из-за не востребоваемости, может быть, из-за недопонимания его перспективности¹⁰⁷.

Другой немецкий химик – Эйген Бауман (1846–1896) в 1872 г. изучил фотополимеризацию хлористого и бромистого винила и предложил использовать поливинилхлорид как термопласт для изготовления деталей. Позднее аналогичные исследования выполнили швейцарский ученый Фриц Клатте¹⁰⁸ (Fritz Klatte, 1880–1934) и русский ученый И. И. Остромысленский. Во всех этих случаях дело не дошло до промышленного производства, но причина была уже не столько в не востребоваемости, сколько в жесткости, хрупкости и недостаточной термостойкости полимера во время переработки. Пластификация (см. Полимерный словарь) поливинилхлорида, снявшая эти проблемы, была случайно открыта американским инженером Вальдо Семонем только в 1937 г.

Стоит упомянуть также синтезы полиметилметакрилата и полиметакриловой кислоты, осуществленные в 1884 г. немецкими химиками Кальбаухом и Энгельхорном соответственно. Будущую славную судьбу первого из этих полимеров (органическое стекло) в то время никто предвидеть не мог.

Полиакрилонитрил (будущая искусственная шерсть, компонент пластика АБС и важнейших

¹⁰⁶ А. Байер был в 1905 г. удостоен Нобелевской премии за сложнейшие расшифровки строения и синтез красителя индиго, что является одной из вершин в органической химии; он известен также изобретением барбитуратов и созданием теории напряжения циклических органических молекул.

¹⁰⁷ Примерно в этот же период профессор кафедры общей химии С. Петербургской медико-хирургической академии А.П. Дианин (см. также 7.1.4) изучал процессы конденсации фенола с альдегидами и кетонами тоже, впрочем, без последующего внедрения.

¹⁰⁸ Ф. Клатте известен также изобретением поливинилацетата – полимера, являющегося основой известных ПВА-клеев и красок, а также сырья для получения поливинилового спирта.

акрилобутадиеновых каучуков) впервые был получен в 1893 г. французским ученым Моро.

Эпоха промышленных синтетических полимеров триумфально началась в 1909 г., когда Лео Бакеланд (Leo Hendrik Baekeland, 1863–1944), американский химик бельгийского происхождения, запатентовал процесс поликонденсации фенола с формальдегидом и полученную синтетическую смолу, которой дал «скромное» название бакелит¹⁰⁹. Эта смола имеет свойства реактопласта и при горячем прессовании из нее можно изготавливать прочные, термостойкие детали сложной формы, которые быстро нашли применение для изготовления изоляторов, штепселей, розеток и множества других изделий. Большая часть технической аппаратуры, особенно в области электротехники (телефонные аппараты, радики, корпуса аккумуляторов, приборов и т. п.), которую сейчас можно увидеть в старых кинофильмах или в музеях, изготавливалась именно из бакелита. Интересно, что, несмотря на свой почтенный возраст, этот пластик (другие названия – фенопласт, фенолформальдегидная смола) не уступает своих позиций по настоящее время: уж очень дешевое сырье, простые методы синтеза и формования, отличные физико-механические, химические (химстойкость) и диэлектрические свойства у этого материала^{110,111}.

Российский аналог бакелита – карболит¹¹² – изобрели в 1913 г. русские химики Г.С. Петров (1886–1957)¹¹³, В.И. Лисев и К.И. Тарасов. Малоизвестно, что в этой работе принимал участие П.А. Флоренский¹¹⁴. Карболит также был продуктом поликонденсации фенола или трикрезола с формальдегидом (в виде его 37 % водного раствора – формалина), но при синтезе еще использовался катализатор – т. н. контакт Петрова. Этот замечательный химический продукт за-

¹⁰⁹ Первый патент на получение фенолформальдегидной смолы как заменителя эбонита в качестве электроизоляции был выдан еще в 1899 г., но изобретателю – англичанину Артуру Смиту – коммерческого успеха достичь не удалось.

¹¹⁰ Исследования, которые закончились изобретением бакелита, были, как это уже случилось в истории (например, целлулоид), предприняты для удовлетворения запросов индустрии развлечений. Л. Бакеланд искал синтетический заменитель природной смолы шеллак, применявшейся для изготовления грампластинок.

¹¹¹ В 1899 г. Л. Бакеланд продал права на свое изобретение – фотобумагу «Велокс», которую можно было проявлять в красном свете, фирме «Истман Кодак» (Eastman Kodak Company) за фантастическую по тем временам сумму – 750 тыс. \$. Вероятно, это и дало ему возможность вплотную приступить к дальнейшим исследованиям.

¹¹² Существуют две основные версии названия первой русской пластмассы. Первая – от лат. *carbo* (уголь) и от греч. *lithos* – камень. Вторая – просто от карболки, т. е. фенола (устаревшее название – карболовая кислота).

¹¹³ Г.С. Петров был крупным ученым и организатором химического производства. Всего он получил около 200 авторских свидетельств и опубликовал 13 книг. Г.С. Петров с группой сотрудников был также разработчиком знаменитых клеев типа БФ (Государственная премия 1949 г.)

¹¹⁴ Павел Александрович Флоренский (1882 – точная дата смерти не известна, возможно, это 1937 или 1943 г.), крупнейший русский ученый-энциклопедист: физик, математик, химик, философ, искусствовед, богослов, один из прототипов Мастера в романе «Мастер и Маргарита» М.А. Булгакова. Еще при жизни его называли «Леонардо да Винчи XX века». Погиб в сталинских лагерях.



Григорий Семенович Петров, Василий Иванович Лисев и Константин Иванович Тарасов, создатели первой русской пластмассы – карболита

пенообразователь) и катализатор целого ряда химических реакций. Обработкой контактом Петрова обыкновенного костного клея получали широко известный в прошлом клей для бумаги и картона «Синдетекон».

Позднее появились «младшие братья» бакелита – фурановые и фуриловые смолы (продукции поликонденсации формальдегида с фурфуролом и фуриловым спиртом соответственно). Применяются они в основном в виде наполненных коррозионностойких материалов – полимербетонов и полимерных замазок в строительстве, особенно на химических предприятиях¹¹⁵.

4.4.3. Кто доказал, что полимер – это полимер, и почему это так важно

Три стадии признания научной истины: первая – «это абсурд», вторая – «в этом что-то есть», третья – «это общеизвестно».

*Эрнест Резерфорд (1871–1937),
английский физик*

Отвлечемся на минуту от последовательного изложения истории химии синтетических полимеров для того, чтобы обрисовать положение, сложившееся в этой науке к началу 20-х гг. XX в. Правильные представления о природе высокомолекулярных соединений стали на этом этапе совершенно необходимы. Да, невозможно переоценить достижения изобретателей-одиночек от

¹¹⁵ Важное свойство фурановых смол – чрезвычайно высокое коксовое число (см. Полимерный словарь) – до 85–90 %, т. е. на уровне поли-*p*-фенилена (см. гл. 8).

служивает отдельного рассказа. Синтезируют контакт Петрова очень просто, сульфированием керосина или газойля серным ангидридом, можно использовать и олеум (раствор серного ангидрида в серной кислоте). В результате реакции получают смесь водорастворимых сульфопроизводных углеводородов со средней молекулярной массой не более 350 у. е. Контакт Петрова был изобретен в 1912 г. и широко используется вплоть до нашего времени как поверхностно-активное вещество (в том числе моющее средство и

Ч. Гудьира до Г. Шардоне и Л. Бакеланда, но невозможно работать наугад, методом проб и ошибок и в XX веке! Как можно создавать новые материалы, не имея представления ни об их молекулярном строении, ни о связи строения и состава со свойствами? Как вообще прогнозировать и добиваться получения именно таких свойств? Возможно ли существование прозрачного каучука, негорючего волокна или ударопрочного полимерного стекла? Стоит ли пытаться синтезировать полимеры-проводники электричества, полимеры-полупроводники и полимеры-магниты, полимеры прочнее стали и полимеры легче пуха? Как и из чего можно синтезировать новые полимеры? Да, о полимерах и их синтезе было известно слишком мало, а ведь со времени изобретения Л. Бакеланда прошло уже около 20 лет.

Итак, вскоре после окончания Первой мировой войны со всей остротой встала фундаментальная проблема научного объяснения строения высокомолекулярных соединений и связи их строения со свойствами. В чем же была принципиальная сложность этой проблемы, почему ее решение так запоздало?

Трудности исследования высокомолекулярных соединений были совершенно объективны, и о них уже рассказывалось в предыдущих главах. Эти вещества имеют очень необычные свойства, их нельзя идентифицировать по температурам фазовых переходов, а также разделить (или очистить) методами перекристаллизации и тем более ректификацией. Если эти вещества и размягчались, то происходило это не в узком диапазоне температур (по величине которого химики судят о чистоте вещества), а в пределах 20–30 °С и даже более. Высокомолекулярные вещества «не поддавались» ни обычным лабораторным приемам работы, ни обычным методам исследования. К тому же физические изменения в этих системах могли идти медленно или очень медленно. Все это затрудняло и замедляло исследования, способствовало ореолу непредсказуемости и непонятности свойств этих веществ. У химика-органика, имевшего опыт работы с обычными органическими веществами, при столкновении с полимерной химией просто кружилась голова и опускались руки. Нужны были совершенно другие методы работы и исследования, совершенно другая теория и совершенно другой, «полимерный», менталитет.

В первой четверти XX в. в науке господствовало мнение о том, что молекулярная масса вещества не может превышать 1000–2000, иногда дискутировалась граница вблизи 5000 у. е. (что соответствует степени полимеризации всего около 100), а необычные свойства белков, целлюлозы и ее искусственных производных связаны с особым строением ассоциатов их молекул – мицелл. Растворы этих веществ рассматривались как коллоидные растворы (см. Полимерный словарь), но не обычные, лиофобные, а т. н. лиофильные, в которых растворенное вещество смачивается растворителем. Наиболее крупными учеными, поддерживающими «мицеллярную» теорию, были американский ученый (австрийского происхождения) Г.Ф. Марк (Herman Francis Mark, 1895–1992) и немец К.Г. Мейер (Kurt Heinrich Meyer, 1883–1952). Молекулы природных полимеров, согласно этой теории, находятся в растворе в виде осколков кристаллов, пачками по 40–60 штук. Аномально высокую вязкость растворов



Герман Штаудингер (1881–1965), немецкий ученый, доказавший цепное строение и большой размер молекул высокомолекулярных веществ. Лауреат Нобелевской премии (1953 г.)

полимеров объясняли связыванием и иммобилизацией такими пачками большого количества молекул растворителя. За счет связанного растворителя эффективная концентрация вещества существенно возрастает, поэтому раствор и имеет повышенную вязкость. Аналогичным образом пытались объяснить и другие аномалии растворов полимеров.

Теория эта была вызвана к жизни некоторыми аналогиями между свойствами реальных высокомолекулярных веществ и коллоидов. Так, высокую вязкость среди низкомолекулярных систем действительно имели только коллоиды (коллоидный раствор мыла, например). Размер растворенных частиц, определяемый в то время по возможности диффузии растворенного вещества через полупроницаемую мембрану с определенным размером пор, также был близок для коллоидов и полимеров. В то же время мицеллярная теория имела и очевидные недостатки. Например, никак невозможно было объяснить какую-то особенно сильную сольвата-

цию именно полимеров по сравнению с низкомолекулярными гомологами. Особенно бессмысленно это выглядело для случая растворения полимеров в собственном гидрированном мономере (полибутилен в октане). Многие исследования прямо и косвенно указывали на несостоятельность мицеллярной теории растворов полимеров, но... велика сила традиции и привычки. Ученые привыкли к (или некоторым очень удобно было придерживаться) пусть неточной, пусть старой, но такой солидной и широкопризнанной теории.

Все вышесказанное происходило на фоне уже существующей «макромолекулярной» теории Г. Штаудингера. Этот ученый утверждал, что природные полимеры имеют цепное строение и очень большую молекулярную массу. Макромолекулы (термин принадлежит Штаудингеру) представляют собой жесткие палочки, не взаимодействующие и не образующие ассоциатов как в растворе, так и в твердой фазе. Теория поддерживалась очень серьезными экспериментальными доказательствами. Было доказано, что все члены гомологического ряда полимеров – от самых низкомолекулярных до т. н. «высокополимеров» – имеют одинаковое строение, а высокая вязкость, способность к набуханию и специфические физико-химические и механические свойства полимеров характерны только для гомологов с очень высокой молекулярной массой. Г. Штаудингер провел множество исследований, включавших как синтез, так и полимераналогичные превращения, показавшие со всей очевидностью справедливость макромолекулярной теории. Особенно убедительным было исследование вязкости растворов полимеров в ее связи с молекулярной массой. Теория не могла объяснить неплавкость и нерастворимость некоторых полимеров, поэтому Штаудингер дополнил ее представлением о разветвленных и

трехмерных макромолекулах и подтвердил этот постулат открытием реакции трехмерной полимеризации.

Корень недостатков теории Г. Штаудингера лежит в отрицании гибкости макромолекул и их взаимодействия (ассоциации). Тем не менее, макромолекулярная теория была не просто большим шагом в истории развития науки о полимерах, эта теория является сегодня фундаментом всего современного огромного «здания» полимерной химии. Впоследствии перед очевидностью все новых экспериментальных фактов Г. Штаудингер пересмотрел свои ранние представления.

4.4.4. Бурное послевоенное развитие химии и технологии полимеров

История развития науки и технологии полимеров в период от работ Г. Штаудингера (1922 г.) и до, примерно, начала 60-х гг. XX в. необыкновенно насыщена открытиями, изобретениями и новыми технологиями. В табл. 4.1 дана лаконичная информация о наиболее важных событиях этого периода. Следует заметить, что первооткрывателя того или иного полимера в этот период не всегда возможно назвать. Связано это с тем, что работы по сходной тематике проводились параллельно разными исследователями и фирмами; очень сильна была конкуренция и малодоступна информация. Как правило, первоначально полимер разрабатывался и даже начинал производиться в условиях секретности в одной из европейских стран. В этот период продукт использовался в оборонной отрасли и не был доступен на свободном рынке. Несколько позднее, чаще уже после окончания войны, технология тем или иным путем попадала в США, и там полимер быстро запускали в производство, после чего он распространялся уже по всему миру. Более подробную информацию о многих из приведенных в таблице полимерах читатель может найти в гл. 6–7.

Таблица 4.1

Крупнейшие события в полимерной химии первой половины XX века

Год	Первооткрыватель	Событие
1920	Ю.А. Ньюлэнд, США	Полимеризация ацетилена, которая была позднее использована при разработке неопрена
1920	Дж. Патрик	Первый синтез тиокола из дихлорэтана и полисульфида натрия
1922	Г. Штаудингер, Нобелевская премия 1953 г., Германия	Доказательство цепного строения молекул полимера и изомерии полимеров: макромолекулы линейные, разветвленные и трехмерные

Продолжение табл. 4.1

Год	Первооткрыватель	Событие
1927	I.G. Farbenindustry, Германия	Полимеризация полистирола, поливинилхлорида, каучук Buna-S
1928	Германия	Разработка синтетического волокна из сополимера поливинилхлорида и из сополимера винилиденхлорида и винилацетата (волокно саран)
1930	Фирма ICI, Великобритания	Разработка и производство полиметилметакрилата
1931	У. Карозерс, Ю.А. Ньюлэнд	Разработка способа получения винилацетилена и (на его основе) синтетического каучука неопрена
1932	К. Мейер, Германия	Теория высокоэластичности полимеров
1932	С.В. Лебедев	Создание первого промышленного качественного синтетического каучука СКБ
1935	У.Х. Карозерс, США	Разработка волокна нейлон и других полиамидов, а также полиэфиров, полимочевин, полиуретанов, создание теории и технологии поликонденсации
1934–1939	К.А. Андрианов, СССР	Создание кремнийорганических полимеров
1935	Friedrich Bayer & Co., Германия	Производство киноплёнки из триацетата целлюлозы
1933–1936	Е. Фосетт, Р. Гибсон, Великобритания; А.И. Динцес, СССР	Синтез полиэтилена высокого давления, промышленный процесс с 1938 г., Великобритания
1936	Германия, США, Великобритания	Производство полиакрилатов
1936	Германия	Вероятно, первое промышленное синтетическое волокно – хлорированный ПВХ (в России – волокно хлорин)
1937	Friedrich Bayer & Co., (позднее – Bayer AG), Германия	Производство полиуретанов
1938	Р. Планкетт, США	Открытие политетрафторэтилена
1939	I.G. Farbenindustrie, Германия	Патент на синтез эпоксидных смол

Окончание табл. 4.1

Год	Первооткрыватель	Событие
1939–1945	Д. Винфилд, Д.Т. Диксон, Великобритания	Полиэтилентерефталат (волокно терилен)
1940	С.С. Медведев, СССР	Приложение теории цепных процессов к процессам радикальной полимеризации олефинов и диенов
1942	США	Начало производства эпоксидных смол
1946	Du Pont, США	Промышленное производство политетрафторэтилена
1953	К. Циглер, Нобелевская премия 1963 г., Германия	Открытие комплексных катализаторов полимеризации этилена. Получение полиэтилена низкого давления
1955	Дж. Натта, Нобелевская премия 1963 г., Италия	Открытие стереоспецифичной полимеризации пропилена. Синтез изотактического и синдиотактического полипропилена
1956	Bayer, Германия General Electric Co (США)	Разработка поликарбоната
1959	General Electric Co и Monsanto Chemical Co, США	Начало производства поликарбоната
1959	Union Carbide Co, США	Начало производства полиоксиэтилена («Polyox»)
1959	Du Pont, США	Начало производства полиформальдегида («Delrin»)

Многообразие новых полимеров может породить у читателя ложное чувство простоты и заурядности факта их появления. На самом деле каждый из этих полимеров – результат длительного и сложного пути исследований и внедрения в производство. Можно сказать, что каждый материал имеет свою судьбу, которая бывает счастливой, как у полиэтилена и полисилоксанов, или, наоборот, трудной и противоречивой, как у синтетических каучуков и полиоксиметилена.

Да, в этот период было сделано много замечательных теоретических открытий и практических разработок, но если рассматривать развитие полимерной химии в целом, то выделяются четыре крупнейших достижения и имена четырех великих ученых. Это работы Г. Штаудингера по установлению моле-

кулярного строения высокомолекулярных соединений (см. выше). Разработка У.Х. Карозерсом теоретических основ поликонденсации, получение нейлона, неопрена и других принципиально новых полимеров (см. 4.4.5). Открытие К. Циглером комплексных катализаторов полимеризации непредельных соединений и получение полиэтилена низкого давления (см. 6.1.2). Открытие Дж. Натта стереоспецифичной полимеризации пропилена и синтез стереорегулярных полипропиленов (гл. 6.2), а позднее и других полимеров геометрически правильной структуры.

4.4.5. Поликонденсация и судьба Уоллеса Карозерса

Беда этого мира заключается в том, что глупые очень самоуверенны, а умные полны сомнений.

*Бертран Рассел (1872–1970),
английский философ и математик*

Невозможно говорить о химии и технологии высокомолекулярных соединений середины прошлого века без рассказа об Уоллесе Хьюме Карозерсе, тем более что имя этого великого американского химика малоизвестно в нашей стране. Подобные парадоксы уже стали привычны, но от этого они не становятся более справедливыми. Мы уже давно и самым непосредственным образом пользуемся результатами работ этого ученого, и неплохо бы быть, как минимум, в курсе этого факта (см. Приложение к главе 4, *Технико-исторический экскурс № 19*).

Эра поликонденсационных полимеров началась только в 30-х годах прошлого века. Поликонденсация буквально ворвалась в полимерные науку и технологию, чтобы прочно занять в них свое законное и очень важное место. Достаточно упомянуть такие ценнейшие поликонденсационные материалы, как полиамиды, полиэфир, полиуретаны, эпоксидные смолы, многие термостойкие полимеры и др. Так вот, у самых истоков этого «торжества» поликонденсации стояли научные и технологические разработки У.Х. Карозерса. Этот человек успел сделать за свою короткую жизнь удивительно много. Прежде всего, надо отметить изучение закономерностей и создание теории поликонденсации. Предмет этот слишком специальный, чтобы подробно излагать его в данной книге, но можно с уверенностью сказать, что теоретические работы этого ученого лежат в основе всех без исключения методов получения поликонденсационных полимеров.

Не меньше были достижения У.Х. Карозерса и в практической области. О создании принципиально нового синтетического каучука – неопрена – уже упоминалось (см. 4.32), но, пожалуй, самый большой научный и общественный резонанс вызвал первый синтетический шелк – *нейлон*. Все в этом поли-

мере было новым и необычным: и полностью синтетический способ синтеза (причем новым методом), и уникальная (в то время) прочность, и внешняя привлекательность изделий, и негигроскопичность, и дешевизна, и совершенно новые области применения, из которых наибольшее впечатление произвели прочные и красивые нейлоновые женские чулки (целая эпоха, между прочим!). Трудно даже представить, что еще мог бы создать У.Х. Карозерс, если бы не ранний и трагический исход его жизни (см. Приложение к главе 4, Техничко-исторический экскурс № 19).



Уоллес Хьюм Карозерс (1896–1937), великий американский химик, создатель теории поликонденсации, разработчик нейлона, неопрена и многих других известных полимеров

Жизнь и науку нельзя остановить, и после 60-х гг. достижения в области химии полимеров росли как снежный ком. Появлялись все новые высокомолекулярные соединения, новые технологии их синтеза и направления применения. Резко увеличилось не только число ученых и технологов, работающих по полимерной тематике, но и доля этих специалистов в общем числе химиков. Эта тема – предмет обширных исследований для будущих историков науки. Упомянем только несколько магистральных направлений этого периода развития, включающего и наше время:

- Мембранные технологии как исключительно эффективный, дешевый и экологичный метод разделения жидких и газообразных смесей, очистки веществ.
- Создание теории термостойкости полимеров, развитие синтеза, исследования свойств и внедрения тепло- и термостойких полимеров в передовые области техники.
- Разработка биодеструктурируемых полимерных материалов, снижающих экологические риски применения высокомолекулярных соединений.
- Расширение сырьевой базы для синтеза полимеров на легкодоступные в окружающей среде вещества (оксиды углерода и серы).
- Развитие химии и технологии сверхпрочных и сверхвысокомодульных волокон.
- Разработки в области создания полимеров с биологической активностью.
- Нанокompозиты и развитие обширнейшей области композиционных материалов, и многое, многое другое.

ПРИЛОЖЕНИЕ К ГЛАВЕ 4

Технико-исторический экскурс № 1

1. Саму целлюлозу (от лат. *cellula* – клетка, отсюда и второе название этого вещества – клетчатка) еще в 1833 г. выделил из материала стенок клеток древесины французский химик и технолог Ансельм Пайен (*Anselme Payen*, 1795–1871). Он же впервые выделил из солода энзим диастазу, ускоряющую распад крахмала (и целлюлозы) до глюкозы, пектины, а также «искусственную камедь» – декстрин. Последнее вещество, между прочим, наряду с клейстером, жидким стеклом, смесью творога с известью и яичным белком применяли для иммобилизации сломанных костей вплоть до середины XIX в., т. е. до того, как Николай Иванович Пирогов (1810–1881) ввел в медицинскую практику гипсовую повязку.

2. Технология получения нитроцеллюлозы, включая нитрование и выделение, была в целом аналогична получению нитрокрахмала. Разница же заключалась в присутствии в реакционной смеси большого количества примесей: ведь древесина, в отличие от крахмала, содержит лигнин, смолы, соли и т. п.

3. С чисто химической точки зрения различий между крахмалом и клетчаткой практически нет. Оба вещества являются полисахаридами, состоящими из большого количества звеньев глюкозы, соединенных кислородными мостками. Оба полимера содержат большое количество гидроксигрупп, с которыми и образует эфир азотная кислота. В то же время по свойствам эти вещества отличаются разительно, и для того, чтобы знать это, не требуется химического образования. Достаточно упомянуть пищевую ценность и низкие механические свойства крахмала в противоположность несъедобности и прочности древесины или хлопковой нити. Линейные макромолекулы целлюлозы в определенных условиях ориентируются и согласованно сопротивляются приложенной нагрузке, а разветвленные макромолекулы крахмала к этому не способны в принципе. Это один из множества примеров «полимерной специфики», с которыми вы многократно встретитесь на страницах этой книги. Отметим также, что целлюлозе принадлежит совершенно особая роль в истории и в современной технологии пластических масс, бумаги и картона. Связано это с уникальным сочетанием свойств этого вещества, с его широкой распространенностью и возобновляемостью источников в природе, а также с тем, что очень долгое время в руках исследователей просто не было другого подходящего высокомолекулярного сырья. По этой причине никакой другой полимер не был объектом столь многочисленных и многолетних исследований, что и привело к разработке целого семейства материалов на его основе (см. 4.2.1–4.2.3).

4. Возможности применения целлюлозы очень велики и не всегда и не всеми осознаются в полной мере. Например, в свое время была разработана прозрачная целлюлозная пленка. Называлась она вискоид и изготавливалась осторожным (не выше 50 °С) выпариванием ксантогенатного раствора полимера. Если добавить в этот раствор некоторые соли, минеральные кислоты или оксиды цинка и железа, то выпавшая в осадок целлюлоза обладает некоторой прозрачностью и даже пластическими свойствами. Из такого материала можно, как из целлулоида, штамповать различные изделия. Вискоид пытались даже использовать как основу для кинопленки, но она оказалась недостаточно стойкой к многократным изгибам.

5. Еще один материал на основе пластической целлюлозы помнят многие представители старшего поколения. Это т. н. фибра (от лат. *fibra* – волокно), листы которой (толщиной до 76 мм!) изготавливали прессованием обычной бумаги, пропитанной концентрированным раствором хлорида цинка. Такая обработка придает целлюлозе растворимость, ограниченную, но достаточную для проявления ею под давлением пластических свойств и образования монолитных блоков. Материал можно было обрабатывать механическими способами, выдавливать на нем рельеф, подвергать тиснению.

6. На фибре стоит остановиться немного подробнее. При современном изобилии полимерных материалов трудно даже представить, с какими проблемами сталкивались наши предшественники при необходимости массового производства гибких, прочных, стойких к удару, электроизолирующих изделий. Пришлось искать способы использовать природные полимеры, вот только сделать это, к тому же сделать интуитивно, было очень непросто. Технология производства фибры была длительной и трудоемкой: прессованные листы многократно отмывали от соли (на это, бывало, уходили недели), сушили, снова прессовали, а затем пропитывали парафином или воском для увеличения водостойкости. Фибра в те годы фактически заменяла чуть ли не все пластики, доступные нам теперь.

Уместно здесь вспомнить высказывание О. Бендера по отношению к чудом действующему автомобилю Козлевича: «Видите, Балаганов, что можно сделать из простой швейной машинки Зингера». Смех-то смехом, но автомобиль Козлевича мог ездить, и фибра долго и верно служила человеку!

7. Из фибры делали множество полезных деталей, но больше всего она запомнилась как материал для изготовления чемоданов. Можно сказать, что фибровые чемоданы – это характерная примета определенного исторического периода. Именно с такими чемоданами ваши, читатель, бабушки и дедушки (или даже прабабушки и прадедушки) исколесили нашу страну вдоль и поперек. Молодые специалисты – на работу по распределению, комсомольцы – на стройки социализма, командировочные – по делам, отпускники – в Крым, демобилизованные – домой, пионеры – в летние лагеря, осужденные – тоже... в лагеря. Представление о жизни и судьбе нашего народа было бы неполным без легкого, надежного и дешевого фибрового чемоданчика.

8. Сама идея возможности получения изделий не механической обработкой, а путем формования размягчающегося материала появилась, вероятно, из опыта работы с рогом, китовым усом, панцирем черепахи и кожей – материалов, состоящих в основном из кератина, т.е. полиамида. Тиснение кожи – процесс, широко применяющийся и сегодня, а вот технология обработки рога утеряна. Сохрани-

лось только несколько микробарельефов, декоративных дисков и чернильниц исключительно тонкой работы, изготовленных еще в XV в.

9. Появление синтетических связующих вызвало к жизни целый сонм дешевых и функциональных композиционных материалов. Это всем известные ДСП и ДВП (древесно-стружечные и древесно-волоконистые плиты, связующее – фенопласты), стекло- и углепластики (наполнитель – стеклоткань или углеродное волокно, связующее – непереламываемые полиэфирные или эпоксидные смолы), текстолиты (наполнитель – ткань или стеклоткань, связующее – фенопласты, эпоксидные смолы или термопласты), наполненные графитом или стекловолокном полиамиды, полиформальдегид и многие, многие другие (см. 7.10).

Исторический экскурс № 2

1. Первый шаг к вулканизации каучука сделали в 1834 г. немец Фридрих Людвиг Лудерсдорф (Friedrich Ludersdorf) и, независимо от него, американец Натаниэль Хейвард (Nathaniel Hayward, 1808–1865). Эти изобретатели обнаружили свойство порошка серы снижать липкость каучука, выделенного из раствора в скипидаре. Эффект достигался после выдержки каучука на солнце, поэтому процесс получил звонкое название – «соляризация»¹¹⁶. Нагреть смесь до более высокой температуры они не догадались. Позднее Ч. Гудьир приобрел у Н. Хейварда права на это изобретение (цена, правда, была очень низкой).

2. В начале XIX в. в США и Европе началась «резиновая лихорадка» (правильнее ее было бы назвать каучуковой лихорадкой, т. к. настоящей резины еще не существовало, но этот термин уже был использован по отношению к буму по добыче латекса). Огромным спросом пользовались непромокаемая обувь, одежда и технические изделия из каучука, хотя качество и время жизни этих изделий были крайне неудовлетворительными.

3. В 1833 г. большого коммерческого успеха достиг житель Бостона Е.М. Чэфли (E.M. Chaffee), мастер на кожной фабрике, который придумал способ изготовления резиноподобного вещества смешением каучука со скипидаром и сажей. Затем с помощью каландра собственного изобретения эта смесь наносилась на ткань и сушилась на солнце. Из полученного материала получалась блестящая, красивая и непромокаемая обувь, плащи, шляпы, ткань для фургонов и т. п., но, увы, не более чем на один-два сезона. После этого смесь Чэфли постепенно превращалась в полужидкую, нехорошо пахнущую массу. Размягчалась она и на жаре (на морозе, наоборот, становилась хрупкой). Все это привело к печальным последствиям для фирмы, повторившей в 1836 г. судьбу фирмы Ч. Макинтоша (см. 4.3.1).

¹¹⁶ Изобретатель рассказывал, что идея «соляризации» пришла к нему во сне. Интересно, что такой «способ» совершения открытия случается почему-то именно с химиками (Д.И. Менделеев, Ф.А. Кекуле). Слово «соляризация» (от лат. solaris – солнечный) означает в буквальном смысле подвержение действию солнечного света. Таким способом (но без серы) добывались некоторого улучшения свойств каучука еще американские индейцы.

4. Некоторые считают, что судьба человека заложена в нем самом. Может быть и так, но кто может сказать, как сложилась бы жизнь Ч. Гудьира, если бы он однажды не купил в магазине Чэфли резиновый спасательный круг. Его целью было изобретение более совершенного воздушного клапана, что он и сделал. Однако в магазине не захотели приобрести клапан и сказали, что если он хочет разбогатеть, то пусть лучше придумает, как улучшить саму резину. Знай Гудьир будущее, он бы заткнул уши и убежал из магазина, но мысль уже запала в его голову. Возможно, что сыграл роль и тот факт, что каучук вдруг упал в цене – всего 5 центов за фунт, так что даже такой бедняк смог купить достаточное его количество для опытов. С этого все и началось...

5. Ч. Гудьир был прирожденным изобретателем. Не имея химического, кажется, и никакого другого специального образования, он был щедро наделен энтузиазмом, трудоспособностью, желанием выбиться в люди и не всегда здоровым авантюризмом (последнее, пожалуй, с избытком). На пути к своей цели Гудьир не признавал никаких препятствий: продавал последнее домашнее имущество, даже безделушки жены, кормил семью картошкой, репой и дикими кореньями, сам голодал, многократно получал серьезные отравления, сидел в долговую тюрьму, продолжая работать и там. Изобретатель рассматривал каучук как некую разновидность кожи (видимо, более близкого аналога в природе действительно не найти) и наивно считал, что его разрушение представляет собой какую-то «болезнь», а значит, надо просто найти «правильное лекарство». В качестве «лечения»¹¹⁷ он применял обработку каучука азотной кислотой, скипидаром, магниезией, негашеной известью, солью, маслом, сажей, сахаром, чернилами и другими веществами в разных сочетаниях и в разных условиях. Иногда, казалось, что успех близок: удавалось сделать каучук менее липким, более твердым, менее текучим, и эти достижения сразу же признавались за решительный успех и становились основой нового смелого, но неудачного бизнес-проекта. Например, казавшаяся такой удачной смесь каучука с магниезией оказалась крайне неустойчива к действию кислот, даже яблочного сока¹¹⁸.

6. В 1837 г. Ч. Гудьир, казалось бы, достиг успеха. Он заключил контракт с правительством США на изготовление 150 непромокаемых почтовых сумок. Почту в то время развозили верховые или на дилижансах, и в обоих вариантах сумки зачастую были открыты всем капризам погоды. Ставка изобретателя была в данном случае на обработку каучука царской водкой¹¹⁹ (смесью азотной и соляной кислот в соотношении 1/3,6)¹²⁰. Действительно, это давало некоторый эффект (ве-

¹¹⁷ Любопытно, что по этой или другой причине в английском языке лечение (в медицинском смысле слова) и вулканизация (отверждение, химическая сшивка макромолекул) выражаются одним словом – «curing».

¹¹⁸ Ничего, собственно, удивительного, ведь белая магниезия – это основной карбонат магния или оксид магния (жженная магниезия), а эти вещества легко реагируют с кислотами, присутствующими в соке, с образованием малоактивных солей.

¹¹⁹ Название «царская водка» или «царская вода» (aqua regia) применяется только в русском и латинском языках, а пришло оно из алхимических кругов примерно в VIII в. Дело в том, что aqua regia способна окислять и переводить в раствор в виде солей золото, а его алхимики считали царем металлов. «Монархический статус» этой смеси, однако, не абсолютен: царская водка не растворяет серебро, иридий и родий.

¹²⁰ По другим данным, это была просто азотная кислота.

роятно, за счет окисления и химической сшивки поверхностного слоя каучука), но в жаркую погоду внутренний слой каучуковой пропитки все равно размягчился и потек.

7. Ч. Гудьир снова впал в ужасную нищету. В то время он в рекламных целях часто носил по улице костюм из прорезиненной материи, и рассказывают, что на вопрос, как найти изобретателя резины, отвечали: «Если вы увидите человека в резиновом пальто, резиновых ботинках, резиновом цилиндре и с резиновым кошельком в кармане, а в резиновом кошельке ни одного цента, то можете не сомневаться – это Гудьир». Дело дошло до того, что, когда умер двухлетний ребенок изобретателя, в доме не нашлось средств для того, чтобы похоронить его.

8. Одновременно удивление и уважение вызывает упорство Ч. Гудьира, который позднее писал о том периоде своей жизни: «В течение 4 лет я тщетно пытался улучшить материал, который до сих пор разорял всех, кто когда-либо занимался его производством. Многие полагали, что человек, упорно продолжающий заниматься этим гиблым делом, заслуживает те невзгоды, которые на него обрушиваются, и не имеет права на сострадание». Многие знакомые считали Ч. Гудьира милым, но совершенно сумасшедшим человеком, и все более неохотно одалживали ему мелочь, а он все равно не прекращал напряженного поиска, считая, возможно, что это не просто борьба за выживание или за коммерческий успех, а его Миссия.

9. Настоящий успех пришел к Ч. Гудьиру зимой 1839 г., когда одна из пластинок каучука, посыпанная порошком серы, случайно упала на горячую плиту. Пластинка, вместо того чтобы расплавиться, потемнела, деформировалась, но стала необыкновенно прочной, а главное, сохранила при этом эластичность¹²¹! Более того, эластичность резины сохранялась и при замораживании (очень кстати, что в это время на дворе стоял крепкий мороз). Потребовалось провести еще множество экспериментов, подобрать температуру, время реакции, содержание серы и различных добавок, чтобы довести процесс до возможности промышленной реализации¹²². Ч. Гудьир получил патент на свое изобретение в 1844 г. и в том же году открыл небольшую фабрику изделий из «огнестойкого каучука» в штате Коннектикут. Однако неудачи на этом не закончились: изобретателя втянули в серию судебных тяжб в Европе, Великобритании и США, в результате которых богатство досталось совсем другим людям. Дело в том, что Ч. Гудьир формально не выполнил в полном объеме требования патентного закона Франции, а в Великобритании его опередил Т. Хэнкок, запатентовавший собственный метод отверждения каучука (см. ниже). В 1951 г. изделия, полученные по методу Ч. Гудьира, получили Большие медали Великой выставки промышленных работ

¹²¹ Надо отметить, что на самом деле пластинка имела вид обуглившейся кожи, и только Ч. Гудьир, непрерывно думающий о проблеме и до предела отточивший свою наблюдательность, заметил узкую полоску прочного и эластичного («вылеченного») каучука на границе зоны деструкции. Наблюдательность, как и целеустремленность, ключевые для ученого и изобретателя качества.

¹²² Серьезной проблемой было достижение равномерности прогрева смеси и поддержание точной температуры. Долго не удавалось избежать образования на поверхности резины пузырей, что, как оказалось, было следствием присутствия в сере примесей кислот. Большой удачей было обнаружение действия белого свинца (основной карбонат свинца, белый пигмент), который обеспечивал более гладкое и быстрое протекание вулканизации.

всех народов в Лондоне и Всемирной выставки в Париже, а сам изобретатель стал кавалером Легиона Чести. Тем не менее, вскоре он потерял патентные права и в Англии, и во Франции, а в 1855 г. в результате разорения французской фирмы резиновых изделий был даже заключен в парижскую долговую тюрьму.

10. Сам термин «вулканизация», придуманный знакомым Ч. Гудьира В. Брокендоном, происходит от имени древнего итальянского бога извержений и пожаров – Вулкана. По преданиям, в незапамятные времена жители полуострова приносили Вулкану человеческие жертвы, и по злой иронии судьбы вулканизация также погубила своего создателя. Несмотря на подтвержденные в судебном порядке права на изобретение, промышленники всячески уклонялись от уплаты законного гонорара. Гудьир был «слишком изобретателем» и «слишком небизнесменом», чтобы эффективно защититься от пиратов. После многолетних судебных тяжб, тюремного заключения, личных несчастий и неудач в бизнесе Ч. Гудьир умер в 1860 г. Еще при жизни изобретателя в США и в Европе построили фабрики, на которых трудились 60 тыс. человек, производя 500 видов резиновых изделий на общую сумму 8 млн \$/год. На его изобретении были нажиты состояния, а сам изобретатель скончался в бедности, оставив огромный долг в 200 тыс. \$ и книгу «Gum-Elastic and Its Varieties with detailed account of its applications and uses, and the discovery of vulcanization» («Каучук и его разновидности с детальным описанием его применений, а также открытие вулканизации», 1853–1855 гг.).

11. Ч. Гудьир родился в г. Нью Хэвен (New Haven, Connecticut), где случайно или нет были сделаны многие замечательные изобретения: волокноотделитель хлопка Эли Витни (Eli Whitney, 1765–1825), револьвер Сэма Кольта (Sam Colt, 1814–1862), винтовка «приручившая Запад» – магазинная винтовка Оливера Винчестера (Oliver Fisher Winchester, 1810–1880), электронно-вакуумный усилитель Ли Де Фореста (Lee De Forest, 1873–1961), серные спички. В Нью Хэвене родился и прожил всю жизнь великий американский ученый, один из основоположников физической химии Джозайа Виллард Гиббс (Josiah Willard Gibbs, 1839–1903), кстати, чуть ли не единственный американский ученый-теоретик. Какой-то особенный, творческий город!

12. Люди, подобные Ч. Гудьiru, конечно, исключение, но исключение не такое уж редкое, особенно если учесть, что многие из подобных энтузиастов остались неизвестны, т.к. не успели достичь «громких» успехов или не попали в «свет софитов», или просто бесследно канули в штормовом море мировой истории. Новаторы, великие писатели и философы, создатели новых религий, вожди, завоеватели. Их жизни и судьбы приводят к последствиям, представляющим собой невероятный сплав добра и зла. Оценка деятельности этих особых людей в глазах современников и потомков может меняться, но остается постоянным и несомненным сделанный ими очередной прорыв в нечто новое, чего не было и даже не воображалось раньше. Этих людей объединяет видение большой цели и способность двигаться к ней, несмотря на невероятные трудности. Их невозможно обвинить в корысти или спутать с авантюристами и игроками, т. к. затраченные усилия совершенно неадекватны достигнутому результату, да и сомнительно, чтобы эти люди выполняли свою миссию ради денег¹²³. С корыстью трудно совместить

¹²³ В то же время, кто из нас без греха?

убийственный труд, жертвенность, полное пренебрежение собственной жизнью. Сама цель, «компас» в их головах указывает в совершенно другом направлении. Им нужно что-то другое, то, что не только не нужно, но и не видно обычному человеку. Скорее, это особый склад личности, судьба, предопределение. Ведь если отвлечься от частных дел, то жизнь и служение Достоевского, Пушкина, Леонардо да Винчи, Парацельса, Ньютона, Галилея, Коперника, Фарадея, Эйнштейна, Колумба, Магеллана, Дежнева, Декарта, Паскаля, Пастера, Менделеева, Павлова, Дженнера, Вавилова, Петра Великого, Маркса, Лютера, Ганди, Фрейда, Циолковского, Королева, Сергея Радонежского, Флоренского, апостола Павла, Бруно, Аввакума, Савоноролы, библейских пророков, Зороастры, Будды и даже самого Спасителя можно рассматривать как персонифицированные, но и общечеловеческие попытки нащупать пути дальнейшего движения. Человечеству необходимо двигаться: так уж оно устроено и иначе существовать не способно, но для этого движения нужна прививка против застоя, потери смысла существования, отчаянья, деградации, нужна цель. Быть может, «странные» люди для того и приходят в мир, чтобы дать ему такую цель? Ведь даже Чингисхан, Тамерлан, Аларих, Атилла, Ленин, Наполеон, даже Сталин и Гитлер, стоявшие во главе грандиозных исторических изменений, вольно или невольно инициировали такие поиски, хотя и ценой неисчислимых бедствий, хотя и в тупиковых направлениях.

Не каждому дано дать человечеству цель, но каждый может сделать что-то такое, что придало бы смысл его личному существованию и существованию близких. Или хотя бы попытаться...

Технический экскурс № 3

1. С современной точки зрения вулканизация представляет собой полимераналогичную реакцию образования серных «мостиков» между гибкими макромолекулами полиизопрена. Реакция протекает с участием двойных связей в полимерной цепи, а мостики не позволяют макромолекулам перемещаться относительно друг друга и в то же время сохраняют достаточно длинные гибкие участки между «сшивками». В эбоните (см. ниже) эти участки недостаточно длинные и гибкие, поэтому материал жесткий. Присутствием «сшивок» и объясняется сочетание в резине прочности, высокоэластичности, стабильности и теплостойкости. В то же время ряд нюансов механизма процесса вулканизации остается до сих пор неясным.

2. Способ вулканизации по Гудьёру включал (в современном аппаратурном оформлении) тщательное смешение на вальцах порошка серы с каучуком. Сера бралась в количестве от 10 до 25 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука, иногда в смесь добавляли красящие вещества (тальк, сажа, анилиновый краситель, оксид цинка, киноварь, сернистая сурьма) и наполнители (мел, шпат). Саму вулканизацию проводили при температуре от 120 до 140 °C в течение 1–3 часов. Такие современные компоненты резиновой смеси как активаторы, стабилизаторы, противостарители, усилители еще не были известны.

3. При вулканизации по Ч. Гудьёру только часть серы вступала в химическое взаимодействие с каучуком, а ее избыток постепенно выделялся на поверхность

изделия. Мало того, что этот серный налет мог вступать в реакцию, например с ртутью или с медь- и серебросодержащими сплавами, этот избыток серы продолжал взаимодействовать с органической частью резины, что со временем приводило к излишнему увеличению твердости и жесткости материала. Избыток серы в те времена удаляли обработкой резины в горячем растворе щелочи. При этом происходит т. н. реакция диспропорционирования, когда атомы одного и того же элемента (в данном случае серы) и окисляются, и восстанавливаются, а в результате такой обработки получают легко отмывающиеся водой сульфиты и сульфиды натрия.

4. Несмотря на неудачи Ч. Гудьира, его имя стало широко известно и прочно ассоциируется с изобретением резины. Поэтому мало кто знает, что были и другие разработчики этого процесса, только их изобретения либо были сделаны позднее, либо не являлись полностью оригинальными, либо, главное, представляют сегодня только исторический интерес.

5. Английский изобретатель Александр Паркес (см. 4.2.1) предложил в 1841 г. оригинальный способ «холодной вулканизации», который имел довольно широкое распространение в XIX в. Способ заключался в обработке при комнатной температуре сформованного из каучука изделия парами хлорида серы (I) – S_2Cl_2 , растворенного в сероуглероде (2–3 % раствор). Процесс вулканизации протекал всего за 1–2 минуты и с отличными результатами, но у метода были и существенные недостатки. Во-первых, сероуглерод – очень ядовитая, а также чрезвычайно пожаро- и взрывоопасная жидкость¹²⁴. Во-вторых, хорошие результаты получались только для слоя каучука толщиной не более 3 мм. В настоящее время «холодная вулканизация» применяется для изготовления или ремонта тонких резиновых изделий (перчаток, надувных игрушек, ремней и пр.), а в те времена Т. Хэнкок назвал этот метод: «... одним из наиболее ценных и экстраординарных открытий века».

6. Известный английский изобретатель середины XIX в. Томас Хэнкок (Thomas Hancock, 1786–1865, см. 4.3.1) предложил метод вулканизации, заключавшийся в погружении готовых каучуковых изделий в расплавленную серу (примерно 120 °C) и в их выдержке до полного пропитывания, так что при разрезе вся масса равномерно окрашена в желтый цвет. При этом сера поглощается в количестве 10–15 % от массы каучука. После удаления наружной корки серы (достигалось как механически, так и обработкой раствором щелочи) изделие прогревали при температуре от 140 до 160 °C в течение времени, зависящем от его толщины.

7. Т. Хэнкок запатентовал свое изобретение в Великобритании на два месяца раньше Ч. Гудьира, но есть основания полагать, что он использовал разработку последнего, а возможно, имел образец резины для анализа. Существовал также вариант вулканизации, по которому изделие нагревали в парах воды и серы. Оба эти способа в настоящее время потеряли актуальность.

8. Оригинальный вариант холодной вулканизации предложил в 1919 г. англичанин Пичи (Peachy). Тонкостенное изделие из каучука выдерживалось в среде газообразного оксида серы (IV) в течение 10–20 мин., отдувалось теплым

¹²⁴ Сероуглерод настолько пожароопасен, что может воспламениться просто от удара его струи о твердую поверхность.

воздухом, а затем выдерживалось в среде сероводорода в течение 15–25 мин. Этот метод особенно удобен для вулканизации стыков склеенных каучуком предметов.

9. Принципиально новый подход к вулканизации предложил в начале XX в. русский ученый И.И. Остромысленский (см. 4.2.1, 4.3.1 и 4.4.2). Вулканизирующими агентами в этом случае служили некоторые органические соединения: ароматические нитросоединения, органические пероксиды, полигалогенные соединения и др. Условия процесса были близки к классическому варианту. Огромное значение этого подхода выявилось после появления разновидностей синтетических каучуков, в которых вообще отсутствовали кратные связи и, следовательно, сере не с чем было реагировать. Это, например, этилен-пропиленовые, полиизобутиленовые, полиуретановые, фторкаучуки.

10. Эбонит (от англ. *ebony* – черное, эбеновое дерево) – продукт вулканизации каучука или гуттаперчи с 20–50 % серы. Может содержать фенолформальдегидные смолы, а в качестве наполнителя – пылеобразный эбонит, сажу или каолин; в настоящее время изготавливается из специальных сортов бутадиен-стирольного СК, а ранее на эти цели шел регенерат или низкосортный натуральный каучук. Эбонит – прекрасный электроизоляционный и конструкционный материал, до настоящего времени использующийся для производства некоторых электротехнических деталей и специфических изделий: мундштуков для кларнета, катушек спиннингов и др. (см. ниже). Это один из любимых поделочных материалов мастеров-рукодельников, т. к. легко обрабатывается и недорог. Изделия имеют привлекательный внешний вид, дают приятное (теплое) ощущение при контакте с кожей.

11. Очень любопытны и поучительны изменения механических свойств вулканизированной гуттаперчи при увеличении концентрации серы. Читатель, уже имеющий некоторое представление о процессах сшивки полимеров скажет, что чем больше введено серы, тем гуще сетка связей между макромолекулами, тем жестче получится материал. Обычно так оно и происходит, но иногда в дело вмешивается... да, да, та самая «полимерная специфика». Дело в том, что при этой реакции не только возникают межмолекулярные серные мостики, но и исчезает часть двойных связей. Последний фактор действует в направлении снижения жесткости цепи и его эффект настолько велик, что при увеличении содержания отвердителя вплоть до 10 % жесткость вулканизата не растет, а падает, увеличивается также его гибкость и даже появляется эластичность. Однако при дальнейшем увеличении количества сшивок уменьшение размера свободных участков цепей «берет свое», жесткость вулканизата снова растет и при содержании серы выше 25 % мы получаем твердый и жесткий эбонит (иногда можно встретить старое название этого материала – роговая гуттаперча).

12. Эбонит легко электризуется и, в силу высокого поверхностного сопротивления, довольно долго удерживает статический заряд. Это свойство материала иногда используют для воздействия постоянным электрическим полем на нервные окончания, например, при лечении люмбаго и радикулита. Подобными свойствами обладает еще ткань хлорин и полимерные электреты (см. 6.3).

Технико-исторический экскурс № 4

А. Паркес, как и Ч. Гудьир, был изобретателем от Бога. Всего у него было 66 патентов, и какие это были патенты! «Коньком» Паркеса была гальваностегия – нанесение металлических покрытий методом электролиза. Славилась его работы по золочению сложнейших и тончайших ювелирных изделий, а в 1844 г. произвела фурор настоящая паутина, которую он умудрился покрыть тонким слоем серебра. Британию недаром называли в те времена мастерской мира¹²⁵. Невольно вспомнишь тульского Левшу из одноименного рассказа Н.С. Лескова и «аглицких» мастеров, к которым его возили. И время действия вполне совпадает...

Технико-экологический экскурс № 5

1. Мы часто и обоснованно жалуемся на избыток «химии» вокруг нас: мусора много, старые крыши, эти бесконечные пластиковые бутылки везде валяются, рыба в океане гибнет, проглотив полиэтиленовые пакеты, да и вредно для здоровья, беда! Это во многом справедливо, но правда и то, что в мусоре не столько полимеры виноваты, сколько те, кто этот мусор выбрасывает где попало. А вот представьте только на минуту, что вдруг исчезли синтетические и искусственные полимерные материалы. Одежда бы стала очень дорогой и дефицитной (нет химических волокон); грели воду, варили-жарили бы исключительно по старинке, на газовой плите (нет бытовой и вообще электротехники, т. к. не из чего изготавливать многие детали и электрическую изоляцию); антикоррозионные и декоративные покрытия, резиновые шины автомобилей и многое, многое другое – все бы исчезло. Вот что было бы настоящей катастрофой!

2. Тем не менее, проблема загрязнения окружающей среды полимерными отходами чрезвычайно актуальна и очень сложна. Одних только ПЭ пакетов производится до 4 трлн шт./год(!) и они составляют около 9 % современного мусора. Хотя, как уже отмечалось, синтетические высокомолекулярные вещества являются в принципе термодинамически нестабильными, в естественных условиях большинство из них распадается чрезвычайно медленно (см. Приложение к главе 8, Технический экскурс № 1, п. 2). Даже при надлежащей культуре применения и утилизации полимерных материалов, т.е. отдельный сбор, вторичная переработка или сжигание отходов, неизбежно выделяются вредные и даже токсичные вещества, к тому же синтез полимеров требует очень значительного расхода невозобновляемых ресурсов – нефти и газа. Поэтому еще с 70–80-х гг. прошлого века заметное развитие получила разработка биоразлагаемых полимеров. Постепенно выделилось три основных направления: 1) применение полиэфиров на основе алифатических гидроксикарбоновых кислот; 2) корректировка химического состава синтетических крупнотоннажных полимеров; 3) применение композитов на основе природных полимеров. Все три подхода направлены на создание мате-

¹²⁵ Сейчас этот «титул» все чаще присваивают Китаю.

риалов, «съедобных» для микроорганизмов, все три характеризуются своим комплексом преимуществ и недостатков и все три реализуются на практике.

Биоразлагаемые полимеры можно синтезировать не только традиционным синтетическим способом, но и с помощью микроорганизмов. Это, прежде всего, полилактид, т.е. полимер молочной кислоты. Сырье возобновляемое – используются крахмалсодержащие отходы с/х производства: кукурузные кочерыжки, жмых сахарного тростника и свеклы и т.п. Микробиологический синтез полимеров экологичен, требует минимального расхода энергии, идет с высоким выходом, сопровождается выделением в атмосферу относительно небольшого количества CO_2 . Полилактид – это пленко- и волокнообразующий полимер, с механическими и термическими свойствами, близкими к свойствам полипропилена и полиэтилентерефталата. Полимер легко перерабатывается на типовом оборудовании ($T_{\text{пл}} = 175\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$), негигроскопичен, разлагается в окружающей среде (хотя и медленнее, чем целлюлозные материалы). Лидером в производстве полилактидных текстильных и монопоней, штапельных волокон, тканей, пленок и нетканых материалов (несколько сотен тыс. т/год) являются США.

Корректировка химического состава синтетических полимеров наиболее сложный, но, возможно, и наиболее перспективный путь создания биоразлагаемых полимеров. Заключается он во введении в макромолекулы участков или звеньев, которые либо делают эту часть цепи доступной для атаки микроорганизмов, либо интенсивно поглощают свет в видимой части спектра, что вызывает распад химических связей. Неплохую способность к биоразложению показал, например, полиэтилен, в цепи которого присутствуют звенья оксида углерода (II) или оксида серы (IV). Эффективно работали в составе полимерных материалов добавки ферроцена, галогенидов и др.

Принципиальной проблемой широкого распространения биоразлагаемых полимерных материалов является неизбежно более высокая (как минимум в 5–7 раз) себестоимость их производства, по сравнению с крупнотоннажными высокомолекулярными веществами. Где находится и существует ли вообще тот предел загрязнения, который необходим для преодоления этого экономического барьера, пока неизвестно. Скорее всего, без законодательных актов, ограничивающих применение неразлагаемых полимеров, не обойтись. В ряде стран Запада такие инициативы уже реализованы.

Технико-исторический экскурс № 6

1. В конце XIX в. на рынке появились и другие пластики на основе нитроцеллюлозы – Coraline, Ivoride, Pyralin и др., но в общественном сознании все подобные материалы оставались целлулоидом.

2. Сейчас целлулоид встречается довольно редко, а еще в 60–70-х гг. прошлого века никому не надо было объяснять, что это такое. Красивый блестящий или матовый, окрашенный в яркие цвета материал, из которого делали массу полезных в быту вещей: мыльницы, расчески, красивые коробочки, пудреницы, игрушки, облицовку корпусов баянов и гармоний, клавиши роялей и, конечно, шарики

для пинг-понга. А еще подрастающему поколению тех времен и их родителям отлично известно было свойство целлулоида очень хорошо гореть и не гаснуть полностью даже при недостатке воздуха. Горение, уже начавшись, вызывает деstrukцию нитроцеллюлозы, а при этом выделяется сильный окислитель – оксид азота (IV), который и обеспечивает дальнейшее тление материала¹²⁶. Проще говоря, осколки целлулоидной куклы, плотно завернутые в несколько слоев бумаги и фольги и подожженные с края, долго выделяли обильный и едкий дым горячей камфоры, способный сделать жизнь невыносимой и в школьном коридоре, и в целом подъезде жилого дома. Называлось это коварное устройство «дымовушка» и было одним из развлечений части (не лучшей) подростков, не имевших тогда компьютеров, зато имевших массу свободного времени и нерастраченной энергии¹²⁷.

3. Существует очень простой тест, позволяющий доказать, что данное изделие изготовлено из целлулоида: достаточно поместить деталь в горячую воду на несколько секунд. Если это действительно целлулоид, то появится хорошо ощутимый и легко распознаваемый запах камфоры.

4. В настоящее время почти единственное применение целлулоида, в котором ему не нашлось замены – это шарики для настольного тенниса. Остается он и облицовочным материалом для баянов и гармошек, но где сейчас увидеть эти гармошки? Производство целлулоида перекочевало, как и многое другое, в Юго-Восточную Азию¹²⁸.

5. Интересны некоторые особенности непростой технологии производства целлулоида в XIX в. Однородную пасту коллодия, камфоры и растворителя центрифугировали, вальцевали, сушили и измельчали. Измельченный материал выдерживали 12 часов в спирте, содержащем краситель или наполнитель. Для имитации слоновой кости добавляли оксид цинка, для изготовления воротничков – крахмаленное полотно. Материал снова вальцевали в пластины, которые сваривали в плиты, разрезали на листы требуемой толщины, выравнивали эти листы под давлением между полированными стальными плитами и долго, в течение 3 месяцев, сушили. Так удавалось добиться однородности наружных и внутренних слоев, которые становились видны при изготовлении толстостенных изделий механической обработкой.

6. Целлулоид сделал возможным не только кинематограф, но и скоростной автотранспорт. Как только автомобиль достиг скорости 40 км/ч, выяснилось, что в случае аварии травмы и летальные исходы были вызваны не столько последстви-

¹²⁶ По этому же принципу, т. е. за счет присутствия в своем составе одновременно и окислителя, и восстановителя, «работает» обычный черный и бездымный порох, а также твердое ракетное топливо.

¹²⁷ Существовала, впрочем, и более продвинутая часть подростков. Кто-то из них довел «дымовушку» до уровня самодельной ракеты. Может быть, эти ребята стали сейчас конструкторами ракетной техники?

¹²⁸ Надо отметить исключительно долгую «жизнь» целлулоида: с середины XIX в. до начала XXI в., через эпохи искусственных и синтетических полимеров, композитов, наноматериалов и т. п. Конкурировать с целлулоидом в этом отношении могут, пожалуй, только фенолформальдегидные смолы, которые, правда, появились на 40 лет позже, но зато и сегодня сохраняют большие объемы потребления.

ями удара, сколько порезами, нанесенными осколками стекла. Вполне серьезно стоял вопрос о запрете автотранспорта как слишком опасного способа передвижения. Положение спас французский художник и химик¹²⁹ Эдуард Бенедиктус (Edouard Benedictus, 1879–1930), запатентовавший в 1909 г. т. н. триплекс (от лат. triplex – тройной, за рубежом распространено и другое название: glass sandwich, в буквальном пер. с англ. – «стеклянный сэндвич»). Первый триплекс, состоял из трех слоев стекла, проклеенных между собой листовым прозрачным и бесцветным целлулоидом¹³⁰.

7. Технология изготовления триплекса включает обработку стекла раствором желатина, а целлулоидной пленки – органическим растворителем; затем пакет вакуумируется и прессуется при нагреве около 100 °С и давлении 1,5 МПа. Обязательной стадией является гидроизоляция торцов готовых листов триплекса.

8. Триплекс первоначально оказался не востребован по своему основному назначению: автопроизводители экономили. Только в 1919 г. большой любитель инноваций американский промышленник Генри Форд (Henry Ford, 1863–1947) стал остеклять свои машины новым безопасным материалом. Первыми же потребителями (как это нередко бывает с новинками) стали военные: из триплекса получились отличные стекла противогозов, которые производились в годы Великой Отечественной войны в огромном количестве.

9. Кроме Э. Бенедиктуса над безосколочным стеклом работал английский химик Джон Вуд, получивший патент еще в 1905 г. Вуд также использовал полимерный слой между листами стекла, но применил для этого натуральный каучук. Материал оказался малопрочен и (естественно) недолговечен.

10. В качестве безосколочного стекла в свое время предлагались и применялись: целлон – пластмасса на основе ацетилцеллюлозы (см. 4.2.3), полиакрилаты (см. 7.4) и аминопласт поллопас (см. 7.8). Эти полимеры, однако, оказались недостаточно долговечными или прочными.

11. Еще один оригинальный (как и все, что создал этот ученый) вариант изготовления материала типа триплекса предложил русский химик И.И. Остроумов (см. 4.3.1 и 4.4.2). Основным элементом технологии была полимеризация стирола непосредственно между силикатными стеклами.

12. Современные лобовые стекла авто- и железнодорожного транспорта изготавливают из силикатного стекла определенного химического состава, подвергнутого специальной термообработке: нагрев до 650 °С с последующим резким

¹²⁹ Необычное сочетание профессий! Сравнить, пожалуй, можно только с русским химиком и композитором Александром Порфирьевичем Бородиным (1833–1887), поклонником музыкального таланта которого, возможно, будет интересно узнать его собственное мнение о своем истинном призвании: «Когда я болею настолько, что сижу дома, ничего дельного делать не могу, то я сочиняю музыку...».

¹³⁰ Существует легенда о том, что открытие Э. Бенедиктуса также было случайным. Колба с раствором коллодия оказалась закрытой недостаточно плотно и после испарения спирта и эфира на ее стенках осталась тонкая пленка нитроцеллюлозы, прочно приклеившаяся к стеклу. При падении эта колба разбилась, но не рассыпалась на осколки, что и послужило отправной точкой для разработки триплекса. Легенда утверждает, что виновницей падения колбы и, таким образом, невольным соавтором этого изобретения была домашняя кошка ученого.

охлаждением. После такой процедуры стекло становится в 6 раз прочнее, а если оно все-таки разрушается, то образуются осколки с неострыми краями. Правда, толщина такого стекла измеряется десятками миллиметров, соответственно, и вес его немалый.

13. Стекла скоростных поездов сейчас изготавливают из поликарбоната (см. 7.1.5).

14. В настоящее время идея Э. Бенедиктуса получила широкое развитие. Существует не только триплекс, но и пентакс (5 слоев), и полиплекс (более 5 слоев). Само стекло может быть только органическим или только силикатным, или гетерогенным, т. е. содержащим слои обоих материалов. Силикатное стекло обычно находится в наружных слоях полиплекса и придает материалу пуленепробиваемость¹³¹ и «птицестойкость» (есть и такой термин, означающий устойчивость стекол самолета при столкновении с птицами). Гермошлемы летчиков также изготавливаются из триплекса (более современный вариант – поликарбонат). В качестве клеящего слоя в этих материалах с 1932 г. используют пластифицированный поливинилбутираль (бутвар) – полимер, обладающий великолепной адгезией, эластичностью, высокими светопропусканием и светостойкостью. Такой «триплекс» не теряет своих свойств в диапазоне температур от минус 40 °С до 50 °С. Бутвар является также основой клеев типа БФ, играя в них роль тэкайфера (см. Полимерный словарь) и снижая хрупкость фенолоальдегидной смолы.

15. Существует еще один способ упрочнения силикатного стекла, предотвращения травм от осколков, а заодно и его тонирования. Это наклеивание на стекло специальных (металлизированных полиэтилентерефталатных) пленок.

16. В качестве пуленепробиваемого стекла перспективен трехслойный неорганический материал на основе оксинитрида алюминия (AlON), выдержавший на испытаниях обстрел бронебойными патронами из снайперской винтовки.

17. Одно из наиболее масштабных современных применений нитроцеллюлозы (кроме взрывчатых веществ, конечно) – это нитрокрашки и нитролаки, дающие красивые, прочные и быстросохнущие покрытия.

18. Разновидность нитролаков, т. н. цапон-лаки, представляющие собой раствор нитроцеллюлозы (около 8 %) в смеси растворителей, иногда с добавкой пигмента. Эти лаки применяются для защиты мест пайки свинцово-оловянными припоями, картин, старинных документов, изделий из цветных металлов (серебра, бронзы, латуни), целлулоида и галалита. Цапон-лаками домашние умельцы красили электролампы на гирляндах для новогодней елки, ими же фиксировали резьбовые соединения и склеивали мелкие изделия. Именно цапон-лаками определенных цветов принято помечать специальные боеприпасы, например пули трассирующих патронов.

19. Интересно, что можно легко изменить внешний вид цапон-лаков добавкой в них небольшого количества скипидара. Из такого модифицированного лака образуются очень красивые матовые опалесцирующие покрытия. Добавка в эти лаки касторового масла существенно повышает гибкость покрытия.

¹³¹ В настоящее время в качестве клеевого слоя все чаще применяют поликарбонат, в этих случаях пуленепробиваемость триплекса достигается уже при толщине силикатного стекла 2,5 см.

20. Неплохой нитроцеллюлозный клей можно изготовить самостоятельно, надо просто растворить осколки целлулоидного изделия в ацетоне. А сами эти изделия неплохо клеятся, если предварительно смочить их поверхности тем же ацетоном или уксусной эссенцией. А еще существуют (или, лучше сказать, существовали?) отличные нитроцеллюлозные клеи: «Аго», «Рапид», «Ега». С помощью этих клеев можно соединять в любых сочетаниях дерево, ткани, кожу, многие пластмассы, причем клеевой шов очень устойчив к влаге.

21. Что касается склеивания целлофановой пленки, то это нечасто встречающаяся и довольно сложная задача. Неплохие результаты дает клей, представляющий собой раствор самого целлофана в водном растворе хлористого цинка.

Технико-исторический экскурс № 7

1. Развитие технологии искусственного волокна из восстановленной целлюлозы не исчерпывалось разработкой Шардоне. Сначала изобретатели работали только с нитроцеллюлозой: так, Де Вивье предложил метод, позволяющий заменить смешанный растворитель (спирт и эфир) на ледяную уксусную кислоту (эти волокна назывались «Soie de France», т. е. французский шелк), а Ленер добавлял в раствор нитроцеллюлозы раствор фиброина из отходов производства натурального шелка.

2. По методам Шардоне, Де Вивье, Паули и Ленера в Германии организовали производство не только текстильного волокна, но и искусственных человеческого и конского волоса. Заменитель человеческого волоса использовался для изготовления париков, но конский волос имел гораздо более широкое применение, т. к. необыкновенно прочен и способен сильно растягиваться. Это определило его применение в качестве прекрасной рыболовной лесы (не размокает и не заметна в воде), неслеживающегося материала для набивки мебели (достигалось специальной вываркой), для изготовления канатов, дешевого волосяного полотна (власяницы), смывчков, сит и т. п.

3. Принципиально новым стал медно-аммиачный метод получения искусственного волокна, разработанный в 1890 г. французским химиком Деспессис (Louis Henri Despeissis) и усовершенствованный в 1897 г. немецким химиком Паули, организовавшим первое производство в 1899 г. в Германии. По этому методу целлюлозу растворяют в водном растворе гидроксида амминмеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n](\text{OH})_2$, который образуется в водном аммиачном растворе оксида меди (т. н. реактив Швейцера, известный с 1857 г.). Промышленное производство медно-аммиачного волокна марки «Vemberg» началось в Германии в 1908 г., когда были разработаны способы формования особенно тонкого и прочного волокна для изготовления высококачественных текстильных тканей.

4. Недостатками, удорожающими метод Шардоне, были необходимость использования высококачественного сырья (хлопок, хотя и отходы) и большой расход дорогостоящих растворителей. Немного позднее (в 1892–1893 гг.) английские химики Чарльз Фредерик Кросс (Charles Frederick Cross, 1855–1935), Эдвард Джон

Бивен (Edward John Bevan, 1856–1921) и Клейтон Бидль (Clayton Beadle) предложили использовать другое сырье – дешевую древесную целлюлозу и другой растворимый эфир целлюлозы – ксантогенат¹³². Технологически метод заключался в обработке целлюлозы щелочным раствором сероуглерода, был существенно проще метода Шардоне, т. к. не требовал стадии нитрования, и дешевле метода Деспесси–Паули, т. к. не предусматривал применения меди. Несмотря на это, ксантогенатный метод получения искусственного волокна вступил в фазу промышленного производства только в 1905 г. в Великобритании. В настоящее время этот метод является безусловным лидером получения волокна из восстановленной целлюлозы (волокно «Rayon» в Европе и США, волокно «Вискоза» в СССР и РФ). Кстати, в России производство вискозного волокна было начато еще в 1909 г. в городе Мытищи, где позднее был основан Всесоюзный НИИ синтетического волокна.

5. Волокно, полученное по ксантогенатному методу, часто называют гидрат-целлюлозой, подчеркивая его большое сродство к воде. Вискоза вообще более гигроскопична, чем, например, хлопок. Связано это с тем, что воду в основном поглощает аморфная фаза целлюлозы, а при растворении полимера часть кристаллической фазы необратимо разрушается. Аморфная часть в хлопке составляет около 30 %, а в вискозе уже 60 %, количество адсорбируемой этими волокнами влаги находится в том же соотношении.

6. Экологическая опасность производства вискозы в сочетании с его огромными масштабами (многие сотни тыс. т в год) стимулировала поиски безопасных растворителей целлюлозы. В этом качестве предлагались: водные растворы комплексных соединений гидроксидов Ni и Co с аммиаком или этилендиамином, щелочной раствор комплекса железа (III) с виннокислым натрием, раствор оксида азота (III) в диметилформамиде, водные растворы четвертичных аммониевых оснований. Предложен в качестве растворителя и с начала 90-х гг. успешно внедряется в производство N-метилморфолин-N-оксид, который может быть практически полностью регенерирован и не образует продуктов распада. Более того, получаемые по этому способу волокна (фирменное название «Лиоцелл» («Lyocell»)), очень близки по свойствам к хлопку.

7. Получать текстильное волокно из древесных целлюлозных волокон напрямую (т. е. без промежуточного растворения и формования) очень трудно, т. к. обычно эти волокна имеют длину не более 3–4 мм и много механических дефектов. Зато такие волокна с успехом применяются для изготовления бумаги и картона. Эти листовые материалы имеют принципиально другую структуру: волокна скрепляются не за счет взаимного переплетения или полимерного связующего, а за счет межмолекулярных (водородных) связей, возникающих между многочисленными гидроксигруппами макромолекул самой целлюлозы. Интересно, что при формовании бумажного листа сближение волокон целлюлозы происходит в несколько этапов: сначала за счет удаления воды фильтрованием, затем за счет удаления части капиллярной воды при сушке и, наконец, за счет действия самих

¹³² Сырой ксантогенат целлюлозы – не раствор, а скорее паста оранжевого цвета, содержащая механические примеси. После фильтрации и деаэрирования (удаления воздуха при пониженном давлении) получают собственно вискозу – желтый вязкий раствор, похожий на молодой мед.

водородных связей, которые при достаточном сближении макромолекул буквально «выдавливают» молекулы воды из межволоконного пространства.

8. Получение бумаги возможно не только из целлюлозных волокон: фирма «Дюпон» (США) с 1961 г. производит бумагоподобный материал «Номекс» из волокон и фибридов (см. Полимерный словарь) на основе поли-м-фениленизофталамида. Межволоконное взаимодействие между фибридами, необходимое для целостности листа бумаги, обеспечивается как за счет механического сцепления тончайших расщепленных волоконцев, так и за счет водородных связей между амидными группами полимера. Бумага «Номекс» (советский аналог – бумага «Фенилон») имеет высокую прочность, не горит (кислородный индекс 28) и не плавится, может эксплуатироваться при 230 °С в течение 10 лет. Используется этот материал в качестве термостойкой пазовой и лобовой изоляции электродвигателей и трансформаторов.

9. Существовали оригинальные, но забытые методы получения «искусственного шелка» не на базе целлюлозы, а из белковых веществ. Впервые предложил изготавливать нити из раствора желатина англичанин Хьюджес (Hughes) еще в 1857 г. Позднее волокно получали из горячего раствора желатина в водном растворе дихромата калия (хромпика). Далее полученная нить подвергалась действию света, причем использовалось известное свойство хромового желатина терять в этих условиях способность к растворению^{133,134} (другой вариант придания желатину нерастворимости – обработка формальдегидом). Этот вид волокна, т. н. «шелк Вандура», производился в конце XIX в. в Великобритании, был очень красив, блестящ, крепок и эластичен, но... только в сухом состоянии, а при увлажнении в значительной степени терял свои ценные механические свойства.

10. Волокно из белка казеина получил немецкий химик Тотенгаупт в 1904 г., а из костного клея – Гельбраннер и Виле.

11. Совершенно забыт также способ П.П. Веймарка, позволяющий переводить в раствор практически любой природный белковый или полисахаридный материал: казеин, фиброин, хитин насекомых и ракообразных, кератин. Достигалось это обработкой природного сырья концентрированными водными растворами некоторых солей – роданидов и иодидов лития, калия и натрия, хлоридом кальция. После формования и отверждения получали волокна с неплохими свойствами.

12. В XX в. для изготовления волокна применялись и другие белковые вещества. Большинство из таких волокон не нашло широкого применения из-за необходимости использования пищевого сырья, а также по причине резкого ухудшения их свойств во влажном состоянии. Однако полностью эта идея себя не исчерпала и до настоящего времени. В различные периоды времени производились: алги-

¹³³ В настоящее время это свойство используется в полиграфической промышленности, где желатин (или альбумин, или шеллак, или коллаген) и хроматы аммония или щелочных металлов входят в состав бессеребряных фоточувствительных материалов для изготовления печатных форм.

¹³⁴ Желатин теряет растворимость на свету в присутствии хроматов металлов (см. предыдущую ссылку) из-за восстановления последних в этих условиях. При этом выделяется атомарный кислород, который совместно с хроматами окисляют и «задубливают», т. е. сшивают желатин до потери поверхностным слоем растворимости.

натное волокно из морских водорослей (применялось для изготовления камуфляжных сеток в годы Второй мировой войны); волокно из белка растения люпин; волокна «Ardil» из белков, содержащихся в арахисе (производились в Шотландии в 1946–1957 г.), волокно «Visaga» из кукурузного белка зеина (США, 1948–1957 г.). Волокно «Magen» из животного белка коллагена (Германия, вплоть до 1958 г.) представляло особый интерес как материал для изготовления хирургических нитей¹³⁵, т. к. рассасывалось в организме. Волокна делали даже из белков соевых бобов. Такое волокно и ткань из него сойлон (фирма The Ford motors, 1942–1949 г.) использовались для отделки салонов автомобилей. Работы по созданию сойллона инициировал сам Г. Форд, который даже появлялся в обществе в «соевых» галстуках и костюмах.

13. В 1935 г. произошел еще один казус, связанный с тем, что обмундирование оккупационной итальянской армии в Эфиопии было изготовлено из казеинового волокна. В жарком и влажном климате деформационные свойства волокна изменились, что привело к растягиванию мундиров в местах натяжения ткани и к потере личным составом бравого вида, что было особенно досадно для офицеров.

14. Волокно из казеина «Minova» (1935, Антонио Феретти, Италия), позднее там же – «Ланиталь», в США – «Aralac» (в СССР просто «казеиновые волокна»), несмотря на известные недостатки, используется для изготовления тканей в смесях с хлопком и волокном «Rayon» и в настоящее время. Причиной спроса на этот недешевый материал является особенно приятное ощущение при его контакте с кожей (специалисты используют для этого специальный термин – «мягкий гриф») и очень красивый чисто белый цвет, трудно загрязняющийся и не зависящий от количества стирок в течение всего времени жизни текстильного изделия.

15. Существует важная разновидность вискозных волокон – т. н. полинозные¹³⁶, или хлопкоподобные, или high-wet-strength fibres (пер. с англ. – высокопрочные во влажном состоянии волокна). Технология получения таких волокон (гиполан – в Японии, зантрел – в США, винцел – в Великобритании) близка к технологии получения вискозы, но отличается режимом формования и эксплуатационными свойствами. Полинозные волокна формируют в состоянии более высокой степени этерификации ксантогената целлюлозы и достигают за этот счет гораздо большей степени пластификационной вытяжки. Производительность процесса снижается, но зато волокно имеет повышенную степень ориентации и прочность, в том числе во влажном состоянии, низкое удлинение и очень высокую формоустойчивость

¹³⁵ В настоящее время рассасывающиеся хирургические нити изготавливают из химических волокон на основе сополилактонов или полидиоксанона. Применяется и традиционный кетгут – тонкие полоски, вырезанные из кишок баранов или телят. Происхождение этого термина неясно, т. к. к кошкам (cat gut по-англ. означает кошачьи кишки) материал не имеет никакого отношения. Кетгут ввел в хирургическую практику английский врач, один из первооткрывателей антисептики Дж. Листер (baron Joseph Lister, 1827–1912).

¹³⁶ Название «полинозные» волокна – аббревиатура, произошедшая от фр. «Polymer non synthétique», т. е. несинтетический полимер. В восстановленной целлюлозе высокой ориентации гораздо меньше возможностей для образования водородных связей между ОН-группами полимера и молекулами воды. Это означает, что присутствие влаги гораздо в меньшей степени, чем в обычной вискозе, ослабляет межмолекулярные связи, поэтому прочность и модуль упругости полинозных волокон высоки и мало зависят от увлажнения. В России производится в ограниченном масштабе полинозное волокно марки «Сиблон».

ткани. Полинозные волокна устойчивы к действию воды и щелочей, изделия из них почти не сминаемы, шелковисты и красивы. Ткани из полинозных волокон применяются для шитья одежды, особенно спортивного трикотажа и нижнего белья.

16. После окончания Второй мировой войны была попытка возродить производство нитрошелка, чему способствовали огромные запасы нитроцеллюлозы (бездымного пороха). Но уже пришло время более экологичных и безопасных волокон, последняя фабрика нитрошелка в Европе закрылась в 1930-х гг.

17. Метод формования волокон из расплава имеет очень большую производительность. В современных установках скорость движения заготовки волокна достигает 3500–4000 м/мин, и аэродинамическое сопротивление воздуха в этих условиях уже достаточно для хорошей ориентационной вытяжки.

18. Развитие, как известно, идет по спирали, и это в полной мере относится к технологии производства волокон. Невозможно переоценить значение изобретения фильеры, но специалисты хорошо знают и о проблемах фильерной технологии. Дело, прежде всего, в том, что прядильные растворы должны быть очень чистыми в отношении содержания твердых примесей, пузырьков газов и полимерных микрогеликов, имеющих размер, близкий к размеру отверстий фильеры: присутствие в растворе этих загрязнений резко повышает вероятность обрыва волокон. Поэтому все большее внимание уделяется альтернативным, безфильерным методам. Так, для производства органических волокон изучается возможность автоматизации и оптимизации самого первого способа формования волокна, предложенного Одemanом, который еще в середине XIX в. получал нитроцеллюлозные волокна вытягиванием их из раствора с помощью игл (см. 4.2.2). Основной проблемой здесь является калибровка волокон, т. е. получение волокон определенного диаметра.

19. Для производства минеральных микротонких волокон и особенно ваты распространение получил метод «раздува», когда расплав вещества выдувается через форсунки потоком воздуха, имеющего иногда сверхзвуковую скорость. Наиболее широко известным вариантом подобной технологии является изготовление «сахарной ваты».

20. Интересно, что в силу ряда причин фильеры для изготовления вискозного и стеклянного волокна нельзя изготавливать из нержавеющей стали, для этого применяется в первом случае сплав Pt-Ir-Au-Ta, во втором случае – платина.

21. Существует также оригинальный подход к получению волокон, заключающийся в комбинировании формования с синтезом самого полимера. Например, олигомер с двумя концевыми изоцианатными группами продавливается через фильеру в осадительный раствор, содержащий диамин. В таких условиях можно получить полимочевину, уже имеющую форму волокна.

22. По аналогии с «большой четверкой» синтетических полимеров (см. гл. 6) можно выделить «большую пятерку» полимеров для получения волокон. Это целлюлоза и ее производные, алифатические полиамиды, полиэфиры (прежде всего полиэтилентерефталат), полиакрилонитрил и его сополимеры и полипропилен.

23. Хитин – полимер, очень близкий по строению к целлюлозе, его иногда даже называют «животной целлюлозой». Оба вещества широко распространены

в природе (примерно по 100 млрд т каждого!), и их запасы возобновляемы. Хитин входит в состав панцирей ракообразных, тел насекомых, грибов, некоторых водорослей. Хотя по масштабу использования в качестве волокна это высокомолекулярное вещество не может идти ни в какое сравнение со своим «растительным родственником», тем не менее, еще в начале XX в. в Германии модифицировали хитин в ксантогенат и успешно использовали эту растворимую форму полимера для изготовления особопрочных нитей. Более того, специальной химической обработкой хитин можно деацетилировать и получить хитозан – полимер, растворимый в подкисленной воде. В Японии из хитозана производится специальное высокопрочное и недорогое волокно. Немалые преимущества имеет и влагостойкая хитозановая бумага. Хитин также широко применяется в качестве активного флокулянта для очистки сточных вод, как заживляющий агент, закрепитель красок на тканях и как стабилизатор в пищевой и фармацевтической промышленности.

24. Недостатком хитина в качестве полимерного сырья, по сравнению с целлюлозой, является рассеянность источников в природе. Правда, каждый год на дно океана выпадает несколько миллиардов тонн хитина (останки морских обитателей), но как его оттуда достать? Для производства этого вещества в промышленных масштабах в свое время предлагалось даже создать специальные фермы для разведения тараканов (!). Дело в том, что эти докучливые, но, быстро размножающиеся и непрехотливые насекомые содержат до 35 % хитина.

25. Ткани на основе хитозанового волокна имеют много преимуществ: практически нулевая усадка, отсутствие электризуемости, незначительная степень набухания в воде. Нетканый материал на основе микротонких хитозановых волокон (диаметр 300–400 нм) – прекрасный материал для изготовления повязок, ускоряющих заживление ран, ожогов и даже трофических язв.

26. Интересно, что добавка порошкообразного хитина в табак приводит к существенному снижению содержания ядовитых веществ в дыме.

27. В настоящее время созданы трансгенные гусеницы шелкопряда, с помощью которых получают шелк с особыми свойствами. Этот материал содержит 10 % паутинных белков, на 50 % прочнее и на 25 % эластичнее натурального шелка.

Технико-исторический экскурс № 8

1. Слово целлофан – от французских слов *cellulose* и *diaphane* (прозрачный). У этого материала было много названий, что говорит и о востребованности, и о многочисленности его производителей, и об изобретательности последних. Вот некоторые из этих названий: «Транспарит» (т. е. прозрачный), «Гелиоцел» (т. е. солнечная целлюлоза), «Целлгласс» (т. е. целлюлозное стекло), «Райофан» (т. е. лучистый свет), «Сидак», «Цетафен» и даже «Богофан» (Божий свет).

2. Целлофан обладает очень хорошей пропускной способностью по отношению не только к видимому свету, но и к УФ-лучам, поэтому его использовали

для остекления кабинетов гелиотерапии. В этом качестве позднее применяли и целлон – материал на основе ацетата целлюлозы (см. 4.2.3).

3. Рассказывают, что идея создания прозрачной защитной пленки возникла у Ж.Э. Бранденбергера в ресторане, когда случайно разлитое вино испортило скатерть. Судьбу изобретения иногда невозможно предсказать: сейчас для импрегнирования (см. Полимерный словарь) тканей широко применяются различные полимерные пропитки (ПВХ, ПВА и их сополимеры, хлорированный ПВХ). Сейчас распространены скатерти, изготовленные из синтетических полимеров, а вот целлофан нашел другие применения, т.к. пропитанная раствором вискозы ткань оказалась слишком жесткой на изгиб.

4. Целлофановая пленка появилась гораздо раньше полиэтилена и, может быть, поэтому, а может быть из-за прозрачности и общей области применения (упаковка) в общественном сознании они часто не различаются. На самом деле эти полимеры спутать нелегко. Целлофан хрустит при сминании, гидрофилен и набухает в воде с уменьшением прочности, не растягивается, скользит в руках, оптически прозрачен, при нагревании коробится, темнеет, но не плавится. При горении целлофана ощущается запах жженой бумаги (к которой он близок по химическому составу), а после полного сгорания от него остается только немного пепла.

Полиэтиленовая пленка – слегка матовая, хорошо тянется с образованием утолщения («шейки»), не хрустит, маслянистая на ощупь, гидрофобна и совершенно не набухает в воде, при нагреве плавится, довольно легко воспламеняется и горит почти без дыма, роняя капли расплава и выделяя запах стеариновой свечки. Если для горения созданы хорошие условия, полиэтилен сгорает без всякого остатка, а если это не так, то остается сгусток затвердевшего расплава.

Целлофановая упаковка предпочтительней, когда товар не слишком влажен и должен «дышать», например для хлеба или для цветов. Полиэтилен лучше использовать для кратковременной упаковки или заморозки пищевых продуктов, а также различных промышленных товаров. Целлофан – более параден, праздничен, именно в него упаковывают цветы¹³⁷ и накрывают конфеты в коробках. Полиэтилен же можно назвать «рабочей лошадкой», это дешевый и надежный помощник в быту и на производстве.

В настоящее время широко применяются прозрачные бесцветные пленки и из других синтетических полимеров: лавсана (полиэтилентерефталата), полипропилена, полистирола, поливинилхлорида; реже – из поливинилового спирта, полиметилметакрилата и сополимеров на их основе.

5. Целлофан, как и любой полимерный материал, таит в себе множество возможностей. Вероятно, этот полимер-старожил просто «накопил больше опыта». Например, с его помощью можно изготовить пленки из других полимеров с идеально ровной поверхностью. Для этого набухшую в воде пленку целлофана туго натягивают и закрепляют на каком-нибудь контуре, например на отрезке трубы. После высыхания пленка, потерявшая часть глицерина, усаживается, растягивается и образует ровную и горизонтальную (если был горизонтален срез трубы)

¹³⁷ Последние годы все чаще букеты цветов заворачивают в лавсановую (полиэтилентерефталатную) пленку, которая тоже очень красиво смотрится, но прочнее целлофановой и не набухает в воде.

поверхность из нерастворимого материала. Идеально гладкие и равнотолщинные пленки можно получать поливом на эту поверхность раствора соответствующего полимера с последующим удалением растворителя.

6. Целлофан оказался полезным в качестве прокладки при сварке в домашних условиях своего современного конкурента – полиэтилена. Сварка осуществляется с помощью горячего утюга, а удобство заключается в том, что приобретение целлофановой пленкой коричневого цвета (окисление целлюлозы) является индикатором перегрева утюга (и/или необходимости замены прокладки). К тому же целлофановая пленка прозрачна и позволяет вести ровный шов, а после сварки ее легко отделить¹³⁸.

7. Обыкновенная, столь привычная клеенка появилась гораздо раньше не только синтетических, но и искусственных полимеров и является одним из шедевров донаучной полимерной химии. Что, собственно, требуется от клеенки? Непромокаемость, отсутствие расслоения в местах перегибов, нелипкость, достаточная прочность, низкая себестоимость. Неизвестные нам разработчики первых видов клеенки интуитивно пришли к необходимости применения для пропитки ткани¹³⁹ природных полимеров (о чем они, конечно, не знали). Использовались различные комбинации натурального каучука, копала, янтаря, шеллака, каменноугольной смолы и высыхающих¹⁴⁰ растительных масел. Основным компонентом было льняное масло, а природные смолы из-за дороговизны использовались как улучшающие добавки. Изготовление клеенки было настоящим искусством: правильно «сварить» масло (термообработка ускоряла отверждение), подобрать состав композиции, включая растворитель, краситель, наполнитель и добиться получения материала с удовлетворительными свойствами и достаточной долговечностью. Лучшие (но и самые дорогие) клеенки получались с применением натурального каучука, а изобретение вулканизации сделало революцию, в том числе и в этой специфической области. В середине прошлого века появились синтетические полимеры (в основном СК и композиции на основе ПВХ), и это не только резко упростило технологию изготовления и удешевило клеенку, но, главное, обеспечило ее долговечность. В качестве основы этого материала теперь все чаще используются не ткани, а гораздо более дешевые нетканые материалы (см. Полимерный словарь).

¹³⁸ Мы могли бы рекомендовать использовать для сварки полиэтилена политетрафторэтиленовую пленку, которая более термостойка и обладает выраженными антиадгезионными свойствами. Правда, тефлон непрозрачен даже в тонком слое, и, главное, не у всех в домашнем хозяйстве найдется такая пленка.

¹³⁹ Если в качестве основы использовался натуральный шелк, то в результате такой пропитки получался один из видов тафты – очень красивой блестящей и громко шелестевшей при каждом движении ткани. Из тафты шили вечерние платья и, например, подкладку академических одеяний для торжественных случаев. Часто тафта применялась и для изготовления траурных платьев. Другое название этого материала «фру-фру» (от фр. *frou-frou*, что означает одновременно шегольской, претенциозный и просто шелест). Были, впрочем, и такие технические применения тафты, как электрическая изоляция и материал для куполов парашютов во время Второй мировой войны.

¹⁴⁰ Высыхающими принято называть природные масла, содержащие кратные связи. В результате сшивки под действием кислорода воздуха и сиккативов (см. Полимерный словарь) такие масла образуют прочные эластичные пленки. Высыхающие масла являются основой олиф, алкидных смол (см. 7.1.2), лаков.

8. Аналогичный клеенке материал, имеющий бумажную основу, называется бумвинил и используется, прежде всего, при переплете книг. В этом применении бумвинил успешно конкурирует с коленкором¹⁴¹, который, впрочем, также является аппретированной тканью.

9. На бумажной основе изготавливался и линкруст. В качестве покрытия в этом материале использовались сначала смеси растительных высыхающих масел, затем – нитроцеллюлозка и синтетические полимеры. Применялся линкруст в качестве обоев и бордюрной ленты.

10. Есть еще один, уже забываемый вид кленки – дерматин, представляющий собой грунтованную ткань, покрытую нитроцеллюлозой с добавкой касторового масла и растворителя. Этот же материал называли гранитолем, если на покрытии был выдавлен рельеф. Дерматин широко применялся для обивки мебели, переплетения книг, изготовления обоев и т.п.

Технико-исторический экскурс № 9

Как уже упоминалось, Г. Форд был увлечен идеей изготовления пластических масс из природного сырья, в частности из соевого белка. Сначала, с 1937 г., он выпускал автомобили с некоторыми деталями из пластика, близкого к галалиту. Позднее The Ford motors создал даже автомобиль с корпусом из пластмассовых панелей. Это был очень прочный и легкий композиционный материал со связующим на основе соевых белков и фенолформальдегидных смол. В качестве наполнителя применялись волокна конопля. Поскольку белок сои (подобно казеину в галалите и в волокне «Minova») денатурировали (см. Полимерный словарь) формалином, то в салоне этого авто стоял устойчивый, до рези в глазах, запах формальдегида. Видимо, просто был применен избыток реагента, но в деле инноваций очень важно сразу попасть в точку, иначе потом не докажешь, что «просто что-то и чуть-чуть не получилось...».

Технический экскурс № 10

1. Широко распространено мнение, что чем гигроскопичнее волокно, тем комфортнее при ношении будет и ткань, изготовленная из этого волокна. На самом деле все обстоит несколько сложнее. Необходимо иметь в виду следующие обстоятельства:

1) дискомфорт ощущается, когда в воздушной прослойке между тканью и кожей воздух имеет слишком высокие температуру и относительную влажность.

¹⁴¹ Коленкор (от франц. calecor – вид ткани) – материал для книжных переплетов и для подкладки одежды, созданный еще в XVIII в. как замена очень дорогой кожи. Представляет собой крашеную ткань, аппретированную крахмалом и каолином с добавками красителей. Позже коленкор для придания водостойкости стали пропитывать латексом, а затем и нитроцеллюлозным лаком.

Соответственно, комфортность или некомфортность одежды в общем случае определяется скоростью отвода от тела избыточного тепла и влаги;

2) отвод тепла излучением и по механизму теплопроводности в обычных условиях ношения одежды пренебрежимо мал¹⁴²;

3) основную роль в теплоотводе при жаркой погоде имеет эндотермический (т. е. сопровождающийся поглощением тепла) эффект испарения влаги, которую выделяет кожа;

4) удаление влаги осуществляется в основном по трем механизмам, относительная роль которых зависит от конкретных условий:

а) конвекционный механизм, представляющий собой принудительную замену прикожного воздуха на более прохладный и сухой наружный воздух (это можно назвать проще – вентиляция);

б) капиллярная конденсация влаги в объеме ткани, затем ее капиллярный же транспорт на наружную поверхность с последующим испарением и получением охлаждающего эффекта;

в) возможен также прямой капиллярный транспорт конденсата с кожи через ткань с последующим испарением и получением охлаждающего эффекта.

Роль механизма (а) определяется покроем одежды и структурой ткани: чем свободней покрой, чем более объемна и легче деформируется ткань и само волокно, тем лучше будет происходить вентиляция при движении человека.

Роль механизма (в) велика при сильном потоотделении, жаркой погоде, не очень влажном воздухе и смачиваемой ткани одежды, см. также механизм (б).

Роль механизма (б) сложнее, т. к. в нем участвуют целых три физических процесса, которые необходимо рассмотреть подробнее.

Капиллярная конденсация – это конденсация паров воды в тонких капиллярах (трещинки, узкие зазоры между и внутри волокон). Происходит это из-за увеличения упругости паров над вогнутым мениском воды (см. школьный курс физики). Капиллярная конденсация будет происходить только тогда, когда влажность воздуха под тканью становится близкой к насыщению (что случается довольно часто, особенно в жаркую и влажную погоду или при тяжелой физической работе) и только тогда, когда поверхность волокон обладает свойством смачиваемости водой¹⁴³ (что обычно имеет место для натуральных и многих искусственных волокон, но не для всех синтетических волокон).

Интенсивность капиллярного транспорта, т. е. количество перемещаемой через ткань влаги, обратно пропорциональна квадрату диаметра капилляров и

¹⁴² При очень низких и очень высоких температурах теплопроводность одежды, наоборот, играет определяющую роль в теплоотводе. Именно поэтому в Средней Азии и, равно, в Якутии в самый сильный зной и при лютom морозе носят толстый ватный халат или меховую шубу соответственно. Просто последний вариант россиянам понятнее и привычнее. Дискомфорт, в этих случаях, заключается в том, что через одежду проходит или утекает в единицу времени слишком много тепла (т. е. нам просто слишком жарко или слишком холодно). Правда, на морозе очень опасна высокая влажность в прикожном слое воздуха и в утеплителе, но это также прямо связано с резким ростом теплоотвода.

¹⁴³ Если поверхность волокна несмачиваема, то мениск воды в капилляре будет выпуклым, подобно мениску ртути в термометре. В этом случае упругость пара над мениском, наоборот, ниже, чем в окружающем воздухе, и конденсация в капиллярах будет возможна только в условиях выпадения росы.

прямо пропорциональна косинусу угла смачивания¹⁴⁴. Поэтому, чем лучше смачивается поверхность волокна, тем больше будет количество воды, выведенной на наружную сторону одежды, и в общем случае больше охлаждающий эффект, вызванный этим процессом¹⁴⁵. Скорость испарения воды обычно не является лимитирующей стадией, если только влажность наружного воздуха не близка к 100 %, а в таких условиях любая одежда будет дискомфортна. Вспомните, как «парит» перед грозой.

В реальных условиях действуют все три механизма отвода тепла, но их относительная роль может быть не одинакова.

В жаркую погоду в одежде из синтетического, плохо смачиваемого водой волокна, особенно при высокой влажности воздуха, капиллярный транспорт и испарение с поверхности ткани затруднены. Поэтому решающую роль в теплоотводе играет вентиляция, а значит, надо носить свободные одежды бедуинов и непрерывно двигаться, но только с небольшой интенсивностью¹⁴⁶. А вот в сухом и жарком воздухе Средней Азии и в одежде из натурального волокна превалирует охлаждение за счет капиллярного транспорта, так что разумнее будет сидеть в тени в очень теплой одежде и пить горячий кок-чай. Почему именно горячий? А потому, что обжигающий напиток быстро пить невозможно и это идеально соответствует ситуации: ведь для комфортного охлаждения пот должен испаряться постепенно. Если же пить залпом, то выделяющаяся влага не будет успевать выводиться от тела по капиллярному механизму, и вместо охлаждающего эффекта получим «клиента», запарившегося в ватном халате и меховой шапке.

Из приведенных рассуждений следует интересный вывод: комфортность волокна зависит больше не от степени адсорбции влаги (гигроскопичности), а от смачиваемости водой его поверхности. Когда граф Шардоне проводил «поверхностное разнитрование» своего нитрошелка (см. 4.2.2), то у него должно было получаться гораздо более гигиеничное волокно, ведь нитроцеллюлоза плохо смачивается водой.

2. В массовом сознании сохраняется убежденность, что одежда на основе натуральных волокон лучше, чем из синтетических. Возразить трудно, но в чем же заключается причина меньшей гигиеничности последних? Частично это уже объяснено выше, но есть и другой принципиальный недостаток синтетики: зазоры в ткани между волокнами очень маленькие. Это означает, что движение воздуха и паров воды через материал затруднено по чисто аэродинамическим причинам. Но почему зазоры так малы? Потому, что нити из синтетических полимеров изго-

¹⁴⁴ Угол смачивания α – это угол между смачиваемой поверхностью и касательной к капле жидкости, лежащей на этой поверхности. Если $0 < \alpha < 90^\circ$ ($0 < \cos \alpha < 1$), то жидкость смачивает эту поверхность, и чем меньше α , тем лучше происходит смачивание. Если $\alpha > 90^\circ$ ($\cos \alpha < 0$), то это означает, что жидкость не смачивает данную поверхность. В этом случае жидкость не растекается по поверхности, а собирается на ней в виде капель, форма которых отличается от сферической только в степени, определяемой соотношением веса капли и величины поверхностного натяжения жидкости. Вспомните капельки росы на поверхности листьев, имеющих несмачиваемый «восковой» слой.

¹⁴⁵ Отсюда следует вывод: загрязненная жировыми веществами одежда дискомфортна, т. к. ухудшается смачиваемость поверхности волокна и капиллярный транспорт влаги. Впрочем, это и раньше было хорошо известно.

¹⁴⁶ Без всякого сомнения, одежда будет еще комфортнее, если она изготовлена не из синтетического волокна, а из хлопка или даже из шерсти.

тавливают очень тонкими (иначе они будут недостаточно гибкими и прочными), и переплетение их очень частое (иначе волокна будут проскользывать, а ткань «расползаться»). Эта проблема, кстати, существует и для тканей из натурального шелка: они тоже состоят из скользких и тонких полипептидных нитей и не случайно оболочку воздушного шара делали в XVII в. из шелка, а сейчас из нейлона или капрона (см. 4.3). В противоположность синтетике и шелку волокна шерсти имеют чешуйчатую поверхность, а хлопковые волокна имеют неправильную форму поперечного сечения. И то и другое – факторы, увеличивающие сцепление соседних волокон, что позволяет увеличить зазор между ними¹⁴⁷.

Один из способов повышения комфортности синтетики – применение извитых волокон (объемная пряжа) или менее скользких волокон с некруглой, например, серпо- или звездообразной формой поперечного сечения.

3. Упомянутые выше одежды бедуинов имеют еще одну особенность: снаружи они имеют темный, даже черный цвет. Это странно, ведь известно, что темные предметы нагреваются на солнце сильнее. Вековой опыт, однако, привел именно к этому выбору, но почему? Оказывается, что нагрев наружного слоя одежды способствует хорошей вентиляции в прикожном пространстве (при достаточной величине последнего) за счет интенсификации конвекционных потоков воздуха. Поэтому под одеждой формируется комфортная зона.

Технико-исторический экскурс № 11

1. Каучук присутствует в латексе в виде суспензии довольно крупных частиц (от 0,1 до 0,5 мкм), что определяет его ограниченную стабильность при хранении. Самые крупные частицы видны через ультрамикроскоп; они находятся в состоянии непрерывного (броуновского) движения. Каждая каучуковая частица несет отрицательный заряд. Если через латекс пропускать ток, то такие частицы будут осаждаться на аноде. Это явление используется в промышленности для нанесения покрытий на металлические предметы. На поверхности каучуковых частиц присутствуют адсорбированные белки, которые препятствуют коагуляции латексных частиц. Заменяя вещество, адсорбированное на поверхности частицы, можно изменить знак ее заряда, и тогда каучуковые частицы будут осаждаться на катоде.

2. Оригинальный способ выделения каучука из латекса предложил русский химик И.И. Остромысленский (см. 4.4.2). Способ заключался во введении в латекс определенным способом раствора хлористого водорода. Такой каучук (вернее хлористоводородное производное каучука) получил в США специальное название – плиофильм и широко применялся в качестве пленочного упаковочного материала.

3. Несмотря на достижения немецких химиков (а синтез качественного СК был организован в Германии еще в 1936–1938 гг.), этот продукт оставался остродефи-

¹⁴⁷ Чешуйчатую структуру имеет поверхность и человеческого (и конского) волоса, именно поэтому возможно существование «власницы» (см. Приложение к главе 4, Технико-исторический экскурс № 7).

цитным даже во время Второй мировой войны. Неслучайно в плане «Барбаросса» (план нападения на СССР) потребность в каучуке была прописана отдельной строкой и отмечена необходимость строгой его экономии. Например, резина не применялась для изготовления подошв солдатской обуви, существовали даже нерезиновые маски для противогазов. Если присмотреться к кадрам военной хроники, например о разгроме немцев под Москвой, то внимательный зритель может убедиться, что колеса не только орудий, но и легких грузовиков противника часто были цельнорезиновыми или даже просто стальными, т.е. немцы экономили как на качественной резине для пневматических камер, так и на обычной резине. Красная Армия подобных проблем не имела.

4. Создание СК является, кажется, единственным совершенно самостоятельным научно-техническим достижением мирового масштаба, сделанным в нашей стране при большевиках, по крайней мере в сталинский период истории. Очевидно, что без дореволюционного технического задела, носителями которого были С.В. Лебедев, Б.В. Бызов и их сотрудники, это было бы невозможным.

5. В современной технике большое значение приобрели синтетические латексы – суспензии частиц СК (синтетических каучуков) в воде, получаемые непосредственно в результате полимеризации. Из таких суспензий получают губчатую резину, тонкостенные резиновые изделия, латексные краски, искусственную кожу и пропиточные материалы. Латексные краски не требуют применения растительных масел или органических растворителей; они экологичны, дешевы и дают влагостойкие покрытия.

Технико-исторический экскурс № 12

1. Т. Хэнкок первоначально работал в фирме своего брата, которая выпускала конные коляски. Возможно, что его интерес к каучуку был вызван желанием сделать эти коляски непромокаемыми. Первыми изобретениями Т. Хэнкока были подтяжки и эластичные крепления для перчаток, носков и чулок¹⁴⁸. При производстве обнаружилось, что большое количество каучука уходило на обрезки, а это было далеко не дешевое сырье. Именно тогда изобретатель, видимо, учитывая способность каучука расплываться при нагреве, интуитивно предположил в нем наличие пластических свойств и при более низких температурах¹⁴⁹. Сначала он изготовил настольное устройство, названное позже пластикатором (англ. – masticator, от глагола to masticate – жевать) вместимостью всего 3 унции (около 90 г). Устройство представляло собой два соосных деревянных цилиндра, один внутри другого. Наружный цилиндр имел внутренние, радиально направ-

¹⁴⁸ Наиболее популярными в то время стали специальные каучуковые шнуры, с помощью которых дамы получили возможность элегантно и не наклоняясь приподнимать подолы юбок на грязных участках дороги.

¹⁴⁹ У читателя может возникнуть законный вопрос, а если каучук пластичен в разогретом состоянии, то что мешало сплавлять его отходы в монолитный блок? Ответ прост, каучук и при обычных условиях постепенно деструктировал, а при нагреве этот процесс шел очень интенсивно. К тому же, пластикация имела и другие положительные стороны (см. ниже).

ленные шипы, а внутренний цилиндр – наружные шипы, расположенные таким образом, чтобы зазоры с верхними шипами были минимальными. При вращении (вручную) ротора каучук попадал между шипами и подвергался значительной сдвиговой деформации. В этих условиях происходила (с позиции современных знаний) механодеструкция полимера, сопровождающаяся снижением средней молекулярной массы, сужением молекулярно-массового распределения (см. Полимерный словарь), а также в случае присутствия других компонентов (и/или использования обрезков каучука) гомогенизацией¹⁵⁰ смеси. После пластикации высокоэластическая деформация каучука снижалась, зато росла пластическая деформация, что было очень удобно для приготовления резиновых смесей, формования изделий, а также придавало полимеру способность быстро растворяться. В 1821 г. был сконструирован пластикатор вместимостью уже 1 фунт (453,6 г) каучука и использующий мускульную силу двух рабочих. В 1841 г. вместимость пластикатора была доведена до 200 фунтов (более 90 кг).

2. Интересно, что первоначально Т. Хэнкок не хотел патентовать свое изобретение, предполагая более выгодным держать его в тайне. Он даже «зашифровал» устройство, назвав его – «Pickling machine» (англ. – травильная машина). Пластикатор и устройство для нанесения раствора каучука на ткань были запатентованы только в 1837 г.

3. Большим преимуществом каучука, переработанного в пластикаторе, была его отличная растворимость, и Т. Хэнкок начал работать над созданием «искусственной кожи», под которой тогда понимали непромокаемую ткань. С 1825 г. он начал сотрудничество с Ч. Макинтошем. О работе своей жизни Т. Хэнкок рассказал в книге «The Origin and Progress of the Caoutchouc or India-Rubber Industry in England» – «Возникновение и развитие в Англии промышленности каучука, он же индийский каучук».

4. Современные синтетические каучуки в большинстве случаев не требуют пластикации, т. к. их молекулярно-массовые характеристики регулируются во время синтеза.

5. Гуттаперча впервые появилась в Европе в 1843 г., когда английский хирург В. Монтгомери, работавший в Малайзии, заметил, что аборигены делают прекрасно подогнанные по руке хозяина рукоятки крисов (кинжалов с волнообразным лезвием) из латекса некоторых местных деревьев. Монтгомери предложил изготавливать из этого материала ручки хирургических инструментов. Впрочем, первоначально гуттаперча нашла более прозаическое применение – в качестве пробок для бутылок с лимонадом.

6. Преимуществами НК перед довоенными синтетическими аналогами были большие клейкость и эластичность, а также меньшее тепловыделение при деформации (меньше гистерезисные потери). Поэтому НК использовался в те годы на изготовление каркаса шин и тонкостенных резиновых изделий. Окончательно «уравнял в правах» НК и СК стереорегулярный полиизопреновый каучук СКИ, хотя до сих пор, по ряду причин экономического характера, объем мирового производства СКИ гораздо меньше объема производства НК. Наша страна импортирует всего 9 % НК от общей потребности в эластомерах.

¹⁵⁰ Гомогенизация (от греч. *homogenes* – однородный) – процесс получения однородного строения или состава металлов, сплавов, растворов, смесей и т. п.

7. Именно из гуттаперчи была изготовлена изоляция трансатлантического подводного кабеля, соединившего телеграфной связью Англию с Францией в 1850 г. и Европу с Америкой в 1866 г. Рассказывают, что участников этого проекта встречали как национальных героев, а телеграфные отделения взимали с зевак плату за право наблюдать мгновенную передачу сообщений, которая ранее (пароходом) занимала несколько недель. Оказалось, что достаточной надежностью обладает изоляция толщиной не менее 2,5 мм, правда, еще применялись просмоленная пенька и оцинкованная проволока. Общая толщина кабеля достигала 33 мм.

Исторический экскурс № 13

1. История поиска и освоения отечественных растений-каучуконосов насыщена романтикой, энтузиазмом и героизмом, характерными для тех лет. Горы Каратау (Черные горы) находятся в Казахстане между пустынями Кызылкум и Муюнкум, в районе практически незаселенном и с суровым климатом. Зимой температура здесь достигает -40°C и дует сильный северо-восточный ветер. Трудно даже представить, как удалось С.С. Зарецкому в декабре 1929 г. найти в горах тау-сагыз^{151,152}. Не меньший подвиг совершили следующим летом студенты-энтузиасты ташкентских и московских вузов, которые собрали столько дикорастущего растения, что его хватило для всесторонних испытаний каучука.

2. Уже в 1930 г. (какая оперативность!) тау-сагыз начал вводиться в культуру на территории СССР. Среднее содержание эластомера в корнях этого растения было 20 %, но иногда достигало и 40 %. Качество продукта не уступало каучуку из гевеи. Так, шины из каучука «тау-сагыз» показали отличные результаты при автопробеге Москва–Каракумы–Москва в 1933 г.

3. Между прочим, знаменитый американский изобретатель Томас А. Эдисон (Thomas Alva Edison, 1847–1931), живо интересовавшийся проблемой каучука, предлагал по 2 доллара за одно семечко тау-сагызга.

4. В качестве каучуконосов было испытано много растений: гуайюна¹⁵³ (родина – Северная Мексика и Техас, содержание каучука до 50 %), золотарник и кендырь (Северная Америка), сапиум (Южная Америка), хондрилла (Казахстан и Азербайджан), маниот, ландольфия, кастиллоа, фунтумия, ваточник, эвкоммия¹⁵⁴ (источник гуттаперчи, Китай). В 1936 г. плантации гуайюны в СССР за-

¹⁵¹ Рассказывают, что наличие в растении каучука было открыто по образованию эластичных нитей, потянувшихся от случайно сломанного С.С. Зарецким стебля. Второй (может быть, не меньшей) заслугой исследователя была настойчивость, с которой он добивался правильного результата анализа. В первом, ошибочном, заключении экспертизы присутствие в растении каучука вообще отрицалось.

¹⁵² К тому времени было совершенно забыто открытие этого каучуконоса еще в 1909 г. экспедицией О.Э. Кноринг.

¹⁵³ Плантации этого растения (содержащего до 20 % каучука) на площади до 12 тыс. га были заложены и в США во время Второй мировой войны.

¹⁵⁴ Работы по интродукции эвкоммии на территории СССР курировал К.К. Гедройц. Это растение имеет также медицинское применение.

нимали 540 га, а в Абхазии было высажено 500 тыс. деревьев эвкоммии. Позднее гуттаперчу (содержание до 8–15 %) обнаружили в форме твердых клеточных включений в корнях распространенного в России кустарника бересклета¹⁵⁵.

5. Хорошие результаты дал и другой каучуконос – кок-сагыз¹⁵⁶ (тюрк. – зеленая смола), открытый колхозником Спиваченко в 1931 г. Это растение, экстренно введенное в культуру, в том числе в Средней полосе России, давало до 80 кг каучука с 1 га. В 1936 г. под кок-сагыз было занято уже 5 тыс. га.

6. Ближайший к гуттаперче синтетический аналог – хлоропреновый каучук, содержит 85–87 % транс-звеньев.

Исторический экскурс № 14

1. В.Н. Ипатьев (1867–1952), крупнейший русский химик первой половины XX в., академик Российской АН с 1916 г., член четырех иностранных академий, профессор трех иностранных университетов, ученый, удостоенный всех мыслимых званий и наград, лауреат множества премий (включая даже Ленинскую премию 1929 г.). Во время Первой мировой войны ученый занимал посты председателя комиссии по заготовке взрывчатых веществ и председателя химического комитета Главного артиллерийского управления. Другими словами, В.Н. Ипатьев, ни много ни мало, управлял всей военной химической промышленностью империи и был, между прочим, первым в российской истории генерал-лейтенантом, имеющим ученую степень доктора химических наук. В.Н. Ипатьев много сделал для обороны страны. Германия была единственной страной, с которой Россия имела до войны отрицательное сальдо внешней торговли (200 млн золотых руб.), и именно из-за поставки высокотехнологичных, в частности химических, товаров. Прекращение импорта поставило Россию в крайне затруднительное и опасное положение. Под непосредственным руководством В.Н. Ипатьева объем химической продукции увеличился в 2,5 раза: было создано производство автомобильных шин, медикаментов, всех видов взрывчатки, отравляющих веществ – иприта, синильной кислоты и др. Одних противогазов было изготовлено в 1916–1917 гг. 11 млн штук. Только представить себе, как это важно и как нелегко это было сделать...



Владимир Николаевич Ипатьев (1867–1952), великий русский химик

¹⁵⁵ Это открытие пренадлежит советскому ботанику Г.Г. Боссе. Опытное производство гуттаперчи на отечественном сырье было начато в 1933 г.

¹⁵⁶ Наш одуванчик является близким «родственником» кок-сагыза, который иногда так и называют – русский одуванчик (англ. – russian dandelion). Белый сок, выделяющийся при разрыве стебля обычного одуванчика, действительно содержит немного (2–3 %) каучукоподобных веществ. В этом легко убедиться, потерев каплю этого сока между пальцами. Через некоторое время вы обнаружите небольшие эластичные комочки.

2. Потрясения эпохи не обошли стороной и семью Владимира Николаевича: сам ученый был вынужден эмигрировать и закончить жизнь вне Родины, старший сын погиб на фронте Первой мировой войны, второй – в Африке во время экспедиции по борьбе с желтой лихорадкой, третий сын (тоже ученый-химик) пропал в ГУЛАГе. Всю жизнь провела в страхе перед физическим уничтожением дочь...

3. В отличие от многих коллег, В.Н. Ипатьев считал, что Ленин и Троцкий спасли Россию от хаоса, поэтому он остался после революции на Родине. Ученый успешно работал в ВСНХ и в Наркомате. В.И. Ленин называл его «главой нашей химической промышленности». Им было сделано очень многое, в частности, организованы ГИПХ, Институт силикатов, Институт удобрений, Лаборатория и Институт высоких давлений, где, между прочим, в 30-е годы был получен первый отечественный полиэтилен (см. 6.1.1). Большевики стремились максимально использовать¹⁵⁷ международный авторитет ученого для налаживания экономических связей с Западом.

4. Основное научное направление, которым занимался В.Н. Ипатьев – гетерогенный катализ реакций углеводородов при высоких давлениях и температурах. До него считалось, что в этих условиях органические молекулы дробятся, подобно разбитому стеклу, на множество хаотичных осколков, поэтому практического применения такой процесс иметь не может. Подход Ипатьева (гениальное прозрение, удача, научный расчет?) заключался, вкратце, в том, что с помощью катализаторов этот хаос можно организовать и направить в нужную сторону¹⁵⁸. Позднее результаты этих работ оказались чрезвычайно востребованными (к сожалению, уже не в России).

5. Плохую услугу оказала Владимиру Николаевичу близость к Л.Д. Троцкому (1879–1940), после «падения» которого в 1927 г. над головой ученого начали сгущаться тучи¹⁵⁹. Арестовывали и уничтожали ближайших коллег и друзей, а тут еще генеральское звание в императорской армии... В 1930 г. в обстановке реальной опасности для жизни¹⁶⁰ В.Н. Ипатьев решил не возвращаться из заграничной поездки, позднее он эмигрировал в США. Работал в Чикаго, в фирме Universal

¹⁵⁷ Характерное выражение тех лет: «Вы буржуазный специалист, мы вас используем...». (А дальше, дескать, догадайтесь сами, что с вами сделают).

¹⁵⁸ Впервые эти результаты были получены при термokatалитическом разложении спиртов в железной трубке, а позднее – на оксиде алюминия. Последнее вещество используется в качестве катализатора подобных процессов и в настоящее время.

¹⁵⁹ Очень хорошо В.Н. Ипатьев был знаком и с Л.К. Рамзиным, проходившим по делу «Промпартии» и, между прочим, ставшим редчайшим феноменом, т. к. вышел живым из ГУЛАГа. Да, были и другие исключения, например, заслуженный большевик, советский и партийный деятель М.С. Кедров (1878–1941) и химик Б.А. Арбузов, но не стоит думать, что это прошло бесследно. Кедров действительно был оправдан (совершенно уникальный случай в истории репрессий 30-х гг.), но потом его все равно... расстреляли по личному распоряжению Берии. Академик Б.А. Арбузов (1903–1998), побыв под арестом месяц, всю оставшуюся жизнь не мог заснуть без снотворного...

¹⁶⁰ Рассказывают, что в те времена лаборатории Ипатьева приходилось неоднократно менять помещение, и однажды ученый задумчиво сказал: «Интересно, где мы будем сидеть в будущем году?» На это его коллега вполне серьезно ответил, что где они будут сидеть неизвестно, но то, что все они будут висеть, это точно.

Oil Products, где совместно с Г. Пайнсом исследовал процесс образования алканов разветвленного строения, что имело большое значение для повышения октанового числа моторного топлива. Именно эти работы обеспечили существенное техническое превосходство американской и английской авиации перед Luftwaffe во время войны, в частности неудача последней «в битве за Англию». В.Н. Ипатьев считается одним из создателей американской нефтехимической промышленности, а в 1937 г. он даже был объявлен в США человеком года.

6. В.Н. Ипатьев только в США получил 200 патентов, он является автором более 400 статей и нескольких книг, в том числе книги воспоминаний «Жизнь одного химика» (1945 г.), изданной на родине только в виде отрывков.

7. Из советской науки имя В.Н. Ипатьева было вычеркнуто в период с 1936 по 1990 гг., хотя он, безусловно, является одним из крупнейших химиков-ученых и организаторов производства в истории России. И это далеко не единственный подобный пример...

Технико-исторический экскурс № 15

1. Общим недостатком полидиеновых каучуков является их неустойчивость к действию озона, который активно разрушает двойные связи. Несмотря на ничтожное содержание озона в обычном воздухе, всего от $2 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ %, автомобильные шины довольно быстро охрупчивались и разрушались. Со временем были найдены остроумные методы противоозоновой защиты. Это, например, введение в резиновую смесь некоторого количества ароматического амина, который первым реагирует с озоном, защищая таким образом кратные связи. Амины плохо совместимы с углеводородами и медленно выделяются (как иногда говорят, «выпотевают») на поверхность изделия. Такая защита неплохо работает при хранении шин (иногда их даже смачивают раствором амина), но при деформациях и вибрации, сопровождающих реальную эксплуатацию, хрупкий амин осыпается. Предпочтительным оказалось использование микрокристаллического воска, который образует более прочный слой.

2. Необходимо сказать несколько слов об основных способах получения полимеризационных полимеров и СК в частности. Полимеры можно получать различными методами, перечислим их, не останавливаясь на подробностях, тем более что сами названия много говорят о технологии: полимеризация «в массе» (т. е. в чистом мономере без растворителя, она же блочная полимеризация), полимеризация в растворе, эмульсионная, суспензионная, гетерофазная. Инициаторами полимеризации могут быть те же свободные радикалы, ионы и некоторые другие активные частицы.

3. Огромный вклад в создание теории и в промышленную реализацию полимеризации внес академик С.С. Медведев (1891–1970), доказавший свободнорадикальный механизм полимеризации непредельных соединений, в т. ч. диенов, при распаде пероксидов и творчески развивший теорию цепных процессов академика Н.Н. Семенова (1896–1986) в этой области химии.

4. Рассказ о синтетических каучуках был бы неполным без упоминания об еще одном «народном», в смысле неразрывной связи с историей нашей страны, полимерном материале, а именно кирзе. Кирза (от названия английского села Kersey, значит, правильнее было бы «керза»¹⁶¹) – это, по современной терминологии, листовой композиционный материал на основе грубой х/б ткани (англ. сорт «Керси»), пропитанный водонепроницаемыми полимерными составами. Впервые такой материал создал русский химик, аэролог и ракетчик генерал-майор М.М. Поморцев (1851–1916), который предложил пропитывать ткань смесью яичного желтка, канифоли и парафина. Материал был водонепроницаемым, но «дышал», т. е. допускал воздухообмен, что было исключительно важно для обуви. К сожалению, в то время этот проект не был реализован¹⁶².

5. Большая и славная жизнь кирзы началась позднее: Красную Армию (да и не только армию) не во что было обувать. Утраченный к тому времени секрет изобретения М.М. Поморцева пришлось открывать заново, но уже на базе СК, что стало возможным после работ С.В. Лебедева. Эта важнейшая для обороноспособности страны задача была решена А.М. Хомутовым и И.В. Плотниковым в 1939 г. За годы войны в войска было поставлено 10 млн пар кирзовых сапог. За эту работу коллектив авторов получил в 1942 г. Сталинскую премию 2-й степени. Интересно, что тем же постановлением были отмечены разработчики установки реактивного огня «Катюша» и авиаконструкторы А.С. Яковлев и С.В. Ильюшин. Совершенно справедливо, на наш взгляд, что передовая военная техника и искусственная кожа для солдатской обуви были поставлены в один ряд, а сам пример еще раз доказывает, что важнейшим стратегическим ресурсом России является не только и не столько нефть, газ, синтетический каучук, оружие и вообще материальные богатства, а прежде всего люди, в частности замечательные специалисты, мастера своего дела.

Технико-исторический экскурс № 16

1. Способ очистки реакционных растворов от смолистых и других примесей с помощью адсорбции активированным углем изобрел в 1785 г. петербургский аптекарь, а позднее академик С.-Петербургской АН – Товий Егорович Ловиц (Johann Tobias Lovitz, 1757–1804). Это открытие^{163,164} тогда широко применялось для длительного хранения питьевой воды, особенно на флоте, для присыпания ран,

¹⁶¹ Существует не соответствующая действительности, но на редкость живучая легенда о том, что термин «кирза» представляет собой аббревиатуру **К**ировский **з**авод, на котором действительно в свое время было организовано производство этого материала.

¹⁶² Кстати, когда началась Первая мировая война, М.М. Поморцев, так же как Н.Д. Зелинский (см. 6.1.1), безвозмездно предложил свое изобретение для нужд армии.

¹⁶³ Это открытие было сделано повторно в 1822 г. Анселмом Пайеном, уже упоминавшимся первооткрывателем целлюлозы. С помощью активированного угля этот ученый предложил очищать свекловичный сахар – способ, сохранивший свое значение по сей день.

¹⁶⁴ По всей вероятности, именно открытие Ловица было использовано Н.Д. Зелинским при изобретении противогаза (см. 6.1.1).

для очистки селитры, отбеливания зубов, а также для удаления сивушного масла из водки. Собственно, с тех пор исчезло название «зелено вино», возникшее еще во времена Ивана Грозного и отражающее не цвет, а скорее зловредность напитка и внешний вид его потребителей.

2. Русский ученый немецкого происхождения Т.Е. Ловиц был одним из тех гениальных и незаметных тружеников, которым наука (и мы) обязана очень многим и которые несправедливо забыты потомками. В частности, именно Т.Е. Ловицу принадлежит заслуга изготовления сверхсухого (т. е. обезвоженного, сейчас его называют «абсолютным») этилового спирта, открытие ледяной уксусной кислоты^{165,166}, которую он получил вымораживанием крепкого уксуса¹⁶⁷. Позднее ученый получил моно- и дихлоруксусные кислоты, а также меллитовую кислоту¹⁶⁸.

3. Другие изобретения Т.Е. Ловица: охлаждающая смесь едкого натра со льдом, с помощью которой удалось достичь рекордной в то время температуры $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$; «зародышевый» метод получения кристаллов, позволивший регулировать их размер и чистоту; открытие существования двухосновных кислот и, соответственно, двух рядов солей. Кроме того, Т.Е. Ловиц нашел хром в российских рудах, впервые заморозил ртуть и обнаружил ее ковкость.

4. Как всегда, у талантливого ученого нашлись недоброжелатели. Некто надворный советник, доктор Н. Карпинский, например, утверждал, что уголь, используемый для очистки воды или водки, вреден для здоровья¹⁶⁹. Для доказательства обратного Т. Е. Ловиц принял внутрь уголь, полученный сжиганием 3,5 унций (более 90 г) чистого опиума без каких-либо отрицательных последствий для здоровья.

5. Отец будущего ученого – известный астроном и математик Г.М. Ловиц погиб в 1774 г. в городе Камышине во время отступления армии Пугачева. А.С. Пушкин в «Истории пугачевского бунта» пишет: «Пугачев бежал по берегу Волги. Тут он встретил астронома Ловица и спросил, что он за человек. Услыша, что Ловиц наблюдал течение светил небесных, он велел повесить его поближе к

¹⁶⁵ Ледяной уксусной кислотой принято называть 100 % уксусную кислоту. Это вещество застывает в виде красивых, напоминающих лед кристаллов, которые, однако, плавятся только при $+16,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Бутыл с замерзшей уксусной кислотой, принесенная в не очень теплую комнату, оттаивает полностью только в течение нескольких дней, что сильно удивляет химиков-новичков.

¹⁶⁶ Ледяная уксусная кислота во время опытов разъела Т.Е. Ловицу кожу рук, но он извлек пользу и из этого малоприятного события: тут же предложил использовать новое вещество для удаления мозолей.

¹⁶⁷ Довольно концентрированную (но не ледяную) уксусную кислоту впервые получил еще в 1648 г. И.Р. Глаубер (Johann Rudolph Glauber, 1604–1670). Сделал он это путем сухой перегонки растительного сырья.

¹⁶⁸ Этот факт, редко упоминаемый в литературе, означает не более и не менее как первый в истории случай искусственного получения органического вещества из неорганики. Фридрих Вёлер (Friedrich Wohler, 1800–1882), которому приписывают эту честь, случайно получил мочевины только в 1828 г.

¹⁶⁹ Любопытно, что в одном из рассказов Н.С. Лескова невежественные «ученые», наоборот, доказывали лекарственные свойства сажи на стенах крестьянских изб, топившихся «по-черному».

звездам». Все могло быть гораздо прозаичней и страшней одновременно: пугачевцы просто убивали всех, кто казался им богатым и имевшим отношение к власти. Товий спасся чудом и всю жизнь страдал от падучей (эпилепсии) от перенесенного ужаса. Кстати, как истинный ученый, Т. Ловиц сам изобрел способ лечения эпилепсии и депрессии – это были длительные пешие походы. Юноша пешком обошел почти всю Европу, и действительно, сочетание физической нагрузки, свежего воздуха и обильных впечатлений очень ему помогло.

6. В те далекие времена среди химиков было принято подробно описывать такие свойства веществ, как вкус, запах, действие на организм (см. гл. 6). Такой подход часто приводил к тяжелым и даже трагическим последствиям. Т. Ловиц, например, неоднократно получал тяжелые химические ожоги, сильно отравился хлором. Немецкий ученый (академик С.-Петербургской АН) И.Г. Леман (1719–1767) погиб от отравления парами соединений мышьяка. Знаменитый английский химик Гэмфри Дэви¹⁷⁰ (Sir Humphry Davy, 1778–1829) потерял глаз при изучении впервые выделенного им металлического калия, а также много раз получал тяжелые отравления метаном и «веселящим газом» – N_2O . Французский ученый Пьер Луи Дюлонг (Pierre-Louis Dulong, 1785–1838) тоже потерял глаз и три пальца при взрыве открытого им нитрида трихлора (NCI_3)¹⁷¹. Французский ученый Л.Ж. Тенар (1777–1857) чудом остался жив после отравления сулемой. Французские химики Ж.Л. Гей-Люссак (1778–1850) и Л.Ж. Тенар (1777–1857) получили серьезные ожоги и отравления при выделении плавиковой кислоты. Не прошли даром для здоровья А.П. Бородин (1833–1887) его эксперименты с фтором и с фторорганическими соединениями. Русский академик Н.П. Соколов (1748–1795) погиб, отравившись фосфором и мышьяком. Знаменитый шведский ученый немецкого происхождения К.В. Шееле (1742–1786) умер рано, и, вполне возможно, причиной этому стало воздействие открытых им цианистого водорода (водный раствор этого вещества носит название синильная кислота) и арсина (AsH_3), о сильной ядовитости которых тогда ничего не было известно. Вполне возможно, что от систематического отравления ртутью, входящей в состав многих лекарств того времени, погиб и Парацельс.

Наверняка список этих несчастных случаев можно очень сильно расширить, каждый химик, если и не носит на теле следов неудачных экспериментов, то точно сможет рассказать, как чудом их избежал. Существует древняя арабская легенда об алхимике, который выпил жидкость, полученную в результате сухой перегонки древесины, и мгновенно ослеп. Легенда вполне правдоподобна, т. к. в этом техническом продукте содержится метанол – сильнейший яд, действительно вызывающий слепоту при приеме внутрь в количестве всего 20–30 мл.

Очень труден и очень дорого обходится каждый шаг в неведомое.

¹⁷⁰ Этот ученый сделал много замечательных открытий, но важнейшим его изобретением, спасшим жизнь тысяч горняков, является безопасная лампа, не вызывающая взрыва в присутствии рудничного газа (метана).

¹⁷¹ Нитрид трихлора является чрезвычайно опасным веществом: при падении его капли на деревянную доску толщиной 7 см взрыв пробивает ее насквозь!

Историко-технический экскурс № 17

1. Иван Иванович Остромысленский, имя которого уже неоднократно появлялось на страницах этой книги, был и ученым исключительно талантливым, и человеком в не меньшей степени оригинальным. Ему принадлежит ряд удачнейших и полезнейших изобретений и открытий, но в то же время экстравагантность и, возможно, некоторая неуживчивость порой направляли его судьбу в неожиданных направлениях. Можно также сказать, что судьба эта была крайне несправедлива к ученому, т. к. ему не было суждено увидеть реализацию многих своих замечательных творений.

2. В начальный период деятельности И.И. Остромысленский работал в МГУ, но, не поладив с профессором А.Е. Чичибабиным, поступил в коммерческую фирму и стал заниматься вопросами, связанными с синтетическими каучуками. Одних только патентов на синтез бутадиена он взял в количестве 20 штук(!). Синтезировал он также изопрен и заполимеризовал его под действием света (известная в то время «изопреновая лампа Остромысленского», 1915 г.). Впервые предложил несодержащие серу вулканизирующие агенты для каучука.

3. Как уже упоминалось выше, И.И. Остромысленскому принадлежат идея и реализация технологии производства поливинилхлорида (1912 г.). Эта работа не получила развития, т. к. в то время еще не был известен способ пластификации и полученные из этого полимера изделия были слишком жестки и хрупки. К тому же без пластификатора переработка поливинилхлорида сопровождалась деструкцией и выделением опасных газов.

4. Кроме органической химии И.И. Остромысленский очень интересовался «иммунохимией» и химией фармацевтической, в которых, как и во всем, достиг больших успехов. Некоторые современные ученые рассматривают эти работы как начало начал матричных теорий синтеза антител.

5. Очень оригинальны и даже экстравагантны были идеи И.И. Остромысленского в области природы сна. Этот феномен ученый рассматривал как... самоотравление неким токсином («гипнотоксином»), сокращающим жизнь человека и подавляющим его творческие способности. И.И. Остромысленский предложил противоядие против сна, обещая не только освобождение огромного количества времени, но и открытие в человеке сверхспособностей, когда «гениальность становится ординарным явлением».

6. Были среди разработок ученого и менее экзотичные, но зато практически важные результаты. Велика его роль в создании антисифилитического препарата «Арсол» и препарата против проказы – «Пиридиум». Изобретение оригинальных методов получения триплекса и выделения натурального каучука из латекса уже упоминались в 4.2.3 и 4.3.

7. В 1922 г. И. И. Остромысленский уехал сначала в Германию, а затем в США. Эмиграцией объясняется исчезновение имени ученого из анналов советской науки. В Германии при участии ученого был запущен промышленный процесс синтеза полистирола. Что касается его деятельности в США, то она была

очень плодотворна, хотя и отличалась той же несчастливой чертой: автор так и не увидел воплощения результатов своих трудов и не получил заслуженного им признания.

8. Мы давно привыкли к историям об отвергнутых великих открытиях и изобретениях, авторы которых при жизни подверглись гонениям. Затем, через 50, 100 лет и более, благодарные потомки ставят этим гениям памятники. На вопрос о причинах таких несправедливостей мы так же привычно говорим об обскурантизме, невежестве, бюрократизме, зависти и т.п. И все же вопрос сложнее, ведь известны многочисленные случаи, когда, передовые, даже великие ученые не признавали открытий не менее великих современников. Это и Д.И. Менделеев (см. 4.4.2) и Г. Галилей, отвергнувший законы И. Кеплера, М. Бертолле, называвший молекулу «мистической концепцией», отрицавшей периодический закон, теории химического строения и диссоциации, и В. Рентген, долго не желавший смириться с реальностью электрона, и Г. Гельмгольц, отказывавшийся даже читать статьи М. Планка о втором законе термодинамики. Последний однажды даже писал с горечью: «Великая научная идея редко внедряется путем постепенного убеждения и обращения своих противников... В действительности дело происходит так, что оппоненты постепенно вымирают, а растущее поколение с самого начала осваивается с новой идеей». Об «...исключительной мертвящей медлительности проникновения идей в мозг человека...» писал и А.Л. Чижевский.

Подобных примеров не счесть, причем часто приходится признать неангажированность этих заблуждений. Но почему тогда это было (и остается) возможным? Как говорится «и у больших людей есть маленькие слабости». Любое новое неизбежно отрицает старое, а у «старого» есть свои носители, адепты, которые, между прочим, зачастую имеют с этого «старого» кусок хлеба с маслом. Эти люди будут, зачастую даже не осознавая этого, насмерть стоять за «честь мундира», за авторитеты, за «добрый старый обычай» и т.п. Действительно, ведь это «старое» — не выдумка, не легковесное мнение; это знание, добытое длительным, скрупулезным, а иногда и героическим трудом, борьбой, жертвами. А новое... еще неизвестно, насколько оно верно и точно, а что бы принять его надо весь сложившийся десятилетиями строй мыслей менять... К тому же, в «старом» мы — корифеи, а в «новом» — дилетанты. Мы уже привыкли к уважению и достатку, что же, всего этого добиваться заново? Нет, лучше мы будем придерживаться твердого берега, это и безопасно, и привычно, и доходно.

Поэтому новым талантам и гениям надо иметь в виду: не надо спешить афишировать свои изобретения, как бы очевидны и полезны они не были. Сначала подготовьте для этого почву, привлечите на свою сторону максимальное количество единомышленников, а еще лучше, людей, заинтересованных в реализации проекта. Полезно также связать ваши достижения с великими вехами науки и именами ее столпов, живущих или уже ушедших (впрочем, во внедрении в жизнь нового огромную роль играют и «столпы» отнюдь не из научной сферы). Этим вы «замаскируете» новизну, придадите ей видимость традиции, «нереволюционности», «неопасности».

Неслучайно во времена Средневековья творцы новых научных и религиозных учений старались опереться на авторитеты античности, пиетет к которым был

буквально в крови людей того времени. Для этих целей даже изготавливались поддельные «старинные» книги, якобы обнаруженные автором и доказывавшими, что ничего нового он не предлагает.

Таковы уж парадоксы инноваций...

Технический экскурс № 18

1. В СССР и РФ процессы синтеза полимеров принято разделять на два сильно отличающихся в химическом и технологическом отношении вида: полимеризацию и поликонденсацию^{172,173}. Чаще мы встречаемся с полимеризационными полимерами, которые синтезируют путем последовательного присоединения молекул мономера к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи. Именно это происходит с этиленом, винилацетатом, бутадиеном и т. п.

При поликонденсации рост макромолекулы происходит в результате химической реакции активных центров, находящихся изначально во всех молекулах мономера и исчезающих в каждом акте присоединения последних¹⁷⁴. Наиболее типичный случай поликонденсации – реакция двух мономеров, молекулы каждого из которых имеют по две концевые реакционноспособные группы, способные соединяться с группами второго мономера, как при реакции терефталевой кислоты с п-фенилендиамином с образованием полиамида (рис. 4.4), являющегося основой известного сверхпрочного волокна кевлар (фирма «Дюпон», США).

¹⁷² На Западе такое разделение не проводится, и все процессы получения высокомолекулярных соединений объединены под общим термином – polymerization (т. е. полимеризация).

¹⁷³ Иногда выделяют третий тип реакций полимерообразования, т. н. полиприсоединение, которое отличается от полимеризации тем, что и мономер, и все промежуточные аддукты (олигомеры, высокомолекулярные гомологи) являются вполне стабильными химическими соединениями. Полиприсоединение (другие названия – ступенчатая или миграционная полимеризация) протекает через миграцию атома водорода или группы атомов. Поскольку рост цепи происходит при этом ступенчато, то по основным закономерностям такие реакции следует все же отнести к поликонденсации. Полиприсоединением получают такие известные полимеры, как полиуретаны.

¹⁷⁴ Очень широко распространено определение поликонденсации как процесса получения высокомолекулярного вещества, который сопровождается выделением низкомолекулярного продукта реакции. Это определение упрощенное и явно неполное, т. к.: а) есть довольно много процессов типичной поликонденсации без выделения низкомолекулярных продуктов, б) в этом определении не отражена наиболее существенная особенность механизма поликонденсации, а именно ступенчатый, «поблочный» характер роста макромолекулы, определяющий все своеобразные закономерности этого процесса, в) редки, но все же существуют случаи полимеризации, сопровождающиеся выделением низкомолекулярного продукта. Например, полимеризация диазосоединений с выделением молекулярного азота.

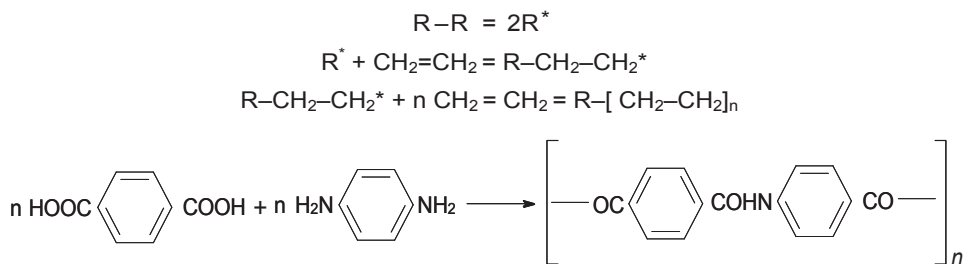


Рис. 4.4. Принципиальная схема синтеза полиэтилена методом полимеризации (три стадии: генерация свободных радикалов, начало и рост цепи полимера) и синтеза политерeftаламида-п-фенилендиамина методом поликонденсации (основа волокна кевлар)

Читатель, возможно, удивится, узнав, что все природные полимеры являются продуктом исключительно поликонденсационных процессов. Полимеризационные полимеры также исключительно продукты рук человеческих. Почему? Главная причина в слишком высокой чувствительности полимеризации к чистоте реагирующих мономеров. Активные центры в этих процессах представляют собой радикалы или ионы, т. е. частицы весьма реакционноспособные, а следовательно, склонные к взаимодействию не только с мономером, но и с молекулами других присутствующих веществ. В последнем случае происходит или дезактивация активного центра с прекращением роста макромолекулы, или переход активного центра на другую частицу (т. н. передача цепи). Оба процесса приводят к снижению молекулярной массы продукта реакции, поэтому для получения высокомолекулярного полимера методом полимеризации необходим очень чистый мономер, который в природе, естественно, не встречается¹⁷⁵. Активность поликонденсационных мономеров, как правило, не такая высокая, и растущая цепь может позволить себе «ждать» встречи с молекулой мономера довольно долго, не реагируя с примесями¹⁷⁶. Так образуются природные полимеры.

2. Парадоксально, но в случае высокомолекулярных соединений человек с самого начала пошел в направлении прямо противоположном «выбору» природы: большинство первых синтетических полимеров было получено именно методом полимеризации (см. выше). Это полибром- и полихлорвинил, полистирол, полидиены. Были, впрочем, и важные исключения, например бакелит.

Технико-исторический экскурс № 19

1. Уоллес Хьюм Карозерс проявил блестящие способности в химии еще в школе, а в колледже он начал преподавать этот предмет, даже не успев закончить это учебное заведение. Иллинойский университет Уоллес окончил в 1921 г. (степень магистра), в 1924 г. получил степень PhD (кандидатская степень в российской

¹⁷⁵ В промышленности не редкость применение полимеризационных мономеров с чистотой три или четыре «девятки», т. е. с содержанием основного вещества 99,9 % или 99,99 % соответственно. При синтезе кремнийорганических полимеров чистота мономеров должна быть еще выше.

¹⁷⁶ Один из случаев поликонденсации, явно выпадающий из этого правила, описан в 10.3.

классификации) и вскоре (1927 г.) был приглашен в E.I. du Pont de Nemours & Company сразу на должность руководителя крупного химического отдела. Тематика этого отдела была направлена на поиск новых искусственных материалов. Сотрудничество с du Pont оказалось продуктивным.

2. Первенцем (1930 г.) стал алифатический сложный полиэфир, который, собственно, и следовало бы назвать первым полностью синтетическим высокомолекулярным поликонденсационным волокнообразующим полимером. Важность открытия отразилась в том, что этот продукт исследователи называли тогда суперполимером¹⁷⁷ (super-polymer). Дальнейшего развития это направление работы не получило. Дело в том, что в то время ничего не было известно о закономерностях влияния строения полимера на его свойства, поэтому и подбор мономеров не всегда был удачным. Первый полиэфир, к сожалению, не содержал остатков ароматических дикарбоновых кислот. В результате волокна были настолько не-теплостойки, что плавилась в горячей воде. А ведь оставался всего один шаг до полиэтилентерефталата! Не вызвали в то время интереса и такие важнейшие впоследствии полимеры, как полиуретаны.

3. Полиэфиры были не единственным перспективным семейством полимеров, «упущенных» У. Карозерсом. Подобная судьба постигла и знаменитый впоследствии поли-ε-капроамид. Известно, что ученый пытался заполимеризовать ε-капролактam, но то ли вещество было недостаточно чистым, то ли внимания этому синтезу было оказано недостаточно, то ли день был неудачным... Так или иначе, синтез не получился, о чем и было упомянуто в соответствующей публикации. Сообщению не поверил, провел исследования и вскоре добился успеха немецкий ученый Пауль Шлаг (Paul Schlag), которому мы и обязаны широко распространенным ныне волокнам и тканям на их основе, которые изобретатель назвал перлон, в СССР и в РФ это волокно называют капрон, а в большинстве зарубежных стран – нейлон-6. Что касается первооткрывателя этого полиамида, то им еще в 1899 г. стал немецкий химик З. Габриэль (Sigmund Gabriel, 1851–1924), но это просто еще один пример «случайных» полимеров (см. 4.4.1).

В СССР процессы получения поли-ε-капроамида и волокна капрон разработала группа исследователей – И.Л. Кнунянц, З.А. Роговин, Ю.А. Ромашевская и Э.В. Хаит, эта работа была отмечена Государственной премией.

4. Но удача все же не обошла американского ученого: поликонденсация гексаметилендиамина ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) с адипиновой кислотой ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) привела к получению полимера с удивительными свойствами¹⁷⁸ (этот исторический синтез был осуществлен 28 февраля 1935 г.)¹⁷⁹.

¹⁷⁷ Возможно, что это слово этимологически восходит к долго применявшемуся в научной литературе термину «высокополимер» (high polymer), означавшему вещество с очень высокой молекулярной массой в отличие от «низкомолекулярного» полимера, постулируемого мицеллярной теорией (см. 4.4.2).

¹⁷⁸ В данном случае опять использованы полностью алифатические мономеры, но какое различие свойств по сравнению с «суперполимером» (полиэфиром)! Связано это с наличием в макромолекулах полиамида многочисленных амидных групп и прочных межмолекулярных водородных связей между ними.

¹⁷⁹ Адипиновая кислота производилась уже в те годы, а вот гексаметилендиамин (ГМДА) был веществом редким и его производство пришлось создавать заново. Впервые ГМДА был синтезирован в 1896 г. русским химиком Василием Андреевичем Солонина (1862–1934).

Уже лабораторные пробы показали, что полимер образует очень прочные, гибкие, блестящие волокна, обладающие к тому же значительной теплостойкостью ($T_{пл}$ нового полимера оказалась очень высокой – 264 °C). За короткое время полигексаметиленадипинат (торговые названия: «Полиамид-6,6», «Анид», «Найлон-6,6», «Nylon»)¹⁸⁰, буквально захватил рынок. Оказывается, такое прочное, дешевое и водостойкое волокно было очень нужно для изготовления канатов, веревок, сетей, технических тканей и, конечно, одежды. Немалую роль новое волокно сыграло и в годы войны: из него делали купола парашютов, шинный корд для самолетов, тросы, спасательные плоты и т.п. Своеобразной кульминацией применения этого материала стал нейлоновый флаг США, поднятый вскоре над Белым домом.

5. Одно время были очень модны, в том числе в СССР, нейлоновые текстильные изделия, особенно мужские сорочки белого цвета. Загрязняемость белой ткани компенсировалась очень легкой стиркой и сушкой сорочки. Гладить ее вообще было не обязательно: ткань прекрасно сохраняла форму¹⁸¹. К сожалению, низкая гигроскопичность волокна стала причиной ее электризуемости (электрические заряды не стекают из-за высокого поверхностного сопротивления ткани, а влага, способствующая ослаблению этого явления, поглощается тканью очень мало). Теплоотвод через нейлон также затруднен (см. Приложение к главе 4, *Технический экскурс № 10*). Поэтому в нейлоновых рубашках человек чувствовал себя некомфортно, особенно в жаркую и влажную погоду. В настоящее время этот полимер используется в основном для производства технического волокна, литьевых и чулочно-носочных изделий, а его место в качестве волокна для одежных тканей занял полиэфир (лавсан) и его смеси с натуральными и искусственными волокнами.

6. Приведем знаменитое уравнение Карозерса (1936 г.), связывающее в лаконочной и исчерпывающей форме важнейшие параметры поликонденсации:

$$x = \frac{2}{2 - pf} \quad \text{или} \quad p = \frac{2}{f} - \frac{2}{\bar{x}f},$$

где \bar{x} – средняя степень полимеризации; \bar{f} – средняя функциональность мономеров¹⁸²; p – конверсия (степень превращения) функциональных групп.

Уравнение применимо для случаев эквивалентного соотношения функциональных групп. Первое, что бросается в глаза в уравнении Карозерса, это сильное влияние конверсии мономера на степень полимеризации. Это означает, что высокомолекулярные полимеры можно получить либо только на основе необратимых

¹⁸⁰ Часто торговое название полимера несет какую-то смысловую нагрузку: «Дюпрен» (от названия фирмы – duPont), «Неопрен» (сочетание греч. «neos» – т.е. новый и «прен» – от слов хлоропрен или изопрен), «BUNA-S» (бутадиен-натрий-стирол), но не так случилось с первым полиамидным шелком. Для выбора названия для столь инновационного продукта был даже объявлен конкурс с премией приличного размера. Премию выиграла некая домашняя хозяйка, придумавшая абсолютно бессмысленное, но звонкое словечко «Найлон» (Nylon). Существует, впрочем, и другая версия происхождения этого названия: комбинация из первых букв слов New-York и London. Возможно, это и так, хотя и не понятно, причем здесь Лондон? В СССР, как известно, прижилось искаженное название этого материала – нейлон.

¹⁸¹ Американцы называют такое свойство ткани «wash and wear» (англ. – стирай и носи).

¹⁸² Функциональность мономера (смеси мономеров) – среднее количество функциональных групп в расчете на одну молекулу.

реакций функциональных групп, либо при условии тщательного удаления низкомолекулярных продуктов реакции (см. принцип Ле-Шателье, 5.1.1). Можно сказать, что точность соблюдения эквивалентности мономеров¹⁸³ имеет такое же значение при поликонденсации, как чистота мономеров при полимеризации (см. выше).

Уравнение Карозерса в простой математической форме выражает сложные закономерности процесса, что особенно важно в случаях сополиконденсации с применением смеси мономеров, особенно мономеров, имеющих различную функциональность.

7. Необходимо сказать несколько слов о личности У. Карозерса и его трагической судьбе. Известны воспоминания его коллег, отмечающих не только высочайшие творческие возможности, экспериментальное мастерство, глубокие знания и дар предвидения, характерные для ученого, но также его тонкую и очень ранимую психику. Вполне возможно, что эти стороны его личности представляли собой «две стороны одной медали». Всю свою жизнь У. Карозерс боролся с депрессией¹⁸⁴, чему, надо полагать, очень помогала успешная творческая работа, но вечно эта борьба продолжаться не могла. Когда читаешь воспоминания современников, возникает ощущение, что ученый медленно, но неуклонно скатывался в пропасть замкнутости, самоизоляции и неуверенности в себе. В 1931 г. он писал в письме другу: «Мало что могу сообщить о моей жизни за пределами лаборатории. Я теперь живу в сельской местности с тремя общительными холостяками, которые уходят, надев высокие шляпы и белые галстуки, в то время как я, по своей древней привычке, угрюмо сижу дома». Примерно в этот же период времени он показывал коллеге хранящуюся у него капсулу с цианидом, прикрепленную к часовой цепочке.

Очень тяготили У. Карозерса необходимость публичных выступлений перед специалистами, а также давление руководства компании, настаивающей на прикладных исследованиях в строго определенных направлениях.

Единогласного мнения о непосредственных причинах трагического исхода и обстоятельствах произошедшего нет. По одной из версий исходным толчком к самоубийству стала смерть любимой сестры Изабель, последовавшая в январе 1936 г., а способом – отравление цианидом, растворенным в лимонном соке¹⁸⁵.

По другим данным, самоубийство было вызвано обидой и разочарованием в собственной деятельности. У. Карозерс очень много работал над нейлоном. Был создан и подробно изучен принципиально новый метод синтеза полимера, детально изучены свойства продукта и разработана технология его производства. Эта разработка стала кульминацией научной деятельности ученого, и он намеревался запатентовать ее на свое имя. Однако при обращении в патентное бюро обнаружилось, что ученый опоздал, т. к. заявка на патент на этот продукт уже по-

¹⁸³ Для обеспечения эквивалентности реагирующих групп бывает недостаточно даже точного взвешивания мономеров, применяются довольно экзотические методы. Например, предварительно готовится и очищается соль диамина с дикарбоновой кислотой, в которых эквивалентность групп обеспечивается постоянством состава химического вещества.

¹⁸⁴ Так, в разгар успешных работ над нейлоном, летом 1934 г., У. Карозерс неожиданно исчез. С трудом его нашли в небольшой психиатрической клинике, куда он приехал сам за помощью в борьбе с депрессией.

¹⁸⁵ Цианистый калий действует гораздо быстрее и сильнее, будучи растворен в кислой среде. Возможно, это связано с выделением свободной синильной кислоты.

дана фирмой DuPont, и в списке авторов его фамилия не фигурировала. Согласно этой версии ученый отравился газом в собственной лаборатории¹⁸⁶.

8. Трагическая судьба не является прерогативой ученых, но в истории науки о полимерах, как и в истории науки в целом, мы можем видеть большое количество таких случаев. Творцы, люди большой души и интеллекта издавна подвергались гонениям, если не прямому физическому уничтожению. Назовем только несколько великих имен из этого печального перечня: Сократ (430–399 до н.э.), Дж. Ф. Бруно (1548–1600), Г. Галилей (1564–1642), А. Лавуазье (1743–1794), Дж. Пристли (1733–1804), Парацельс (1493?–1541), П. А. Флоренский (1882–1943), Н.И. Вавилов (1887–1943). И уж совсем не поддаются подсчету не столь великие и не до такой степени знаменитые жертвы, особенно те из них, кто не был уничтожен физически (а это не всегда означает меньшую степень гонения).

Почему так происходит? Многие говорят: зависть, злоба, корысть. Конечно, без этого не обходится, но есть что-то еще, какой-то инстинкт, глубокий изъян, заложенный в некоторых людях и заставляющий их ненавидеть тех, кто непохож на всех (а фактически – на них самих).

Не беремся разгадать эту тайну бытия, но предположение высказать можно. Что если коренное различие лежит в самой глубине системы ценностей, выбранной человеком. Часть людей привыкла исходить из реальной структуры мира, то есть признавать диалектическую связь и развитие материальных (и духовных) объектов и процессов, равно как считать эти объекты первичными. Из этой фундаментальной посылки исходят и приоритеты, и нравственный закон, имеющий твердое и совершенно определенное основание, а именно, саму природу, структуру этого (назовем его «Большим») мира и сущности его Создателя. В частности, такая позиция диктует творческое и добросовестное отношение к труду (от рытья траншеи до открытия графена) как к единственно возможному способу взаимоотношения людей и природы, определяющему и оправдывающему положение человека в мире. Отсюда, между прочим, вполне логично следует признание и соблюдение (даже при полной неосведомленности) Десяти заповедей. Люди «Большого мира» исходят из того, что если нужна картошка, то надо ее посадить, вырастить, убрать и сохранить. Точно по тому же принципу они подходят и к другим проблемам, т. е., чтобы решить проблему, надо ее решать: что-то построить, принести, смастерить, покрасить, выполнить расчет, сделать синтез, создать теорию и т. п.

А возможна принципиально другая отправная точка. Важен, дескать, не столько материальный и духовный мир (слишком трудно и сложно в них), а некая другая, искусственно созданная система координат: бюрократическая, военная и юридическая системы, финансовые, деловые и личные отношения, групповые, корпоративные интересы и просто то необъятное и не очень радостное явление, которое мы часто называем: «Эх, жизнь!». Этот мир, назовем его условно «Искусственным», не имеет в своей основе объективно существующих закономерностей бытия, а поэтому создает свои собственные писанные или неписанные «Правила», свою структуру (так сейчас и говорят: коммерческая, силовая, ну и, конечно, криминальная структуры). Поэтому система ценностей, нравственные ориентиры, расстановка приоритетов в «Искусственном» мире лабильны, подвержены конь-

¹⁸⁶ Эту версию косвенно подтверждает тот факт, что патент на нейлон действительно был взят подозрительно поздно (только в 1937 г.), и произошло это действительно непосредственно перед гибелью У. Карозерса.

юнктурным изменениям и имеют общую направленность: сверху вниз, от начальства к подчиненному. Это сильно упрощает ориентацию индивидуума в жизни, сводит ее к необходимости знать и выполнять «Правила» (понимать службу, как говорят в армии). Ценность и позитивность любого объекта (субъекта) и дела рассматриваются не с объективной точки зрения, а в свете «текущего момента», а им может быть и линия партии, и указание вождя, и корыстный интерес группы чиновников. Потому-то все так зыбко, неопределенно в этом мире, потому-то так легко белое становится черным и наоборот.

Нельзя сказать, что в «Искусственном» мире труд не присутствует, просто он происходит в других координатах, диктуемых существующей структурой. Ни объем, ни качество труда не имеют в этих координатах сколь-нибудь важного, тем более определяющего значения. Гораздо важнее сегодняшняя версия «Правил» – гласных, а еще важнее, негласных. Вот и получается, что результаты такого труда, хотя и могут быть внутренне гармоничны в мире «Искусственном», но с «Большим» миром всегда входят в конфликт (и наоборот), хотя бы по той причине, что структура второго – стабильная, а структура первого – нет. Вот и получается, что самое очевидное, справедливое и ясное, как Божий свет, дело, пройдя по коридорам «Искусственного» мира, превращается в свою противоположность.

Поймите правильно, существование «Искусственного» мира важно, необходимо и, наверное, безальтернативно, но мир этот имеет то коварное свойство, что люди, осознанно или неосознанно ограничившие свою систему ценностей диктуемыми рамками, могут потерять, забыть чувство первичности основных законов бытия. Происходит это очень легко, потому что в мире «Искусственном» существовать проще и комфортней, да и внешние обстоятельства дружно «загоняют» в него человека. Надо только внутренне принять эту систему, приспособить, лучше сказать, усесть под нее свою мораль.

Человек «Искусственного» мира обычно очень неохотно выращивает картошку. Это не значит, что он ленив, просто, исходя из «Правил», прямой путь не кажется таковым, гораздо логичнее представляется устроить так, чтобы картошку ему просто привезли, причем желательно бесплатно, да еще спасибо сказали – система вполне позволяет это организовать.

А что касается причин трагической судьбы многих творцов, то их, в свете вышеприведенных рассуждений, можно понимать примерно следующим образом. Как относится обитатель «Искусственного» мира к ученым, художникам, рабочим и крестьянам? В комфортной ситуации это отношение иронично-насмешливое и иногда слегка раздраженное (ведь сохраняется в глубине души память, врожденное чувство истинных законов мира, отсюда и исходят спорадические приступы смутного недовольства своей судьбой). Если же ситуация чревата угрозой стабильности и комфортности (личной или корпоративной), вытекающей из деятельности «этих чудаков», то отношение мгновенно меняется на крайне агрессивное. Не сходятся и не понимают друг друга эти человеческие миры, да и не могут понять...

Оба мира сосуществовали, сосуществуют, а может быть, и всегда будут сосуществовать. Вопрос в другом: какой выбор сделаете лично вы? Сделать его надо самому, другого не дано, не забывайте только очень меткое выражение современного писателя¹⁸⁷, касающееся людей «Искусственного» мира: «Из флюгера не сделать паруса».

¹⁸⁷ Николай Горькавый.

ПОЧЕМУ У ПОЛИМЕРОВ НЕОБЫЧНЫЕ СВОЙСТВА¹

Многие вещи нам не понятны не потому, что наши понятия слабы, но потому, что сии вещи не входят в круг наших понятий.

Козьма Прутков

Хоть острым взором нас природа одарила, но близок оногo конец имеет сила.

М.В. Ломоносов

Ранее уже неоднократно говорилось об уникальности механических и других свойств, отличающих высокомолекулярные соединения. Пришло время подробнее рассмотреть эту интереснейшую область, чтобы лучше понять, в чем же именно заключается эта уникальность, чем она объясняется, как можно прогнозировать свойства и правильно использовать полимерные материалы.

5.1. Релаксационные явления

Начнем с определения места полимеров в координатах привычных свойств материалов. Что прежде всего характеризует твердые вещества, такие как металлы и керамика? Это сочетание прочности с жесткостью и с возможностью только небольшой величины обратимой деформации (необратимая деформация иногда может быть очень большой, как у ковких металлов или у сплава цинкала, – см. 4.3.1). Еще проще: твердые тела прочны, мало деформируются под нагрузкой и хрупки. Правда, реальный диапазон этих свойств очень широк. Трудно ведь назвать хрупким золото или прочными мел и янтарь.

¹ Несмотря на сделанную в данной главе попытку популяризации ряда подходов и закономерностей, необходимых для понимания поведения высокомолекулярных тел под нагрузкой, приведенный материал остается довольно сложным для неподготовленного читателя. По этой причине его можно рекомендовать лицам, уже знакомым с этими явлениями и желающим глубже осознать их качественную сторону.

Что прежде всего характеризует жидкость? Неограниченная величина необратимой деформации, которая происходит под действием очень небольших нагрузок, например собственного веса тела. Еще проще: жидкости способны течь. Надо, конечно, иметь в виду, что рамки текучести жидкостей также очень широки. Жидкий гелий, битум и силикатное стекло, на первый взгляд, очень непохожи, но все три вещества способны течь, даже при небольшой нагрузке, только вот скорость этих процессов кардинально отличается.

Теперь риторический вопрос: а может так быть, чтобы вещество проявляло в каких-то условиях и в каких-то пределах свойства и твердого тела, и жидкости одновременно? Читатель, конечно, уже догадался, что это возможно и что такими веществами являются именно полимеры. Правильно. Осталось только понять и «прочувствовать» почему и как это происходит.

Обратим внимание на факт, обычно ускользающий от наблюдателя в силу своей обыденности. Это скорость развития упругой деформации в твердом материале в ответ на действие внешнего поля (механического или электромагнитного, см. также 1.4). Мы привыкли считать, что такая деформация происходит очень быстро, почти мгновенно. На самом деле эти процессы все же занимают конечное время, только для низкомолекулярных тел это время пренебрежимо мало, примерно от 10^{-7} до 10^{-8} с. Получается, что тело в любой момент внешнего воздействия находится в равновесном состоянии, строго соответствующем данной нагрузке (кроме, может быть, случая сверхвысокочастотных колебаний). Такое поведение твердых низкомолекулярных тел прямо следует из их строения (кристаллического или стеклообразного), при котором общая деформация образца является суммарным результатом множества деформаций отдельных связей без существенного перемещения самих структурных единиц (атомов или их групп). Растяжение химических связей сопровождается искажениями электронных облаков атомов или молекул, а скорость таких искажений и равно скорость их восстановления очень велики, отсюда и такая быстрая реакция низкомолекулярных тел на внешнее воздействие.

Что касается жидкостей, то их деформация принципиально отличается тем, что связана со значительным перемещением молекул, сопровождающимся трением, т. е. с вязким течением. Такой процесс протекает с гораздо меньшими скоростями, поэтому вполне возможна ситуация, когда деформация отстает от внешнего силового поля, особенно если текучесть жидкости мала, а скорость деформации велика. Это означает, что в вязких жидкостях уже можно наблюдать возникновение ряда промежуточных, неравновесных состояний, причем для достижения равновесия потребуется некоторое время.

Гораздо больше чем для жидкостей такая ситуация характерна для высокомолекулярных тел. Полимер после приложения к нему нагрузки имеет разные свойства в различные моменты времени, а точнее: изменения свойств отстают

от изменений внешнего силового поля². В технике это явление называют гистерезисом, и именно так ведет себя растянутая полоска резины. Если снять нагрузку, то эта полоска быстро сокращается, и может показаться, что она полностью восстановила свою первоначальную форму. Точные приборы, однако, показывают, что сокращение длины продолжается еще несколько дней или даже недель, хотя величина остаточной деформации ничтожна. Это и есть запаздывание свойства (обратимой деформации в данном случае), это и есть проявление гистерезиса. А вот почему это происходит?

Ответ на этот вопрос удобнее всего начать с рассмотрения такого понятия, как *релаксация*³. Релаксация (от лат. *relaxio* – ослабление, уменьшение напряжения) – это процесс постепенного возвращения какой-либо системы в состояние равновесия после прекращения действия сил, выведших ее из этого состояния. Количественной мерой релаксации является время релаксации – τ , за которое принято время уменьшения такого отклонения в 2,71828 раз. Эта странная на первый взгляд цифра представляет собой основание натуральных логарифмов, и ее применение связано с тем, что релаксационные процессы развиваются по экспоненциальным закономерностям⁴, т. е. подчиняются зависимости, имеющей общий вид

$$\Delta x = (\Delta x)_0 e^{\frac{-t}{\tau}},$$

где Δx_0 и Δx – величина отклонения значений параметра от равновесного значения для начального и текущего моментов времени; t – время, прошедшее с момента начала восстановления равновесия; τ – время релаксации.

Таким образом, чем меньше время релаксации, тем быстрее восстанавливается равновесное состояние системы. Низкомолекулярные тела, деформирующиеся по Гуку (см. выше), имеют τ , измеряемые миллионными долями секунды, а для тел высокомолекулярных, наоборот, характерен очень широкий диапазон времени релаксации, достигающий иногда нескольких недель или даже месяцев (см. *Приложение к главе 5, Математический экскурс № 1*).

Логичен вопрос: что влияет на величину времени релаксации? Очевидно, что это все факторы, влияющие на скорость передвижения элементов микро-

² Очевидно, что это «запаздывание» свойств имеет тем большую величину, чем больше нагрузка и чем быстрее она прикладывается к образцу. В предельном случае деформация вообще может не успеть реализоваться, поэтому эластичная при комнатной температуре резина хрупко разрушается при ударе пули с образованием характерных для стеклообразного тела «раковинообразных» поверхностей разлома (принцип температурно-временной суперпозиции, см. 5.4).

³ Впервые представление о релаксационной природе деформации полимеров развил Анатолий Петрович Александров (1903–1994), академик, трижды Герой Социалистического Труда, лауреат Ленинской и Сталинской премий, Президент АН СССР (1975–1986). Этот выдающийся ученый внес также большой вклад в реализацию ряда ядерных проектов.

⁴ Маленький совет: чтобы запомнить цифровое значение величины числа e , надо продолжить число 2,7 годом рождения Л.Н. Толстого, а эту дату мы все хорошо помним, не так ли?

структуры тела относительно друг друга⁵. Мы знаем, что высокомолекулярные соединения как раз и состоят из очень длинных, «громоздких» молекул, которые к тому же обладают гибкостью, т. е. перемещение их сегментов еще более усложнено и заторможено. Перемещение макромолекулы под действием внешней нагрузки больше всего напоминает движение червяка или змеи⁶, складываясь из отдельных движений ее частей. Некоторые из этих перемещений (для полимера, не червяка) в отдельные моменты времени могут быть даже противоположны общему направлению движения. Очевидно, что такой сложный противоречивый процесс быстрым быть не может. В переводе на научный язык это звучит примерно так: деформация высокомолекулярных тел представляет собой сложный релаксационный процесс, состоящий из множества более простых процессов, соответствующих перемещению отдельных участков макромолекул. Характерной особенностью этого процесса является охват очень широкого диапазона времени релаксации⁷.

Что же это означает с практической точки зрения? Если мы подвергаем деформации образец полимерного материала (даже если изначально он находился в равновесном состоянии, что, вообще-то, маловероятно), то в нем начинается сложнейший «многоэтажный» комплекс процессов перестройки отдельных групп атомов, звеньев и сегментов цепи. Перестройка проходит тем глубже, чем больше была приложенная нагрузка и чем дольше она действовала, а также чем гибче и подвижнее сами макромолекулы. Во время этих перемещений в любой момент времени образец находится в неравновесном состоянии, т. к. не все внутренние перестройки, которые способны реализоваться при данных условиях (величина и время действия нагрузки, температура, наличие пластификатора и т. д.), еще реализовались. Если снять нагрузку, то начнется обратный, не менее сложный процесс релаксации, т. е. возвращения (чаще всего «недовозвращения») образца в равновесное состояние⁸.

Собственно, именно наличие комплекса сложных и длительных релаксационных явлений и отличает физико-механические свойства полимеров от свойств низкомолекулярных веществ. Если еще проще, то свойства высоко-

⁵ Большое влияние на величину времени релаксации оказывает также интенсивность теплового движения. Чем ниже температура, тем больше время релаксации, поэтому полимеры по мере охлаждения демонстрируют все меньшую и меньшую деформацию при той же нагрузке и времени ее приложения, пока, при определенной для каждого материала температуре, не разрушаются хрупко, как стекло (см. 5.3, температура хрупкости).

⁶ Современная теория движения макромолекул Поля де Жена так и называется «теория рептаций» – от лат. *reptatio* – ползание (см. 5.5).

⁷ Для гибкоцепного полимера набор времен релаксации занимает весь диапазон от 10^{-4} с до нескольких месяцев.

⁸ Надо иметь в виду, что, хотя релаксационные процессы малозаметны (за исключением деформации эластомеров и вынужденной высокоэластической деформации, см. 5.3), но совершенно реальны и являются причиной существования внутренних напряжений в изделии. Эти напряжения, возникающие обычно при формовании изделий через расплав, могут проявиться искажением их формы при длительном хранении или в условиях повышения подвижности элементов структуры полимера (при нагреве или набухании).

молекулярных тел зависят не только от условий эксплуатации, но и от предыстории их деформаций.

Наибольшую величину могут иметь деформации, произошедшие при формировании изделия, потому что при экструзии, литье под давлением или раздуве происходит наиболее сильное искажение формы макромолекул. Этот факт может иметь негативные последствия, заключающиеся в некоторой непредсказуемости (а на самом деле в недопонимании причин и в неумении правильно изготавливать изделия из этих материалов) поведения полимеров после формирования.

5.2. Три агрегатных состояния вещества и четыре физических состояния полимеров

Всем хорошо известны три агрегатных состояния вещества – это твердое тело, жидкость и газ⁹. Пребывание тела в одном из агрегатных состояний определяется соотношением в нем энергии взаимодействия (притяжения) молекул и энергии теплового движения.

В твердом агрегатном состоянии энергия межмолекулярных связей в веществе существенно превышает энергию теплового движения, атомы и молекулы способны колебаться, но прочно связаны между собой, и в целом тело упруго реагирует на внешнюю нагрузку. Другими словами, твердое тело имеет собственный объем, собственную форму и способно сопротивляться попытке их изменить. Энергетически более выгодно образование именно кристаллов, однако по ряду причин некоторые твердые тела не способны или не успевают закристаллизоваться и поэтому существуют в аморфной форме. В чем разница? Кристаллы имеют регулярное строение с правильным расположением в пространстве атомов или молекул, что принято называть дальним порядком¹⁰.

⁹ Возможно еще существование вещества в форме плазмы, представляющей собой частично или полностью ионизированный газ, в котором плотности положительного и отрицательного зарядов практически одинаковы. Полимеры, естественно, не могут существовать в форме плазмы, хотя 99,9 % вещества во Вселенной находится именно в этом состоянии.

¹⁰ Для дальнего порядка расположения атомов или молекул твердого тела характерна предсказуемость положения в пространстве любого элемента структуры тела, расположенного от точки отсчета на расстоянии, превышающем размер атомов в сотни или в тысячи раз, причем порядок может существовать в одном, двух или трех измерениях. Такое строение имеют идеальные кристаллы. Для ближнего порядка положение элемента структуры возможно определить только на расстоянии одного или нескольких атомов. При удалении от точки отсчета быстро нарастают отклонения от регулярной структуры, приводящие вскоре к полной неопределенности в положении данного элемента. Ближний порядок расположения атомов или молекул характерен для жидкостей, в частности для стекол. Следствием существования ближнего порядка является наличие в жидкостях свободного объема, следовательно, и возможности переходов, «перескоков» молекул в свободные места. Обычно эти перескоки не имеют преобладающей направленности, поэтому жидкость в целом находится в покое, но при приложении нагрузки количество перескоков в направлении внешней силы становится больше, чем в других направлениях, поэтому мы наблюдаем течение жидкости.

В аморфных жидких и твердых веществах (в том числе в стеклах) такой порядок отсутствует.

В жидкости энергия межмолекулярного взаимодействия и энергия теплового движения имеют сравнимые значения. Хотя межмолекулярные связи уже не могут обеспечить упругий характер деформации тела, они еще удерживают молекулы вблизи друг друга. Жидкое тело также имеет постоянный объем и сопротивляется его изменению (жидкости практически несжимаемы), но уже потеряло постоянство формы. Жидкостями являются и стекла, которые образуются, когда кристаллы по каким-то причинам не смогли сформироваться. При охлаждении стеклообразующей жидкости вязкость может достигать такого высокого уровня, что тело внешне представляется твердым¹¹. У стекол нет четкой температуры плавления, потому что вязкость вещества по мере повышения температуры падает плавно, но, с точки зрения молекулярной структуры и термодинамических свойств, стекла остаются жидкостями, хотя и приближаются к твердым телам по прочности^{12,13} (см. Приложение к главе 5, Технический экскурс № 2).

Твердые и жидкие тела относят к конденсированным состояниям вещества, т. к. молекулы (атомы) в этих телах находятся близко друг от друга и интенсивно взаимодействуют. В газообразном состоянии вещества такое взаимодействие очень мало¹⁴, и газы являются неконденсированным состоянием вещества. Газ не только утратил способность сопротивляться нагрузке (имеется в виду деформации растяжения, сдвига, кручения, но никак не деформация сжатия, связанная с работой против кинетической энергии молекул), но также лишился постоянства формы и объема.

Казалось бы все ясно. Да, но только до тех пор, пока идет разговор о низкомолекулярных телах; в телах высокомолекулярных как всегда все необычно. Начнем с того, что газообразное состояние можно сразу исключить. Полиме-

¹¹ Деление фазового состояния веществ на твердое и жидкое также является упрощением, условностью, поскольку многое зависит от времени приложения нагрузки и времени реагирования материала на эту нагрузку, т. е. от комплекса релаксационных свойств. Примером может служить казус «прыгающей замазки» (см. 5.4), которая проявляет пластические свойства при медленной деформации и высокоэластические свойства при ударе. Другой пример — поведение раскаленных минеральных пород земной мантии. В случае, например, землетрясений мантия ведет себя как твердое вещество и может рассматриваться в качестве такового в масштабе времени, скажем, сотен или тысяч лет. Но в гораздо больших масштабах времени (миллионы лет) те же породы мантии ведут себя как жидкость, т. е. текут, что и делает возможными многие геологические процессы.

¹² Интересно, что, несмотря на всем известную хрупкость силикатного стекла, сопротивление сжатию у этого материала такое же, как у чугуна.

¹³ Представление о стеклах как о переохлажденных жидкостях является упрощенным. На самом деле вблизи температуры стеклования (T_g) происходит уплотнение упаковки молекул и изменение не только вязкости, но и многих других свойств вещества: плотности, теплоемкости, тепло- и электропроводности, коэффициента диффузии и др. Направление этих изменений то же, что при кристаллизации, но происходят они не скачкообразно, а плавно и, обычно, менее глубоко.

¹⁴ Основным параметром гипотетического «идеального газа» является как раз полное отсутствие взаимодействия между молекулами. Наиболее близки к состоянию идеального газа разреженные газы с неполярными молекулами: водород, гелий.

ры в газообразном состоянии не существуют, и понятно почему: огромные молекулы имеют огромные величины энергии межмолекулярных связей. Эта суммарная межмолекулярная энергия гораздо больше энергии разрушения макромолекулы, поэтому полимеры не могут испаряться, а при достаточном нагреве просто распадаются (см. гл. 8).

Что касается конденсированных агрегатных состояний, то все они реализуются и в полимерах. Большинство высокомолекулярных соединений в обычных условиях представляют собой твердые вещества, но существуют и их жидкие формы – это растворы, расплавы и полимерные стекла¹⁵.

Сразу отметим, что для описания комплекса свойств высокомолекулярных соединений представления об агрегатных состояниях оказалось недостаточно. Не вписываются полимеры в рамки обычных понятий и определений, и это происходит всегда и везде! Кроме трех привычных агрегатных состояний для полимеров пришлось привлечь представление о еще четырех т. н. физических состояниях: одном кристаллическом и трех аморфных. К последним относятся: стеклообразное, вязкотекучее и (особое внимание!!!) высокоэластическое состояния. Стеклообразное и жидкое состояния, как мы отлично знаем, реализуются и в низкомолекулярных телах, но для полимеров они имеют ряд важнейших особенностей, которые будут рассмотрены подробно далее (см. 5.3–5.6). А вот высокоэластичность – явление совершенно уникальное и может проявляться только в полимерах и, к тому же, далеко не во всех полимерах и далеко не в любых условиях. Именно поэтому мы отметили это состояние тремя восклицательными знаками.

Общей особенностью высокомолекулярных тел, еще одной стороной многоликой «полимерной специфики», выделяющей эти вещества из всего мира материалов, является смешанность, взаимопроникновение свойств, характерных для каждого из физических состояний, в другие состояния. То есть полимерное стекло не только хрупко, но может проявлять и текучесть, а также очень большие обратимые (в принципе) деформации. Расплав полимера не только вязок, но обладает и эластичными свойствами, а при большом напряжении сдвига способен застекловываться или кристаллизоваться при температурах гораздо более высоких, чем табличные значения температуры стеклования или плавления. Каучук способен превратиться в хрупкое тело не только при замораживании, но и при очень быстрой деформации. Но лучше все рассказать по порядку.

Для понимания уникальности свойств полимеров проведем ряд опытов, которые принято называть термомеханическими испытаниями. Возьмем несколько пластинок стандартного размера. Пластинки изготовлены как из высокомолекулярного полимера линейного строения, находящегося в стеклообразном состоянии, так и из его гомологов с более низкой молекулярной массой, вплоть до уровня олигомеров (см. Полимерный словарь). Подвесим эти пластины в нагруженном состоянии (грузики тоже одинаковые) и начнем медленно увеличивать температуру, фиксируя деформацию растяжения.

¹⁵ Стеклообразные полимеры можно рассматривать как жидкие вещества, если взять за точку отсчета не макромолекулы как целое, а только их фрагменты – сегменты (см. 5.3).

Результаты исследования описываются графическими зависимостями (термомеханическими кривыми¹⁶), приведенными на рис. 5.1. Сначала не происходит ничего неожиданного: при низкой температуре высокомолекулярный полимер (рис. 5.1, *а*, первый участок кривой) деформируется в степени, примерно пропорциональной напряжению, причем величина деформации плавно увеличивается с ростом температуры. Другими словами, модуль упругости вещества закономерно уменьшается, что типично для твердых тел. Необычные явления начинаются при достижении некоторой области температур, характерной для каждого полимера и определяемой средней величиной T_c (температура стеклования). В этой области образец высокомолекулярного тела резко (иногда в несколько раз) растягивается, демонстрируя при этом способность быстро восстанавливать длину при снятии нагрузки. Таким образом, деформация является не только очень большой по величине, но и обратимой, а такую деформацию принято называть высокоэластической. При дальнейшем подъеме температуры (второй, приблизительно горизонтальный участок кривой на рис. 5.1, *а*) деформация образца больше не растет (или растет незначительно¹⁷), вплоть до некоторой области температур, определяемой средней величиной T_t (температура текучести). Выше этой температуры деформация снова начинает быстро расти, но теперь это происходит за счет вязкого течения расплава полимера, т.е. эта часть деформации необратима, если не учитывать ее высокоэластическую составляющую (см. ниже).

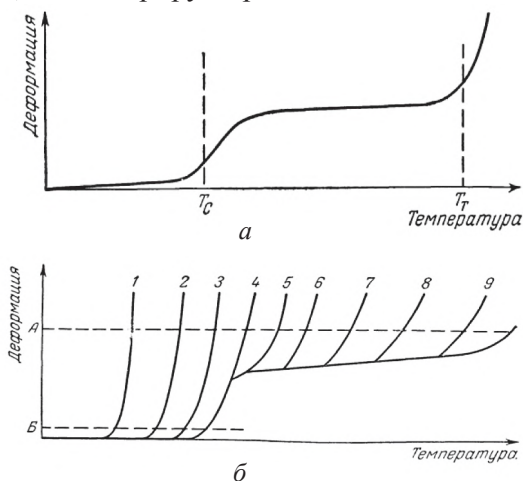


Рис. 5.1. Термомеханические кривые: *а* – высокомолекулярного тела. Отмечены температуры стеклования полимера T_c и вязкого течения T_t ; *б* – низкомолекулярных (1–4) и высокомолекулярных (5–9) тел. Молекулярная масса вещества растет с увеличением порядкового номера (из кн. В.А., Каргина и Г.Л. Слонимского «Краткие очерки по физической химии полимеров». М., 1967)

¹⁶ Термомеханические кривые получают с помощью ряда специальных приборов: консистомера, весов Каргина, прибора Журкова, прибора Александрова и др.

¹⁷ В реальных условиях на участке термомеханической кривой от T_c до T_t величина деформации может как увеличиваться, так даже и уменьшаться в результате совместного влияния двух факторов. Первый – вклад необратимой деформации (течения) полимера. Второй – т. н. эффект Гуха–Джоуля, который фактически заключается в увеличении модуля упругости материала при увеличении температуры. Это явление невозможно для низкомолекулярных веществ, т. к. увеличение температуры означает увеличение амплитуды и интенсивности колебаний атомов, следовательно, увеличение средней длины связей. Последнее однозначно ведет к уменьшению модуля упругости образца, а параллельно увеличивается удельный объем вещества. Что касается высокоэластического тела, то оно при высокоэластической деформации сохраняет удельный объем постоянным. Природа эффекта Гуха–Джоуля и других термоэластических эффектов эластомеров – см. 5.4.

Образцы, изготовленные из низкомолекулярных гомологов, ведут себя совершенно по-другому. Последовательное увеличение молекулярной массы вещества приводит к закономерному росту температуры стеклования и вязкости расплава (рис. 5.1, б, кривые 1–4). Важно отметить, что высокоэластического состояния (т. е. температурного диапазона между T_c и T_r) при этом не наблюдается. Явные различия в поведении низко- и высокомолекулярных образцов начинаются только при достижении некоторой, определенной для данного гомологического ряда, молекулярной массы, в нашем случае для образца № 5. Достигнув температуры стеклования, этот образец резко растягивается, правда происходит это в гораздо меньшей степени, чем у высокомолекулярного полимера (см. рис. 5.1, а), что прямо связано с меньшей длиной макромолекул. Деформация образца № 5 при температуре выше T_c , тем не менее, гораздо больше упругой деформации того же образца, находящегося при температуре ниже T_c , и, что главное, эта деформация тоже обратима¹⁸. Таким образом, на термомеханической кривой появился участок высокоэластической деформации, и это является достаточным основанием для того, чтобы считать данное вещество полимером¹⁹.

Дальнейшее увеличение молекулярной массы (рис. 5.1, б, кривые 6–9) приводит к расширению температурного участка высокоэластичности за счет естественного увеличения температуры течения. Происходит это потому, что с увеличением молекулярной массы растет и межмолекулярное взаимодействие, следовательно, макромолекулы все труднее и труднее сдвинуть относительно друг друга. Что касается температуры стеклования полимера, то пока только отметим, что этот показатель от молекулярной массы не зависит.

Итак, на наших глазах появилось уникальное свойство некоторых высокомолекулярных тел: при достижении T_c они не плавятся и не текут²⁰, а приобретают способность к огромным обратимым деформациям, происходящим под действием относительно небольших усилий, т. е. проявляют высокоэластичность.

Более подробно о стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях высокомолекулярных тел будет рассказано в последующих главах, а здесь отметим еще раз, что только полимеры (и далеко не все из них!) способны реализовать высокоэластическое состояние, которое «вклинивается» между температурами стеклования и вязкого течения. Более того, термомеханический метод исследования предоставляет возможность ясно видеть, что эта способность прямо связана с молекулярной массой полимера²¹.

¹⁸ Характер деформации в случае частично кристаллических полимеров может несколько отличаться, что связано с конкретным соотношением значений температуры стеклования аморфной фазы и температуры плавления кристаллов.

¹⁹ Но только с точки зрения механических свойств. В силу ряда особенностей поведения макромолекул температуры стеклования и текучести образца полимера, измеренные различными способами (по удельному объему, по модулю упругости, по теплоемкости), будут немного отличаться.

²⁰ Строго говоря, необратимая деформация полностью отсутствует только в шитых полимерах и только при отсутствии «химического течения» (см. 5.3).

²¹ Кроме высокой молекулярной массы полимера для реализации высокоэластического состояния очень важна гибкость макромолекул (см. 5.3 и 5.4).

Сравнение величин деформации всех образцов в области температур, при которых вещество находится в вязкотекучем состоянии (точки пересечения пунктирной линии А с термомеханическими кривыми на рис. 5.1, б) дает информацию только о закономерном росте вязкости при увеличении молекулярной массы, но никак не позволяет отличать тела низкомолекулярные от высокомолекулярных. Это совершенно естественно, т. к. вязкость связана с перемещением макромолекул как целого, а высокоэластичность – только с перемещением их участков, т. н. сегментов (см. 5.3). Если бы макромолекулы были лишены гибкости, то и перемещаться они могли бы только как единое целое²². Тогда не было бы этого «расщепления» свойств макромолекулы и ее сегментов, температура стеклования была бы очень высокой и близкой к температуре вязкого течения, а участок высокоэластичности на термомеханической кривой уменьшился бы вплоть до полного вырождения.

Отсюда делаем выводы: а) высокоэластичность и степень ее выраженности прямо связаны с гибкостью макромолекул; б) очень жесткие макромолекулы высокоэластичность проявлять не способны.

В заключение обратим ваше внимание на тот факт, что температурные переходы между физическими состояниями высокомолекулярных тел выражены гораздо менее резко, чем переходы между фазовыми состояниями тел низкомолекулярных (имеются в виду температуры стеклования и течения для первых и температуры плавления и кипения для вторых). И еще, именно физическое состояние полимера определяет область его применения. В стеклообразном (и в частично кристаллическом) состоянии эксплуатируются волокна, конструкционные материалы, многие пленки и покрытия. Высокоэластическое состояние определяет область применения эластомеров (резины, каучуки, герметики, некоторые покрытия, клеи и волокна). Вязкотекучее состояние полимеров очень широко применяется для формования изделий из высокомолекулярных соединений.

5.3. «Стеклянные» полимеры

Я слишком скептически настроен, чтобы отрицать возможность чего бы то ни было.

*Т.Х. Хаксли (1825–1895),
английский биолог*

Более подробное изучение физических состояний полимеров начнем со стеклообразного состояния, хотя бы потому, что в этом состоянии мы чаще

²² Это и происходит в очень жесткоцепных полимерах, например в полиакрилонитриле или в лестничных полимерах (см. 5.3, 7.4 и 8.1). Вот только силы, необходимые для смещения таких макромолекул, часто превышают их собственную прочность, поэтому эти полимеры хрупки, не способны размягчаться, а при достижении достаточно высокой температуры просто разрушаются.

всего с ними встречаемся. Зададимся сразу вопросом: какое вещество легче застекловать – низко- или высокомолекулярное? Казалось бы, ответ очевиден. Поскольку межмолекулярные связи огромных макромолекул очень велики, то полимеры будут склонны легко застекловываться. С одной стороны, это действительно так, но все же «полимерная специфика» не могла не проявиться и в этом случае! Дело в том, что для высокомолекулярного вещества само понятие структурной единицы неоднозначно. Чтобы застекловать низкомолекулярное вещество, необходимо зафиксировать, иммобилизовать (т. е. сделать неподвижной) каждую из его небольших молекул. В этом случае степень «заморожки» элементов структуры такого стекла или, другими словами, «плотность межмолекулярных связей»²³ очень высока, и изделие разрушается при минимальной деформации, т. е. проявляет хрупкость. Всем известно, как легко раскалываются низкомолекулярные кристаллы и стекла: поваренная соль, обычный лед, обсидиан (вулканическое стекло), твердый силикат натрия (растворимое стекло), канифоль.

В очень жесткоцепных полимерах дело обстоит в некотором смысле противоположным образом. Для иммобилизации длинных стержнеобразных макромолекул и их участков необходима совсем небольшая плотность межмолекулярных связей, поэтому эти полимеры не просто легко застекловываются, они вообще не способны размягчаться²⁴. В то же время редкость сетки межмолекулярных связей приводит к возможности некоторой деформируемости, податливости, если можно так выразиться – «проминаемости» материала. Процесс деформации в этом случае можно представить себе как раздвижение под нагрузкой редких межмолекулярных связей и создание условий для пусть небольшой, но реальной подвижности участков макромолекул. Именно застеклованность в сочетании с рыхлостью структуры делают жесткоцепные полимеры твердыми и прочными, но одновременно нехрупкими материалами (см. Приложение к главе 5, Технический экскурс № 3).

А какая плотность межмолекулярных связей необходима для застекловывания гибкоцепного полимера? Чтобы иммобилизовать гибкую макромолекулу как целое, нужно примерно столько же межмолекулярных связей, сколько в жесткоцепных полимерах. Только вот отдельные сегменты останутся при этом кинетически свободными. Догадались, что это за вещество? Конечно – это каучук! Атрибуты твердого тела уже достигнуты, но еще нет жесткости, наоборот, есть способность к сверхвысоким обратимым деформациям, т. е. к высокоэластичности (см. 5.4).

²³ Предложенному термину «плотность межмолекулярных связей» не надо придавать буквальный смысл. Это понятие условное и привлекается оно исключительно для большей образности и понятности излагаемого материала. На самом деле эти связи постоянно флуктуируют, т. е. в данном случае меняют свое положение, длину и прочность. Близкая аналогия плотности межмолекулярных связей – силовые линии магнитного поля. Реально они не существуют, но зато облегчают описание и понимание действия поля.

²⁴ Точнее, температура стеклования очень жесткоцепных полимеров лежит выше температуры их термической деструкции.

Значит, гибкоцепной полимер застекловать труднее, чем жесткоцепной. Посмотрим, что произойдет, если плотность межмолекулярных связей будет увеличиваться еще больше – а именно это происходит при охлаждении полимера. Очевидно, что по мере снижения температуры сегменты будут все больше терять подвижность, а следовательно, будет расти модуль упругости материала и уменьшаться его эластичность. При дальнейшем охлаждении мы достигнем состояния, когда все сегменты макромолекул каучука будут иммобилизованы. Это и есть температура стеклования полимера, и, как вы видите, для ее достижения пришлось создать гораздо большую плотность межмолекулярных связей, чем в случае жесткоцепных полимеров (но меньшую, чем в низкомолекулярных телах, – сегмент обычно больше одной молекулы).

Вы, конечно, знаете и помните, что низкомолекулярные стекла хрупки. Наверное, то же можно сказать о стеклах полимерных? А вот и не угадали! И причина в той самой «полимерной специфике»! Да, макромолекула как целое зафиксирована, ее сегменты – тоже, но не забывайте про флуктуационную природу межмолекулярных связей. Эти связи лабильны и при приложении к телу нагрузки способны смещаться²⁵. Участки макромолекул стеклообразного полимера в местах концентрации механического напряжения способны немного раздвигаться, перемещаться. Как же это проявляется в поведении изделия? А изделие ведет себя именно как стеклообразное полимерное тело, т. е. сохраняя определенную механическую прочность и жесткость, одновременно проявляет прекрасную гибкость и устойчивость к ударам, вплоть до проявления вынужденной высокоэластичности (см. ниже и *Приложение к главе 5, Технический экскурс № 4*).

Мы часто повторяем: гибкоцепной полимер, жесткоцепной полимер. А что это такое – гибкость цепи? Как ее измерить, что на нее влияет, каков механизм ее реализации? Эти важнейшие для понимания механических свойств высокомолекулярных тел вопросы неплохо проработаны как в теоретическом, так и в практическом отношении. Начнем с теории. Здесь придется вспомнить уроки органической и физической химии (тем, кто их проходил) или привлечь воображение (всем остальным).

Начнем с того, что ученым давно была известна нежесткость структуры многих молекул, в частности молекул углеводородов. Возможность внутримолекулярного движения, в том числе вращения атомов и их групп вокруг одинарных связей, следовала уже из самой возможности замыкания циклов из шести, пяти, четырех и даже из трех атомов углерода (действительно, а как бы могли «встретиться» концевые атомы будущего цикла без определенной гибкости линейной молекулы?). Доказательством свободного вращения вокруг

²⁵ Более правильно было бы сказать, что межмолекулярные связи не смещаются под действием механической нагрузки, приложенной к образцу гибкоцепного полимера, а просто нагрузка вызывает некоторую деформацию и дистанцирование участков макромолекул друг от друга. Больше расстояние – меньше межмолекулярное взаимодействие, меньше размер кинетически независимого фрагмента, больше гибкость макромолекулы, величина и скорость ее деформации.

одинарных химических связей²⁶ послужил также факт отсутствия некоторых геометрических изомеров, например изомеров 1,2-дихлорэтана (рис. 5.2), хотя соответствующие *цис-транс*-изомеры дихлорэтилена хорошо известны²⁷.

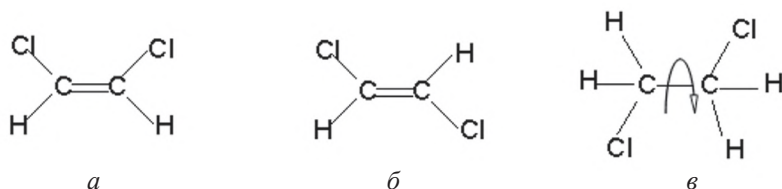


Рис. 5.2. Строение молекул *цис*, *транс*-изомеров 1,2-дихлорэтилена (а, б) и 1,2-дихлорэтана (в). В последней структуре возможно вращение хлорметильных групп вокруг связи C–C (показано стрелкой)

Установив факт возможности поворотов (или хотя бы колебаний) групп атомов вокруг одинарных связей, остается сделать один шаг до понимания того, как реализуется гибкость макромолекул. Действительно, суммирование множества колебаний, поворотов, полу- и четвертьповоротов вокруг отдельных связей в цепи означает, что форма всей макромолекулы может быть самой разной²⁸. Для количественной оценки гибкости макромолекул ученые придумали такой способ. Представьте себе, что в результате поворотов и колебаний вокруг связи C–C следующий (третий по порядку) атом углерода может предельно отклониться, скажем, на 30° в любую сторону от направления выбранной связи. Тогда четвертый атом углерода может достичь отклонения уже на 60° . Легко подсчитать, что уже седьмой атом способен занять в пространстве положение, совершенно независимое от направления связи между атомами C₁–C₂. Вот эту длину участка цепи (C₁–C₇ в данном случае) и было предложено считать мерой ее гибкости и называть кинетическим сегментом или сегментом Куна²⁹. Чем короче сегмент Куна, тем большую гибкость проявляет макромолекула. В абсолютно жестких цепях длина кинетического сег-

²⁶ Здесь необходимо сделать несколько уточнений. Во-первых, угол между связями определяется типом гибридизации атомов. Для атома углерода это могут быть sp^3 , sp^2 и sp -гибридизация с углами связи $109^\circ 28'$, 120° и 180° соответственно. Во-вторых, вращение вокруг одинарных связей нельзя назвать совершенно свободным: из-за взаимодействия заместителей, а также самих атомов, соединенных данной связью, уровень энергии молекул может при изменении угла поворота проходить через ряд минимумов и максимумов, величина которых определяется положением и свойствами взаимодействующих групп. В-третьих, двойные и тройные связи, а тем более ароматические (да и любые) циклы полностью исключают такое вращение. В-четвертых, углы между связями также не являются абсолютно жесткими, а допускают колебания, небольшие для маленьких молекул или отдельного звена макромолекулы, но способные при суммировании по длине цепи достигать значительных величин.

²⁷ Двойная связь между атомами углерода в этом соединении исключает возможность вращения.

²⁸ Именно поэтому относительное расположение в пространстве участков макромолекул (ее конформация) постоянно меняется, что является специфической формой теплового движения высокомолекулярных соединений.

²⁹ Вернер Кун (Werner Kuhn, 1899–1963) – швейцарский физикохимик, развил первую теорию вязкости растворов и расплавов полимеров на основе статистической механики.

мента равна общей длине макромолекулы, и «полимерная специфика» в этом случае нивелируется, вырождается.

Попробуем теперь представить себе влияние длины сегмента Куна, т. е. степени гибкости макромолекул, на свойства полимера, а также факторы, от которых, собственно, зависит эта гибкость. Как читатель уже понял, именно с гибкостью цепи прямо связана температура стеклования полимера T_g : чем больше длина сегмента, тем выше этот показатель. Исследования показали, что очень низкие T_g имеют такие полимеры, как политетрафторэтилен ($T_g = -150^\circ\text{C}$) и полидиметилсилоксан ($T_g = -120^\circ\text{C}$). Что же особенного мы видим в структуре этих самих гибкоцепных полимеров? Это маленький размер боковых заместителей, очень низкая полярность связей в основной цепи и связей с заместителями³⁰, экранирование боковыми неполярными заместителями основной цепи от взаимодействия с соседними макромолекулами, отсутствие циклов и кратных связей. Отсюда следует вывод: выраженная полярность макромолекул, наличие и неэкранированность полярных связей или групп, несущих избыточный электрический заряд, большой объем заместителей, циклы и кратные связи в основной цепи – факторы, снижающие гибкость цепи. Эти утверждения подтверждаются данными, приведенными в табл. 5.1.

Таблица 5.1

**Зависимость температуры стеклования некоторых полимеров
от их химической структуры**

№	Полимер	Мономерное звено полимера	$T_g, ^\circ\text{C}$
1	Политетрафторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	-150
2	Полидиметилсилоксан	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$	-120
3	Полиизобутилен	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	-74
4	Полибутадиен	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	-40
5	Полихлоропрен	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}_2-$	-40
6	Поливинилиденхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$	-17
7	СКН-18	Бутадиеннитрильный каучук с 18 % акрилонитрильных звеньев	-50
8	СКН-26	26 % акрилонитрильных звеньев	-30
9	СКН-40	40 % акрилонитрильных звеньев	-20
10	Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	80
11	Полиметилметакрилат (оргстекло)	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3)-$	100
12	Полистирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	100
13	Полиакрилонитрил	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$	Разлагается, не размягчаясь
14	Целлюлоза	Полисахарид (простой полиэфир)	Около 240

³⁰ В тефлоне связи C–F очень полярны, но эти диполи в основном взаимокompенсируют друг друга. К тому же связи исключительно коротки и малополяризуемы (т. е. мало реагируют на действие внешнего поля), что создает для макромолекулы своеобразный экран, защищающий ее от внешнего, в т. ч. химического воздействия.

Посмотрим на данные этой таблицы внимательнее, это интересно. На примере полимеров № 3–5 мы видим довольно резкое увеличение жесткости цепи. Что же вызвало такое изменение свойств? В полиизобутилене, по сравнению с полидиметилсилоксаном, атомы кислорода и кремния в основной цепи заменены на метиленовую и 2,2-диметилметиленовую группы. И этого оказалось достаточно для повышения T_g на целых 46 °C! Таковы свойства связи Si–O и полимеров ее содержащих (см. 7.2).

Переход к полибутадиену и полихлоропрену (№ 4–5) сопровождается «потерей» еще 34 °C. Это вполне ожидаемо: в цепи появились кратные связи, и ее гибкость не могла не упасть. Более интересно то, что наличие довольно крупного, несущего избыточный электрический заряд атома хлора в полихлоропрене не повысило T_g этого полимера относительно полибутадиена. Значит, кратные связи гораздо сильнее снижают общую гибкость цепи по сравнению с полярными боковыми заместителями³¹.

Поливинилиденхлорид (№ 6) имеет $T_g = -17$ °C, эта довольно низкая температура объясняется частичной взаимокompенсацией электроноакцепторного эффекта двух атомов хлора при одном и том же атоме углерода, а это снижает полярность макромолекулы в целом. Насколько это важно, видно из сравнения с химически близким полимером – поливинилхлоридом (№ 10), у которого температура стеклования сразу на 97 °C (!) выше.

Хорошее представление о влиянии полярных заместителей (цианогруппы –CN) и их относительного количества на жесткость цепи вы можете получить, сравнивая температуры стеклования ряда сополимеров бутадиена с различным содержанием акрилонитрильных звеньев (СКН, № 7–9). Чем больше полярных групп, тем выше температура стеклования сополимера.

Роль объемистых боковых группировок тоже велика – они очень затрудняют повороты цепи вокруг связи C–C, поэтому у полистирола (фенильный заместитель) температура стеклования достигает уже 100 °C.

Крайние примеры жесткости цепи продемонстрированы на примере полиакрилонитрила и целлюлозы (№ 13–14). У первого из этих полимеров T_g даже выше температуры термической деструкции полимера.

Приведенные рассуждения о гибкости макромолекул нам очень пригодятся в следующем разделе при рассмотрении природы высокоэластичности. А сейчас вернемся к свойствам стеклообразных полимеров.

5.3.1. Вынужденная высокоэластичность полимеров

Вы уже знаете (см. гл. 1), что самое интересное в поведении полимерных стекол под нагрузкой происходит в случае, если эта нагрузка превышает некоторый предел, характерный для каждого полимера. Вместо хрупкого разрушения,

³¹ В данном случае избыточный отрицательный заряд на атоме хлора снижен за счет положительного мезомерного эффекта ($+M_{эф}$) p -электронного облака последнего с π -облаком соседней двойной связи.

которому подвергаются низкомолекулярные стекла или кристаллические тела, высокомолекулярное стекло в этом случае скачкообразно образует утонение (т. н. «шейку») и продолжает растягиваться далее, в итоге полностью превращаясь в эту «шейку». Если теперь снять нагрузку, то растянутая форма образца сохраняется, но если образец подогреть до T_g , то он контрактирует (см. Полимерный словарь) вплоть до восстановления первоначального размера³². Механическое напряжение, при котором полимер образует «шейку», называется «пределом вынужденной высокоэластичности». Отметим, что материал в составе «шейки» гораздо прочнее, чем тот же материал в исходном нерастянutom состоянии. Об этом легко было бы и догадаться: иначе тонкая «шейка» сразу бы порвалась. Типичная экспериментальная зависимость относительного удлинения стеклообразного или частичнокристаллического полимера от напряжения описывается кривой на рис. 5.3.

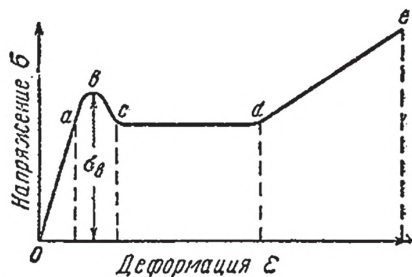


Рис. 5.3. Зависимость относительного удлинения ϵ от напряжения σ для стеклообразного полимера, иллюстрирующая явление вынужденной высокоэластичности (образование «шейки» на участке $b-d$) (из кн. В.А. Каргина и Г.Л. Слонимского «Краткие очерки по физической химии полимеров». М., 1967)

Сначала на восходящем участке кривой до точки a происходит псевдогуковская деформация с приблизительно пропорциональной зависимостью σ от ϵ . Затем, на участке $a-b$, скорость развития деформации начинает нарастать (сначала очень медленно, но затем с прогрессирующей скоростью). На этом участке полное удлинение образца является суммой упругой и вынужденной высокоэластической деформаций. Скорость последней быстро нарастает и в точке b становится равной скорости полной деформации, т. е. псевдогуковской деформации уже нет. С этого момента начинает образовываться первичная «шейка», формирование которой заканчивается в точке c . Спад механического напряжения на участке $b-c$ связан с тем, что энергия расходуется уже не на деформацию всего образца, а только на растяжение его небольшого участка вблизи «шейки». Участок $c-d$ отвечает превращению всего образца в «шейку», а на участке $d-e$ отражена упругая деформация самой «шейки», которая заканчивается его разрушением.

На что все это похоже? Правильно, очень похоже на высокоэластичность, только с гораздо большим усилием растяжения и с «замороженным» восстановлением формы образца. Природа вынужденной высокоэластичности идентична природе высокоэластичности каучука (см. 5.4). Отличие заключается в том, что в полимерном стекле одной энергии теплового движения недостаточно для преодоления межмолекулярных связей. Для реализации гибкости макромолекул и больших деформаций этому тепловому движению необходимо

³² На практике полностью восстановить размер и форму образца, подвергнутого вынужденной высокоэластической деформации, вряд ли удастся. Как говорил герой романа «Мастер и Маргарита»: «...не бывает так, чтобы все стало, как было.» Другое подходящее к этому случаю выражение: «Фарш обратно провернуть невозможно».

«помочь», что и делает внешняя механическая нагрузка³³. Понятно и то, почему после освобождения образца не происходит восстановления его исходной формы. Ведь в растянутом состоянии восстановились межмолекулярные связи, а вот «помощника» для их преодоления (внешняя сила) уже нет. Именно поэтому для преодоления энергетических барьеров вращения и восстановления размера образец необходимо подогреть.

Причина резкого повышения прочности полимерного тела в шейке также вполне очевидна: ориентация макромолекул вдоль направления растяжения и их согласованное сопротивление нагрузке (см. 5.3.1 и Приложение к главе 5, *Технический экскурс № 5*).

Вынужденная высокоэластичность не только используется при формировании анизотропных полимерных изделий, но во многом определяет поведение тела под нагрузкой. При приложении нагрузки в образцах из любого материала еще задолго до достижения предела прочности образуются микротрещины³⁴. В низкомолекулярных телах такая трещина продолжает расти и тем быстрее, чем больше становится размер дефекта. Происходит это как из-за очень маленькой площади устья (острия) трещины, в которой концентрируется механическое напряжение, так и из-за усиливающего действия «рычагов», роль которых играют сами стенки дефекта. Поэтому напряжение в устье быстро достигает предела прочности материала, и образец катастрофически быстро (хрупко) разрушается. Совсем по-другому ведет себя высокомолекулярное тело. В устье зарождающейся трещины, т. е. в зоне максимального напряжения, начинается вынужденная высокоэластическая деформация. Это означает, что макромолекулы, растягиваясь и выстраиваясь вдоль направления нагрузки, сопротивляются последней уже согласованно, а это вызывает резкое упрочнение материала, причем это упрочнение происходит именно в тех местах, где напряжение максимально и наиболее опасно. Вот поэтому полимеры гораздо труднее разрушить, чем низкомолекулярные тела, а это, согласитесь, ценное для материалов³⁵ свойство.

³³ Более корректно сказать, что внешняя механическая нагрузка вносит вклад в преодоление звеньями макромолекул энергетического барьера вращения участков цепи вокруг химических связей. Характерно, что в отличие от хаотического теплового движения этот вклад направлен в определенную сторону.

³⁴ Происходит это из-за существования микродефектов поверхности, являющихся исходными точками развития трещин. По этой причине механическую прочность силикатного стекла можно существенно повысить, просто протравливая плавиковой кислотой его поверхность и ликвидируя таким «химическим» способом поверхностные зародыши трещинообразования.

³⁵ Описанные процессы довольно легко наблюдать при растяжении в руках тонких пленок полимеров. Удобным объектом может быть тонкая полиэтиленовая пленка, полоска, вырезанная из обыкновенной ванночки для йогурта (полистирол или полипропилен) или (что потребует больших физических усилий) из 1,5-литровой бутылки для напитков (полиэтилен-терефталат). Если растягивать края надреза, сделанного на краю полосок, то внимательный наблюдатель с помощью лупы и даже без нее может наблюдать изменение структуры материала вблизи устья трещины. Если материал был прозрачным, то вследствие увеличения степени ориентации и развития надмолекулярных структур, имеющих межфазные поверхности раздела, он теряет прозрачность. Иногда при этом даже удастся рассмотреть появившиеся волокнистые элементы структуры. В окрашенных образцах в местах ориентации по тем же причинам часто меняется (белеет) цвет материала.

5.3.2. Волокна полимерные и не только

Роль волокон, нитей, тканей и множества материалов и изделий на их основе огромна как в технике, так и в живой природе. Иногда можно услышать мнение, что волокнообразование присуще только полимерам и является следствием ориентации макромолекул в силовом поле. Как писал Марк Твен: «Возразить нечего, кроме того, что это не соответствует действительности». Общеизвестны волокна, образованные веществами низкомолекулярными – стеклом, базальтом, металлами, или, например, сладкое лакомство – сахарная вата. Так что же является причиной способности того или иного вещества образовывать волокна? Начнем с полимеров.

Да, общеизвестно, что полимеры, прежде всего линейные, и особенно жесткоцепные (производные целлюлозы, ароматические полиамиды, полиакрилонитрил, полигетероарилены, поливиниловый спирт) проявляют выраженную способность к образованию изделий с высокой степенью анизотропии, т. е. волокон, покрытий и пленок. В условиях очень сильной деформации (например, при продавливании раствора полимера через отверстия фильеры (см. 4.2.2) макромолекулы ориентируются в направлении течения, и волокна после дополнительной вытяжки³⁶ и отверждения приобретают очень высокую продольную прочность и жесткость. Это связано, как читатель уже знает, с согласованным сопротивлением нагрузке этих макромолекул и большой величиной межмолекулярных связей, препятствующих их проскальзыванию относительно друг друга. При растяжении волокна «работают» в основном химические связи в макромолекуле, а в перпендикулярном направлении целостность волокна обусловлена слабыми и несогласованно работающими межмолекулярными связями, поэтому поперечная прочность волокна гораздо ниже.

Закономерен вопрос: а что обеспечивает само формирование волокна, почему одни вещества волокон не образуют, а другие очень к этому склонны? Вспомним, как ведет себя струйка меда, вытекающая из банки. Вязкая жидкость образует длинный «язык», быстро сужающийся и принимающий округлую в сечении форму, что происходит под действием сил тяжести и поверхностного натяжения. В какой-то момент струя меда разделяется на отдельные вытянутые капли, и никакого волокна не получается. Довольно длительное сохранение волокноподобной формы связано в этом случае исключительно с высокой вязкостью жидкости. Полимерная жидкость, например расплав полиэтилена, при растяжении тоже сужается, но на отдельные капли не распадается, а наоборот, по мере растяжения расплав становится прочнее именно в местах сужения и тем прочнее, чем меньше площадь поперечного сечения участка (вернее, чем больше скорость течения, а она максимальна как раз в утонениях, см. ниже).

³⁶ При изготовлении химических волокон дополнительная вытяжка происходит сразу после выхода волокна из фильеры за счет более высокой окружной скорости валика наматывающего устройства по сравнению со скоростью образования волокна. Прочность волокна при вытяжке увеличивается многократно.

Вопрос. Почему же образовавшиеся на полимерной заготовке волокна утонения не рвутся, а дальнейшее удлинение происходит за счет участков с относительно большой площадью сечения³⁷?

Ответ. Это происходит из-за того, что вязкость раствора (расплава) полимера гораздо больше в утонениях, чем в соседних «толстых» участках.

Вопрос. А почему вязкость полимерной жидкости (и так очень высокая) вдруг становится еще выше в областях, где произошло ориентирование макромолекул?

Ответ. Потому что в этом случае сдвиг макромолекул относительно друг друга тормозится огромным количеством межмолекулярных связей между развернутыми полимерными цепями. В свернутой, неориентированной форме значительная часть этих связей была замкнута, насыщена взаимодействием между участками самой макромолекулы, и на макровязкость образца прямо не влияла. Разница примерно такая же, как при попытках вытянуть отдельную нитку из каната и из рыхлого клубка, только межмолекулярное взаимодействие заменено в данной аналогии на силы трения между нитями.

Итак, чем выше скорость течения полимерной жидкости, тем больше ориентация макромолекул, больше межмолекулярное взаимодействие и больше вязкость. А где скорость течения больше, в тонких или в «толстых» участках формирующегося волокна? Очевидно, что в тонких, ведь именно в них концентрируется механическое напряжение (сила растяжения, отнесенная к единице площади поперечного сечения заготовки волокна). Значит, и вязкость раствора (расплава) полимера больше в утонениях, а это означает, что дальнейшее (после осуществления ориентации макромолекул в утонениях) течение будет происходить в основном за счет соседних («толстых») участков, в которых вязкость пока ниже. Но и эти области будут, в свою очередь, вытягиваться до тех пор, пока весь образец не превратится в тонкое и прочное волокно³⁸. Вот так, в «автоматическом режиме», и работает механизм волокнообразования. Читатель может убедиться, что механизм этот целиком обусловлен «полимерной спецификой», а более точно, присутствием и поведением под нагрузкой макромолекул.

Вопрос. А как можно сделать волокно из низкомолекулярного вещества?

Ответ. Если применить приведенную выше аналогию каната и клубка, то этот случай будет соответствовать нитке, порезанной на мелкие отрезки. Каждый из таких отрезков легко вытянуть, другими словами, вязкость расплава низкомолекулярного вещества невысокая и одинаковая³⁹ в утонениях и в «толстых» участках заготовки волокна. Следовательно, утонения будут быстро

³⁷ Это очень напоминает процесс образования «шейки» при вынужденной высокоэластической деформации (см. 1.1 и 5.3) и не только напоминает, но и действительно имеет близкую природу.

³⁸ Важно отметить, что описанные процессы могут протекать в изотермических условиях (или даже при подогреве), хотя на практике температура при вытяжке может быть ниже, чем при формировании волокна. Охлаждение вызывает еще больший рост вязкости полимерной жидкости, особенно в «тонких» участках заготовки волокна, где охлаждение происходит быстрее из-за того, что в этих местах больше относительная площадь поверхности (соотношение площади к объему, см. ниже).

³⁹ При одной и той же температуре, конечно.

рваться и никакого волокна получаться вообще не должно. Это и можно наблюдать при попытке вытянуть нить из патоки, сахарного сиропа или меда – субстанций вязких, но не содержащих полимеров.

Вопрос. Но ведь стеклянные, базальтовые и «сахарные» волокна все-таки существуют?

Ответ. Механизм образования неполимерных волокон объясняется совершенно другими физическими явлениями, которые необходимо рассмотреть подробнее.

Когда ранее мы говорили о причинах волокнообразования, то намеренно несколько упростили ситуацию. Строго говоря, возможность образования волокна (в том числе полимерного) определяется соотношением величин поверхностного натяжения и вязкости прядильного раствора (расплава). Первый фактор способствует тенденции формирующейся нити уменьшить площадь свободной поверхности и разделиться на округлые (в идеале сферические) капли. Второй фактор замедляет этот термодинамически выгодный процесс. Итак, поверхностное натяжение жидкости работает против образования волокна, а вязкость – за. Высокомолекулярные вещества изначально имеют большое преимущество, т. к. их растворы и расплавы имеют аномально высокую вязкость, которая еще больше растет при ориентации макромолекул. Фактор снижения поверхностной энергии при разрушении будущего волокна сильно проигрывает, поэтому полимеры по определению склонны к волокнообразованию.

Ситуация в расплавах или растворах низкомолекулярных веществ не так благоприятна для волокнообразования, т. к. вязкость их заведомо ниже вязкости полимерных жидкостей. Но у некоторых низкомолекулярных веществ есть одна очень «полезная» для волокнообразования особенность – быстрый рост вязкости горячей жидкости при охлаждении. Как же образуется волокно в этом случае? При формировании будущего волокна, например при вытягивании расплава стекла или сахара в струе воздуха, в заготовке обязательно образуется утонение. В области утонения меняются условия теплоотдачи: чем меньше диаметр волокна, тем быстрее оно охлаждается в этом месте (потому что растет площадь поверхности теплоотдачи в расчете на 1 г вещества). Соответственно, вязкость расплава в утонении тоже быстро растет, поэтому дальнейшее удлинение образца идет в основном за счет более толстых, более горячих и еще способных к течению участков. Хотя чисто внешне описанная картина очень похожа на формирование полимерного волокна или образование «шейки» при вынужденной высокоэластической деформации полимеров, на самом деле механизм процесса совершенно другой. Главное отличие состоит в том, что формирование низкомолекулярного образца возможно только в неизотермических условиях, а именно при охлаждении⁴⁰. Полимерное же волокно

⁴⁰ Собственно, по этой причине низкомолекулярные волокна изготавливают только из расплавов, а не из растворов вещества: нужна существенная разница температуры с окружающей средой, чтобы быстро достичь нужного уровня вязкости. Не исключено, что волокно можно получить из горячего водного раствора сахара или, лучше, из еще более горячего раствора этого вещества в высококипящем растворителе.

может быть изготовлено и в изотермических условиях⁴¹. Сочетание необходимых величин вязкости (а также скорости роста вязкости при охлаждении) и поверхностного натяжения расплава характерно для довольно узкого круга низкомолекулярных веществ, в основном силикатной и алюмосиликатной природы (т. н. минеральные волокна), поэтому и видов неорганических волокон довольно мало⁴².

Повторим: при изготовлении полимерного волокна действуют в общем те же факторы (сочетание необходимых величин вязкости и поверхностного натяжения расплава), но к ним добавляется еще исходный очень высокий уровень вязкости раствора (расплава) и резкий рост вязкости в местах течения, обусловленный ориентацией макромолекул высокомолекулярного вещества. Даже если искусственно подогревать участки утонения раствора полимера (до определенной степени, конечно), волокно все равно будет образовываться, что совершенно исключено для низкомолекулярных веществ, волокна из которых могут образовываться только при охлаждении.

5.4. Каучук – ни на что не похожее вещество. Энтропия и «энтропийная упругость»

Из законов Мерфи: если вы исследуете неизвестное, вам по определению неизвестно, что вы обнаружите.

Артур Блох, американский писатель

Без всякого преувеличения можно сказать, что каучук и резина – это чудо, к которому мы привыкли. До второго путешествия Колумба в Америку (конец XV в.) Европа подобных веществ не знала. Свойства каучука не только были необъяснимы, но они даже не использовались в технике вплоть до конца XVIII–начала XIX вв., т. к. обгоняли текущий уровень развития материальной культуры человечества лет так на 300–350. Уникальное свойство каучука – способность к огромным обратимым деформациям. Каучук можно растянуть в 7–10 раз, а при снятии нагрузки образец быстро восстанавливает свою форму. Если бы природа не подарила американским индейцам, а через них и всему миру, «пла-

⁴¹ Это не означает, что эффект увеличения вязкости расплава (раствора) полимера за счет снижения его температуры не используется. Напротив, как при сухом, так и при мокром формировании волокна строго изотермический режим не только необязателен, но и нежелателен или даже недостижим. Расплав нужно охлаждать в любом случае, а раствор полимера охлаждается сам за счет эндотермического эффекта испарения растворителя и за счет теплообмена с окружающей средой. Важно понимать, что в случае полимеров относительная роль роста вязкости вследствие ориентации макромолекул существенно превалирует.

⁴² Зато объем их производства огромен.

чущего дерева» (так переводится с одного из индейских языков название дерева гевея, из которого добывают латекс), то трудно сказать, когда были бы созданы подобные материалы^{43,44}. И проблема эта была бы не проще проблемы создания колеса (которое тоже не имеет прямых аналогов в природе).

Высокоэластическое состояние полимеров, как отмечалось выше (см. 5.3), «вклинивается» на температурной шкале между стеклообразным и вязкотекучим состояниями и характерно только для высокомолекулярных тел, причем только при условии достаточной гибкости и длины макромолекул. Любой фактор молекулярной структуры или внешних условий, ограничивающий длину и гибкость цепи или замедляющий проявление этой гибкости⁴⁵, действует в направлении уменьшения, замедления или даже полного вырождения высокоэластических свойств полимера⁴⁶. Еще стоит упомянуть о таком условии проявления высокоэластичности, как большая разница скоростей обратимой деформации и истинного течения полимера. Так, в жидких каучуках (см. Полимерный словарь) вязкость настолько мала, что иногда пластическая деформация (течение) полностью маскирует высокоэластичность. Возможен и вариант достаточно близких значений обратимой и необратимой деформации, как в случае «прыгающей замазки» (см. Приложение к главе 5, Технический экскурс № 6) или при проявлении эффекта Вейзенберга (см. 10.3). В близком к идеальному виду высокоэластичность проявляется в мягкой редкосшитой резине.

Из приведенных фактов и закономерностей пока остается неясным: а как же «работает» высокоэластичность? Ну ладно, макромолекулы мы растянули за счет подвижности сегментов гибких макромолекул. А что заставляет эти макромолекулы снова сворачиваться? Распространение получило адаптиро-

⁴³ Вопрос о том, насколько давно индейцы открыли и стали использовать каучук, остается открытым. Известно, что еще в XI в. на территории современного Гондураса изготавливали каучуковые мячи, но в Мексике нашли статуэтки, изображающие игрока в мяч, которые относятся к III в. н.э.

⁴⁴ Без всякого сомнения, синтетический каучук и резина все равно были бы изобретены, потому что без этого невозможно было развитие автомобильной, оборонной, да и всех других отраслей промышленности. Однако без подсказки природы пришлось бы вместо относительно простого пути от природного прототипа создать сначала систему научных представлений о высокомолекулярных соединениях, затем, отталкиваясь от явления высокоэластичности полимеров при повышенных температурах, выявить глубинную связь строения макромолекул каучуков с их свойствами, затем создать теорию свободно-сочлененной цепи и теорию самой высокоэластичности, и только после этого открылись бы пути к целенаправленному синтезу каучукоподобных веществ (см. 4.3.2). Большой вопрос, когда бы это могло произойти, теории эти были созданы в 20–30-х гг. XX в. и в более поздний период, но их создатели исходили именно из свойств натурального каучука.

⁴⁵ Скорость проявления гибкости макромолекул – одна из важнейших характеристик эластомера, связанная с широтой набора времен релаксации. Вполне возможна ситуация, когда высокая гибкость цепи реализоваться, в принципе, может, только требует для этого значительного времени, а это не удовлетворяет условиям эксплуатации, например при работе шин на сильном морозе (см. выше принцип температурно-временной суперпозиции, Приложение к главе 5, Технический экскурс № 5).

⁴⁶ Хороший пример, иллюстрирующий данное утверждение, – различие свойств каучука и гуттаперчи (см. 4.3.1).

ванное для широкого применения представление, что гибкие макромолекулы ведут себя подобно микропружинкам. Делая ряд допущений и упрощений, этот подход можно было бы признать более или менее соответствующим действительности, если бы он не маскировал главное – природу сил, стремящихся вернуть макромолекулы в исходное недеформированное состояние. Эти силы не имеют ничего общего с упругой деформацией пружины. Здесь мы переходим к, возможно, наиболее сложной для восприятия части книги, о чем и предупреждаем читателя.

Нельзя сказать, что причина такого необычного и важного для техники явления как высокоэластичность не заинтересовала ученых в XIX–начале XX вв. Просто в то время вопрос казался настолько неприступным, что вокруг него образовалась «фигура умолчания», т. е. специалисты, не имея в своем распоряжении сколько-нибудь удовлетворительной теории, обходили все вопросы, связанные с этим явлением (не такая уж редкая в науке ситуация). Особенное недоумение вызывал даже не столько факт огромных обратимых деформаций, к которым способны каучук и резина, а т. н. «термоэластические эффекты»: эффект Гуха–Джоуля⁴⁷ и эффекты выделения тепла при растяжении каучука и его поглощения при снятии нагрузки. К тому же, как это ни удивительно, удельный объем каучуков при растяжении не меняется, а для всех других материалов всегда увеличивается⁴⁸. Все это было прямо противоположно давно известным и получившим исчерпывающее термодинамическое обоснование свойствам низкомолекулярных тел и уже поэтому настоятельно требовало объяснения. Что же это за необычное вещество, не желающее вести себя как все?! (см. Приложение к главе 5, *Технический экскурс № 7*).

Проблема высокоэластичности, однако, оказалась из числа неподдающихся, и первые теории, объясняющие это явление, появились только в начале XX в. Сегодня эти теории кажутся наивными и надуманными, но надо признать, что они весьма остроумны и содержат рациональное зерно, к тому же их создание было необходимым этапом на пути к современному стройному научному знанию.

Начнем с т. н. теории «скакалки», предложенной в 1930 г. англичанином А.А. Гриффитсом (Alan Arnold Griffith, 1893–1963). В рамках этой теории постулировалось существование в каучуках весьма своеобразной формы теплового движения, а именно вращения макромолекулы вокруг двух точек опоры (рис. 5.4). Возникающие при этом силы стремятся сблизить точки опоры (точно так же как это происходит при вращении «скакалки»). Если такую крутящую-

⁴⁷ Эффект Гуха–Джоуля (обнаружен Гухом в 1805 г., подтвержден Дж. Джоулем в 1859 г.) заключается в контрактации (см. Полимерный словарь) нагруженной полоски эластомера при повышении температуры. Это явление эквивалентно увеличению модуля упругости вещества, а ведь жесткость всех других материалов при нагреве, наоборот, падает из-за увеличения длины связей.

⁴⁸ Это естественно, ведь при растяжении увеличивается длина химических и межмолекулярных связей, а это означает рост объема тела. В эластомерах по причинам, которые объясняются ниже, удлинения связей при растяжении образца не происходит или происходит только в очень незначительной степени.

ся макромолекулу растянуть, то эти же силы стремятся восстановить ее размеры. При этом очевидно, что увеличение температуры приведет к росту энергии вращения и увеличению стягивающих сил, а именно это происходит при реализации эффекта Гуха–Джоуля.

Из теории прямо следует, что в каучуках вполне возможна очень большая обратимая и быстрая деформация, а рост температуры действительно должен приводить к увеличению модуля упругости напряженного материала. Что касается тепловых эффектов при деформации эластомеров, то легко понять, что при растяжении молекул «скакалок» совершается работа против стягивающих сил, что вызывает увеличение внутренней энергии и повышение температуры тела. При восстановлении размера образца растянутой резины работа совершается уже за счет внутренней энергии тела, которое при этом, естественно, охлаждается. Так в рамках теории «скакалки» нашли объяснение и термоэластические эффекты.

Но, как говорил Воланд: «Мне приятно сообщить Вам... о том, что Ваша теория и солидна, и остроумна. Впрочем, все теории стоят одна другой»⁴⁹. Вот и теория Гриффитса была бы всем хороша, но никак не способна объяснить, откуда в полимерном теле взялся свободный объем для вращения «скакалок» и вообще, почему тепловое движение макромолекул реализуется в такой странной форме⁵⁰.

Нельзя не упомянуть и о теории высокоэластичности, разработанной Г.Ф. Марком (см. 5.1.2 и 6.1.2). Большие обратимые деформации объяснялись в этом случае особой спиралевидной конформацией (см. Полимерный словарь) макромолекул каучуков. Растяжение образца вызовет возникновение сил, стремящихся восстановить исходную конформацию, аналогично тому, как это происходит с обычной пружиной из упругого материала. Природа этих сил – в стремлении к восстановлению искаженных углов связей в цепи полимера (знатоки органической химии наверняка вспомнят теорию «напряжений» А. Байера). Что касается причин именно такой формы макромолекулы, то приводились не вполне внятные утверждения о специфических связях между группами атомов в соседних витках макромолекул каучуков⁵¹. Теория Марка была доведена до количественных расчетов и давала вполне приемлемое совпадение с экспериментом, но ни тогда, ни позднее так и не было найдено объяснений и подтверждений существования таких экзотических конформаций макромолекул (см. Приложение к главе 5, Технический экскурс № 8).



Рис. 5.4. Макромолекула-«скакалка». Стрелки показывают характер предполагаемого вращения макромолекулы и направления действия результирующей «стягивающей» силы

⁴⁹ М.А. Булгаков (1891–1940). Мастер и Маргарита.

⁵⁰ Любопытно, что теория «скакалок» при всей своей искусственности оказалась ближе всего к истине (см. ниже).

⁵¹ Здесь напрашивается аналогия (совершенно, впрочем, необоснованная) со вторичной структурой белков.

Современную теорию высокоэластичности создал швейцарский (немецкий) ученый Курт Генрих Мейер (Kurt Heinrich Meyer, 1883–1952). Именно он в 1932 г. связал это свойство не со специфическим строением макромолекул натурального каучука (именно так считали его предшественники), а с природой самой полимерной формы существования материи. К. Мейер предположил существование гибкости макромолекул⁵², а отсюда уже был один шаг к представлению о причинах высокоэластичности. «Подсказку» (на этот раз верную) дали такие полимеры, как шерсть, мышечные волокна и желатин. Нет, эти вещества нельзя было подобно каучуку обратимо растянуть в 5–7 раз, но примерно в 2 раза влажная шерсть все же растягивалась, а это значит, что и в этом полипептиде тоже есть что-то вроде «резерва» высокоэластичности. О том же говорит явление вынужденной высокоэластичности, а также высокоэластичность расплавов и растворов многих полимеров (см. выше).

Чтобы осознать основы современной теории высокоэластичности, начать придется издалека. Мы уже знаем, как реализуется гибкость макромолекул (см. 5.3), знаем, что их тепловое движение проявляется в постоянном изменении конформации. Теперь представим себе, что происходит с очень длинной гибкой цепью в различных условиях. Правильно, предоставленная сама себе такая цепь неизбежно свернется в спутанный клубок⁵³. Что касается источника подвижности, то это, конечно, тепловое движение, но мы для образности представим себе, что это... котенок, играющий с длинной ниткой.

Зададимся быть может неожиданным вопросом: а каким может быть размер этого клубка? Легко догадаться, что клубок будет тем больше, чем больше длина макромолекул и меньше их гибкость, ведь тонкую и гибкую нитку легче свернуть, чем толстый и жесткий канат.

Условимся теперь, что эти два параметра (длина и гибкость макромолекулы) постоянны, и подумаем, от чего еще может зависеть размер клубка. Интуитивно можно догадаться, что клубок будет увеличиваться с ростом температуры: ведь интенсивность и амплитуда вращательных и колебательных движений участков цепи макромолекул при этом также увеличатся (наш котенок стал играть с клубком энергичнее и растянул его).

Теперь последний наводящий вопрос: а как поведет себя такой «живой», подвижный клубок макромолекулы, если его подвергнуть растяжению внешней силой? Логично предположить, что если подвижной макромолекуле в данных условиях соответствует определенный размер клубка, то некий, нам пока неизвестный фактор, определяющий этот размер, будет сопротивляться попытке его изменить.

Вот теперь можно перейти от области интуитивных догадок и отдаленных аналогий к фактам. Итак, естественная пространственная форма существования гибкой макромолекулы – более или менее плотно свернутый клубок. Совершенно очевидно, что конкретному размеру клубка соответствует мно-

⁵² Согласно ранним представлениям Г. Штаудингера, макромолекулы представляют собой жесткие, стержнеобразные частицы (см. 4.4.2).

⁵³ Такой клубок имеет форму эллипсоида и его обычно называют «гауссов клубок» по имени знаменитого немецкого математика и астронома К.Ф. Гаусса (Carl Friedrich Gauss, 1777–1855).

жество конформаций этой макромолекулы, отличающихся положением в пространстве отдельных ее участков. Трудно возразить и против того предположения, что различные расстояния между концами макромолекулы соответствуют разному количеству конформаций. Если макромолекулу полностью растянуть, то этому состоянию вообще будет соответствовать только одна единственная конформация. А вот если концы развернутой цепи немного сблизить, то это положение может быть осуществлено уже несколькими конформациями, количество которых быстро растет при дальнейшем сближении концов макромолекулы. Предельно свернутой макромолекуле (т. н. глобуле, см. Полимерный словарь) снова будет соответствовать небольшое количество вариантов пространственного расположения звеньев. Уже из этих качественных рассуждений видно, что зависимость числа конформаций от размера клубка макромолекулы экстремальна, т. е. существует такой его размер, которому соответствует максимальное количество вариантов расположения звеньев макромолекулы в пространстве. Клубок именно этого размера и будет в основном реализовываться по той простой причине, что его существование гораздо более вероятно, чем существование клубков других размеров⁵⁴.

Теперь главное: именно по этой чисто вероятностной причине клубки макромолекул (и весь образец эластомера в целом) возвращаются к исходным размерам после снятия нагрузки. Поэтому, между прочим, это возвращение не мгновенное, а происходит с ограниченной скоростью, проходя через длинный ряд состояний с промежуточными величинами вероятности и своими наборами конформаций. Очевидно, что такой переход требует времени, отсюда и весь комплекс релаксационных явлений (см. 5.1).

В термодинамике подобные процессы, обусловленные вероятностью расположения в пространстве множества частиц, описываются с помощью функции энтропии. Чем большим числом способов может быть реализовано данное состояние, чем оно вероятней, тем больше энтропия этого состояния. Один из фундаментальных законов мироздания, второй закон термодинамики, прямо постулирует, что энтропия в любой замкнутой системе может только расти. Это совершенно естественно, ведь любая система стремится в наиболее вероятное для нее состояние. Почему же некое состояние более вероятно, чем другое? А по той причине, что оно может быть реализовано большим числом способов, а это и есть состояние с большей энтропией.

Остановимся немного подробнее на сущности энтропии. С одной стороны, эта функция как будто эфемерна, нематериальна, но с другой стороны, как мы увидим (см. Приложение к главе 5, Технический экскурс № 9), энтропия имеет «энергетическую цену», и цена эта прямо связана со снижением вероятности состояния системы, в которое последняя переходит, поглотив некоторое количество энергии. Поэтому энтропия является очень существенным фактором в любом процессе. Поясним это на примерах.

⁵⁴ Совершенно равноправно утверждение, что при тепловом движении звеньев макромолекулы клубок максимально вероятного размера будет реализовываться гораздо чаще клубков, размеры которых отвечают меньшему количеству вариантов расположения звеньев в пространстве.

Может ли читатель представить себе, что, высыпав из коробка на стол спички, он увидит, что все они вдруг легли параллельно друг другу (или, тем более, на одинаковом расстоянии)? Пусть это будет даже не весь коробок, а, скажем, спичек десять?

Наверное, скажет осторожный в суждениях читатель, это не исключено, но на практике вряд ли произойдет.

Верно, добавим только, что для наведения порядка в положении рассыпавшихся спичек придется немного потрудиться, т. е. затратить энергию.

Спросим теперь: а может быть так, что весь растворенный в чае сахар соберется в левой половине стакана, оставив правую половину несладкой?

На это даже самый осторожный читатель ответит отрицательно.

Странно, но наш читатель будет абсолютно прав в первом случае и не прав во втором. Нет, сахар, конечно, самопроизвольно не соберется в левой половине стакана с чаем, ошибка заключается в другом. Оба этих предположения не являются невозможными, а только маловероятными. Отличие между ними состоит в степени этой «маловероятности». В первом случае, наверное, можно добиться желаемого расположения десяти спичек, занимаясь этим праздным занятием в течение недели-другой. Во втором случае мы имеем очень много молекул сахарозы (в 3 г сахара их примерно $5,3 \cdot 10^{21}$ шт.), и именно из-за огромного числа частиц, участвующих в реализации данного состояния системы (однородный по концентрации раствор), вероятность его настолько больше, чем вероятность разделения жидкости на сладкую и несладкую половину, что последнее состояние вряд ли реализуется в ближайшие несколько десятков миллиардов лет⁵⁵. И все же, чисто теоретически это событие не является невозможным. По той же причине энергетические затраты на разделение воды и сахарозы будут гораздо больше, чем на правильную укладку спичек⁵⁶ (см. Приложение к главе 5, Технический экскурс № 9).

Теперь, возвращаясь к нашему предмету, т. е. к природе высокоэластичности эластомеров, приведем несколько очень существенных прямых следствий из приведенных утверждений.

1. Природа высокоэластичности носит энтропийный вероятностный характер⁵⁷. Вероятность существования макромолекулы в виде свернутого

⁵⁵ Любопытно, что первооткрыватель оптической изомерии органических соединений французский ученый Луи Пастер (Louis Pasteur, 1822–1895) вручную под микроскопом разделил рацемическую смесь множества кристалликов изомеров винной кислоты, воспользовавшись тем, что эти кристаллы имеют зеркальную симметрию. Вот так, затратив огромный труд (и энергию, конечно), а лучше сказать, совершив научный подвиг, ученый значительно снизил энтропию системы. Нечто подобное сделали мышки в сказке Ш. Перро, которые, помогая Золушке, за одну ночь разделили мешок смеси двух разных круп. Ох, тяжело идти против энтропии!

⁵⁶ Разделение это возможно или отгонкой воды из раствора, или, например, методом обратного осмоса. В первом случае мы затратим тепло, а во втором – электроэнергию на работу компрессора.

⁵⁷ Здесь необходимо сделать очень существенное замечание. К чисто энтропийному механизму высокоэластической деформации приближается натуральный каучук и другие гибкоцепные каучуки при величине деформации не более 100–150 % (комнатная температура). В общем случае в деформацию эластомеров большой вклад вносят также и энергетические факторы.

клубка определенного размера максимальна и сильно превышает вероятность существования клубка растянутого⁵⁸, что и является причиной стремления эластомеров к восстановлению размеров образца после его растяжения.

2. Сила, восстанавливающая форму деформированного образца эластомера, имеет источником тепловое движение гибких макромолекул, именно поэтому модуль упругости каучука растет, а длина его растянутого образца уменьшается при увеличении температуры (эффект Гуха–Джоуля).

3. Аномально высокая высокоэластическая деформация полимера реализуется за счет растяжения клубков макромолекул и обеспечивается гибкостью и длиной последних, что при обычных условиях эксплуатации возможно только в высокомолекулярных соединениях особого строения – эластомерах.

4. Скорость восстановления размеров деформированного образца эластомера прямо связана с интенсивностью теплового движения, падая до нуля при температуре его стеклования (см. 5.3).

5. Выделение тепла при растяжении каучука связано с работой внешней силы против энтропийной упругости гибких макромолекул⁵⁹, по этой же причине при совершении гибкими макромолекулами работы по восстановлению своей формы происходит снижение температуры образца.

Вот так в рамках современной теории объясняется высокоэластичность эластомеров и термоэластические эффекты.

5.5. Растворы, расплавы, студни и смеси полимеров

Выше уже упоминалось, что первоначально (в начале XX в.) растворы полимеров рассматривались как лиофильные коллоиды⁶⁰. Одним из важнейших вкладов В. А. Каргина в науку о полимерах было как раз доказательство того, что растворы полимеров: а) истинные растворы, б) термодинамически равновесные системы⁶¹.

⁵⁸ Математики подсчитали, что вероятность существования клубка макромолекулы, в 2 раза превышающего его равновесный размер, уменьшается в 22,5 раза; в 3 раза – в 10^4 раз; в 4 раза – уже в 370 миллионов раз!

⁵⁹ Очень наглядна аналогия поведения каучука при растяжении и газа при сжатии. В обоих случаях природа упругости – кинетическая, только направления силы сопротивления деформации противоположны.

⁶⁰ Коллоиды являются в принципе термодинамически неравновесными системами, т.к. представляют собой очень мелкодисперсные системы, состоящие из растворителя и стабилизированных в нем частиц твердой фазы. Последние сохраняют кристаллическую (или аморфную) структуру, которую имело данное вещество вне раствора, и поэтому являются полноценной твердой фазой. К тому же, в отличие от истинных растворов, коллоиды не могут образовываться самопроизвольно и постепенно разрушаются, что сопровождается выпадением осадка. Вышесказанное не означает, что высокомолекулярные соединения лишены возможности образовывать коллоидные растворы, например: латекс натурального каучука – это типичный коллоидный раствор.

⁶¹ Трудность доказательства термодинамической равновесности растворов полимеров заключалась в исключительно медленном установлении равновесия.

Жидкое состояние высокомолекулярных веществ очень важно как из-за того, что именно в этом состоянии происходит переработка полимерных материалов, так и для более глубокого понимания природы свойств высокомолекулярных соединений, многогранной «полимерной специфики», которая так часто обсуждается в этой книге.

Свойства концентрированных и разбавленных растворов высокомолекулярных соединений обычно рассматриваются отдельно. Граница между этими видами растворов нечеткая и связана не столько с собственно концентрацией полимера, сколько со степенью взаимодействия между макромолекулами. Но «полимерная специфика» не могла не проявиться и здесь. Когда мы говорим о концентрации, то имеем в виду количество (масса, объем, число молей и т.д.) вещества, приходящееся на единицу объема или массы растворителя. Казалось бы, что здесь может быть неоднозначного? В случае высокомолекулярных соединений, оказывается, может! Не забывайте о двойственности, «расщепленности» свойств полимеров (см. выше). Массовая концентрация макромолекул в разбавленном и концентрированном растворах действительно разная, но локальная массовая концентрация их кинетически независимых участков (сегментов) может быть гораздо больше. Звучит абсурдно, но не спешите с выводами. Во-первых, не будем забывать, что мы имеем дело с очень длинными и гибкими образованиями. Теперь представим себе, что между полимером и растворителем родство выражено слабо (в физической химии полимеров такие растворители так и называют – «плохие растворители»). Это означает, что степень межмолекулярного взаимодействия между участками цепи примерно такая же, как с молекулами растворителя. Тогда понятным становится, что макромолекулы в таких условиях сворачиваются в более или менее плотный клубок, поскольку это выгодно энергетически⁶². Клубок – это еще не глобула, где этот процесс доходит до предела, но уже и не развернутая цепь. Вот теперь становится очевидным, что массовая концентрация полимера внутри клубка очень даже может быть больше средней концентрации вещества по всему объему раствора и (что особенно удивительно) практически не зависит от последней.

Итак, закономерности поведения растворов (и расплавов) полимеров непросты и очень своеобразны, но (как всегда) в этом заключаются не только проблемы, но и скрытые возможности этих безграничных по своим свойствам и способам применения материалов.

Начнем с краткого описания современных представлений о структуре и природе текучести жидкости (пока низкомолекулярной). Удельный объем вещества при его плавлении заметно (примерно на четверть) растет. Это означает, что между молекулами жидкости появляется свободный объем, а ее структуру можно представить как совокупность молекул и незанятых мест, т. н. «дырок». Каждая молекула колеблется вблизи наиболее выгодного в энер-

⁶² Именно этим обстоятельством объясняется склонность ограниченно растворимых полимеров (например, полигетероариленов, см. 8.2 и Приложение к главе 10, Технический экскурс № 1, п. 3) к образованию т. н. «микрогеликов»

гетическом отношении положения или, как принято говорить, в энергетической (она же потенциальная) яме. В процессе теплового движения происходит непрерывное перераспределение энергии между молекулами, поэтому часть молекул, временно «богатых» энергией, получает возможность покинуть свою энергетическую яму и... сразу «свалиться» в другую, соседнюю, яму. Множество таких перескоков совершается ежемоментно, и их тем больше, чем выше температура и чем меньше вязкость жидкости. Макроскопически, однако, это никак не проявляется, т. к. разнонаправленные перескоки равновероятны и полностью компенсируют друг друга.

Положение меняется в случае, если к жидкости прикладывается внешняя сила, например, сила тяжести при наклоне емкости, в которой жидкость находится. Макроскопически жидкость при этом начинает перемещаться, т. е. течь. А что происходит на молекулярном уровне? Механизм течения не претерпел изменений: молекулы точно также ждут момента, когда внешний толчок поможет им покинуть свою «яму». Разница в том, что внешняя сила изменяет соотношение количества перескоков по направлениям. Перескоки молекул становятся предпочтительней именно в направлении действия внешней силы по той простой причине, что преодолевать энергетические барьеры с этой стороны становится легче⁶³, а глубина потенциальных ям больше (это затрудняет перескок в обратном направлении).

Перейдем теперь к течению расплавов и растворов полимеров и сразу же столкнемся (как всегда и везде) с проявлением «полимерной специфики». Попробуем представить себе, что происходит при течении полимера на молекулярном уровне. Упоминаемые выше «дырки» совершенно недостаточны по своим размерам для размещения всей макромолекулы, поэтому действующим субъектом течения полимеров выступает не молекула, а ее часть, сегмент, совершенно аналогично тому, как это было при проявлении высокоэластичности. Еще больше усложняют и затрудняют течение переплетение макромолекул и образование разного рода надмолекулярных образований. Таким образом, течение высокомолекулярных соединений представляет собой очень сложный и очень медленный процесс.

В широко известном и несколько упрощенном варианте объяснения вязкого течения полимеров движение макромолекулы рассматривается как сумма хаотических перемещений ее сегментов, в котором при приложении внешней силы появляется превалирующее направление. При этом резкое увеличение вязкости, по сравнению с низкомолекулярными веществами, объясняется ростом вероятности взаимокompенсации разнонаправленных перемещений сегментов. Что касается влияния гибкости макромолекул на вязкость, то из практики хорошо известно, что чем меньше размер сегмента полимера, тем меньше вязкость его расплава и растворов. Этот факт качественно объясня-

⁶³ Энергетический аспект процесса течения жидкостей аналогичен химической реакции и описывается экспоненциальной зависимостью, подобной уравнению Аррениуса. Это значит, что с повышением температуры (или при снижении энергетического барьера) уменьшение вязкости будет происходить очень быстро, что и подтверждает эксперимент.

ется бóльшей свободой движения относительно маленьких частей гибкой макромолекулы, что означает необходимость преодоления меньших энергетических барьеров. Проще говоря, каждый из «перебросов» участков макромолекулы, из которых составляется ее общее движение, дается легче (с энергетической и кинетической точек зрения) для гибкоцепного полимера, чем для полимера с жесткими цепями (см. Приложение к главе 5, *Технический экскурс № 11*).

Современные представления, развитые в теории «рептаций» (от лат. reptatio – ползание, пресмыкающееся) французского ученого Поля де Жена⁶⁴, постулируют оригинальный вариант перемещения макромолекул в полимерных расплавах или растворах. Рассматривается движение макромолекулы внутри изогнутой в трехмерном пространстве «трубки», образованной соседними макромолекулами и надмолекулярными образованиями. Направленное переме-

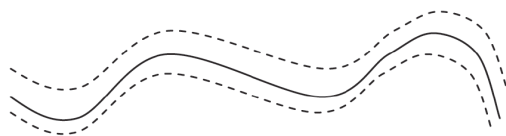


Рис. 5.5. Схематическое двухмерное изображение макромолекулы, находящейся в «трубке», образованной соседними макромолекулами и надмолекулярными образованиями (границы «трубки» обозначены пунктирными кривыми)

шение в таких условиях может осуществляться только под действием внешней силы и представляет собой сочетание колебаний, изгибов, поступательных и даже обратных движений отдельных участков макромолекулы. Больше всего это напоминает перистальтику кишечника или движения червяка, протискивающегося через узкую нору (рис. 5.5). Хотя интуитивно этот

механизм кажется странным и маловероятным, но расчеты показывают, что время существования границ этой «трубки» действительно гораздо больше, чем время «проползания» по ней макромолекулы.

Если обозначить время существования трехмерной трубки как $T_{тр}$, то становится ясным, что при всех воздействиях, занимающих время меньше, чем $T_{тр}$, система (раствор или расплав полимера) будет вести себя как упругое тело (например, при достаточно высокочастотной вибрации). Если же время воздействия больше $T_{тр}$, то проявляются и вязкие свойства системы.

Для формирования адекватных представлений о вязкотекучем состоянии полимеров надо осознать еще ряд особенностей их поведения, важных в практическом отношении.

Во-первых, в отличие от большинства низкомолекулярных жидкостей вязкость полимеров непостоянна и зависит от механического напряжения или, лучше сказать, от скорости деформации, вызванной этим напряже-

⁶⁴ Пьер Жиль де Жен (Pierre–Gilles de Gennes, 1932–2007), выдающийся французский ученый, лауреат Нобелевской премии за 1991 г., наиболее известен как первооткрыватель и исследователь жидкокристаллического состояния вещества. В своих работах П. де Жен использовал результаты исследований знаменитого советского физика Льва Давидовича Ландау (1908–1968).

нием⁶⁵. На практике это проявляется в том, что при низких значениях скорости деформации вязкость полимерной жидкости имеет определенное, относительно высокое и, главное, постоянное значение. При достижении некоторого минимального значения механической нагрузки (и соответствующей скорости деформации) вязкость начинает непрерывно и плавно уменьшаться, достигая (далеко не всегда⁶⁶) некоторого минимума, после чего снова стабилизируется. Таким образом, в случае полимеров мы имеем три типа вязкости. Первая (постоянная) называется начальной (ньютоновской) вязкостью, вторая (переменная) – эффективной или структурной, и третья (снова постоянная) – наименьшей (ньютоновской)⁶⁷.

Вот и еще один пример «полимерной специфики»: вещество одно, а вязкость может быть на трех уровнях: два постоянных, а третий непостоянный в принципе. Законен вопрос: почему это происходит?

Во-первых, начальная вязкость связана с течением полимерной жидкости, не затрагивающим имеющихся межмолекулярных связей и структур. При росте скорости деформации эти связи начинают рваться, тем в большей степени, чем больше эта скорость. Именно по этой причине вязкость плавно снижается по мере увеличения напряжения сдвига⁶⁸. И, наконец, при очень больших нагрузках иногда достигается ситуация, когда все существовавшие межмолекулярные взаимодействия уже разрушены, макромолекулы предельно растянуты вдоль направления деформации, вязкость уменьшаться больше не может и поэтому становится стабильной.

Во-вторых, надо ясно себе представлять, что течение полимерных жидкостей сопровождается высокоэластической деформацией макромолекул. В гл. 10 приведены примеры эффектов, которые сопровождают деформацию подобных эластических жидкостей (см. 10.3), а здесь скажем только, что существование непластической (т. е. обратимой) деформации при формировании полимерных изделий, например через расплав, необходимо учитывать и принимать меры для ликвидации возникающих после затвердевания полимера на-

⁶⁵ Это явление носит название *тиксотропия* и находит широкое применение в технике. Например, тиксотропными являются многие краски, поэтому их надо энергично перемешивать перед применением (иначе очень вязкую массу будет трудно наносить на поверхность, а ее слой получится неравнотолщинным). Зато потом на вертикальной поверхности затрудняется образование потеков, т. к. после снятия внешней нагрузки вязкость краски растет не только за счет удаления растворителя, но и за счет образования межмолекулярных структур, т. е. за счет тиксотропии.

⁶⁶ При высоких напряжениях сдвига, соответствующих наименьшей (ньютоновской) вязкости, полимеры, особенно высокомолекулярные, часто подвергаются механохимической деструкции, т. е. происходит разрыв макромолекул на фрагменты.

⁶⁷ Введение в название вязкости слова «ньютоновская» отражает независимость данного вида вязкости полимерной жидкости от напряжения, что характерно для низкомолекулярных жидкостей, к которым приложимо соответствующее уравнение Ньютона.

⁶⁸ Надо иметь в виду, что процесс этот носит флуктуационный и обратимый характер, поэтому при временном снятии нагрузки полимерная жидкость сразу начинает восстанавливать сетку межмолекулярных связей, вязкость снова растет и через некоторое время достигает начальной величины (см. выше тиксотропия).

пряжений. Если этого не делать, то при возникновении условий, способствующих проявлению подвижности макромолекул (нагрев, набухание) реализация скрытых напряжений может привести изделия в полную негодность⁶⁹.

В-третьих, существует еще один совершенно своеобразный вид течения полимеров – это т. н. «химическое течение» (см. Полимерный словарь). Это явление наблюдается, когда механическое напряжение достигает предела прочности полимерного материала. Изделие может хрупко разрушиться, а может (при достаточно медленном приложении нагрузки и достаточной гибкости макромолекул) повести себя совершенно по-другому. Часть химических связей, в том числе «сшивок», разрывается, и образовавшиеся осколки макромолекул достаточно легко перемещаются, что макроскопически выглядит как медленное течение материала. Свободные макрорадикалы, образовавшиеся при разрывах связей, снова вступают в химические реакции с участками макромолекул, в результате чего образуется полимер с другой структурой, другой средней молекулярной массой (обычно образуется «сшитый» полимер). Так, в некоторых случаях можно даже изменить форму изделий из отвержденных реактопластов. Впрочем, чаще «химическое течение» используется при пластике каучуков (см. 4.3.1) и синтезе привитых полимеров. В последнем случае в систему добавляют мономер, способный полимеризоваться под действием свободных радикалов. В результате процесса получают макромолекулы, в которых сочетаются участки и свойства исходного полимера с участками и свойствами привитого полимера⁷⁰.

Обзор свойств полимерных жидкостей был бы неполным без рассказа о таком уникальном явлении, как «механическое стеклование» (см. также *Приложение к главе 5, Технический экскурс № 5*). Как уже упоминалось, см. 5.3, при достаточно быстрой деформации твердого образца полимера температура его стеклования может увеличиваться, т. е. растет величина эффективного сегмента. Совершенно аналогичные явления происходят и с быстро деформируемым расплавом (концентрированным раствором) высокомолекулярного соединения, только в этом случае происходящие изменения гораздо более заметны и эффектны. Ведь происходит, ни много ни мало, отверждение струи горячей полимерной жидкости, т. е. изменение агрегатного и физического

⁶⁹ К сожалению, далеко не всегда присутствие неотрелаксировавших деформаций может быть выявлено визуально. На практике технолог проверяет дееспособность деталей испытанием их в возможно более жестких условиях и только после успеха таких испытаний признает условия данного технологического режима удовлетворительными.

⁷⁰ Интересным примером сочетания свойств является, например, привитой сополимер гидратцеллюлозы с полиакриловыми эфирами, который приобретает способность переходить в высокоэластическое и даже в вязкотекучее физические состояния. Подумайте только: резиноподобная или даже плавкая целлюлоза! Может быть, скоро и деревья смогут «переплавлять» в столы и стулья? Впрочем, придание жесткой древесине гибкости и даже пластичности можно добиться и другими способами. Во-первых это обработка растворами некоторых солей (см. вискоид, *Приложение к главе 4, Технический экскурс № 1*). Во-вторых, обработка жидким аммиаком, который способен разрушать (временно) водородные связи между макромолекулами целлюлозы.

состояния вещества в изотермических условиях⁷¹. Причина этих эффектов одна – обеднение (сужение) набора времен релаксации высокомолекулярного соединения, а механизм можно представить следующим образом. Рыхлый клубок гибкой макромолекулы, подвергаясь сдвиговому напряжению, начинает разворачиваться и ориентироваться вдоль потока. Степень развернутости клубка зависит от напряжения сдвига (а еще от вязкости среды, от степени полимеризации, от энергии активации свободного вращения и т. п.), достигая в пределе стержнеобразной формы макромолекулы (т. н. rodlike-полимер, см. 8.1). Но это означает, что чем сильнее (и быстрее) мы деформируем полимерную жидкость, тем меньше мы оставляем макромолекуле шансов проявить свою гибкость, тем больше становится эффективная величина сегмента и, следовательно, тем более жесткой становится полимерная цепь. Если макромолекула выдерживает такую нагрузку (а в большинстве случаев она ее выдерживает), то струя полимерной жидкости буквально на глазах твердеет и может оставаться в таком состоянии довольно длительное время. Механическое стеклование очень широко применяется при формировании волокон и пленок (см. 5.3.1), что особенно хорошо получается с полимерами уже достаточно жесткоцепными по своей природе: целлюлоза и ее производные, полиакрилонитрил, ароматические полиамиды. Между прочим, Гильому Шардоне очень повезло с объектом для изготовления искусственного шелка (см. 4.2.2), с более гибкоцепным полимером он мог и не добиться получения достаточно ориентированного и прочного волокна. Так, волокна из эластомеров сделать прочными не удастся, т. к. достичь состояния механического стеклования у гибкоцепных полимеров по понятным причинам очень трудно⁷².

Описанные процессы являются предметом весьма непростой науки под названием «реология полимеров». Однако для адекватной ориентации в прикладных вопросах, связанных с течением полимерных жидкостей, вполне достаточно вышеприведенных рассуждений.

5.5.1. Пластификация полимеров и полимерные студни

Явления, описанные в данном разделе, объединены общим признаком: высокая концентрация высокомолекулярного соединения в двухкомпонентной системе полимер–растворитель.

Читатель уже понял, что пластификация имеет исключительно большое значение при производстве и эксплуатации полимерных изделий, т. к. приво-

⁷¹ Что само по себе очень необычно. Представьте себе только, что при перемешивании ложечкой чай в стакане вдруг затвердевает...

⁷² Маленькая задача на проверку знаний: а какие условия нужны для того, чтобы все-таки сформовать хорошо ориентированные волокна из эластомера? Подсказка: принцип температурно-временной суперпозиции.

дит к снижению температур стеклования и хрупкости, увеличению гибкости и эластичности, а также к снижению прочности материала. Теперь нам надо понять, почему и как это происходит.

До сих пор можно услышать мнение о том, что эффект пластификации объясняется ослаблением взаимодействия макромолекул, «раздвинутых» маленькими молекулами низкомолекулярного вещества. Видимо, устойчивость этого взгляда объясняется его кажущейся логичностью, но при критическом подходе сразу выявляется его внутреннее противоречие. Молекулы пластификатора не являются нематериальными образованиями, вакуумом, поэтому макромолекулы с ними неизбежно взаимодействуют, причем это взаимодействие может быть как менее, так и более сильным, чем между самими макромолекулами. Более того, эффект введения в полимер как пластификатора, существенно меняющего внутреннюю энергию полимерного тела, так и пластификатора, слабо взаимодействующего с макромолекулами, в общем случае примерно одинаков. Причина эффекта пластификации заключается не столько в энергетических процессах, сколько в облегчении перемещения цепей полимера в присутствии подвижных молекул низкомолекулярного вещества, ведь макромолекулам и маленьким молекулам пластификатора гораздо проще двигаться относительно друг друга, «разойтись» в пространстве, чем только громоздким макромолекулам. Равно справедливо утверждение, что причина пластификации полимеров носит энтропийный характер. Почему? Да очень просто. Появление и увеличение объемной доли маленьких молекул резко увеличивает число возможных конформаций макромолекул. А это и есть рост числа возможных вариантов пространственного расположения элементов структуры вещества, это и есть рост энтропии. Поэтому влияние одного из двух основных видов пластификаторов прямо пропорционально его объемной доле в смеси с полимером⁷³.

Значит, есть и другой вид пластификаторов? Да, и эти вещества эффективны в смеси с полимерами, в составе которых есть две или больше различных по природе и сильно взаимодействующих между собой групп. В этом случае кардинальное влияние на свойства смеси полимер–пластификатор оказывает специфическое взаимодействие молекул последнего с этими группами, и действительно может произойти существенное ослабление связей между макромолекулами. Вот тогда степень снижения температур стеклования и хрупкости будет пропорциональна не объемной, а молярной доле пластификатора.

Пластификация по первому типу возможна, прежде всего, для неполярных или малополярных полимеризационных полимеров, по второму типу – для полимеров, содержащих полярные группы (см. Приложение к главе 5, *Технический экскурс № 12*).

Теперь несколько слов о студнях. Это очень своеобразная и немаловажная в практическом отношении разновидность двухкомпонентных систем поли-

⁷³ В полимерах, состоящих из однотипных групп, все активные пластификаторы оказывают примерно одинаковое влияние, т. е. в равной степени плавно снижают T_c и $T_{хр}$ до тех пор, пока эти показатели не приблизятся вплотную к аналогичным показателям самого пластификатора.

мер–растворитель. Наиболее, пожалуй, знакомый нам студень – это русское мясное блюдо, часто называемое «холодцом». На этом примере легче всего осознать основные свойства этой оригинальной формы существования высокомолекулярных соединений. Итак, что мы знаем про «холодец»? Что он содержит очень много жидкости (бульона), но не течет, пока не будет нагрет достаточно сильно. Плавление студня – процесс обратимый, т. е. его снова можно отвердить при охлаждении. Домашние хозяйки, может быть, добавят, что для застывания этого блюда необходима не только достаточно низкая температура, но и время, поэтому «холодец» всегда варят накануне праздника, а для ускорения застывания в него можно добавить желатин⁷⁴. Наблюдательный читатель, возможно, добавит к этому, что расплавленный холодец повторно застывает гораздо быстрее, чем в первый раз.

Перейдем теперь от описания свойств деликатеса к объяснению причин этих явлений. Молекулярная структура студня отличается от структуры раствора полимера тем, что в первой присутствуют в большем или меньшем количестве достаточно прочные связи между макромолекулами. Это могут быть межмолекулярные связи, тогда студень (подобно холодцу) обратимо плавок, а могут быть и прочные химические связи, тогда студень не может быть расплавлен в принципе, как невозможно расплавить набухшую резину.

Еще проще: студень – это сетка из химических или межмолекулярных связей, удерживающая значительное количество растворителя. Вот наличие этой сетки и ее поведение в различных условиях и вызывает комплекс очень интересных свойств, в полной мере соответствующих обобщающему термину «полимерная специфика». Вот эти свойства:

- 1) нетекучесть и вообще неспособность к пластической деформации;
- 2) проявление комплекса релаксационных явлений;
- 3) нерастворимость;
- 4) определенная жесткость, упругость и механическая прочность, а иногда и высокоэластичность;
- 5) подавление конвекционных процессов в объеме студня;
- 6) постоянный во времени, т. е. не релаксирующий, как в обычных высокомолекулярных телах, модуль сдвига;
- 7) способность к иммобилизации очень значительных (до 99 % и даже более) количеств растворителя;
- 8) синерезис (см. Полимерный словарь).

Мы видим, что, хотя студни содержат огромное количество жидкости, но в ряде отношений они ведут себя подобно твердым телам. В то же время в процессах, в которых определяющую роль играют не макромолекулы, а менее крупные структурные элементы, студни ведут себя совершенно так же, как обычные жидкости. Это относится, например, к диффузии, скорость которой

⁷⁴ Для застывания «холодца» без желатина необходимо добиться набухания коллагена (от греч. kolla – клей и genes – рождающий), а для этого надо длительное время варить мясо с «мозговыми» костями; иногда применяют и другие пищевые белковые добавки. Сам желатин представляет собой гидролизованый и очищенный коллаген.

в студнях гораздо ближе к скорости подобных процессов в жидкостях, чем в твердых телах (см. Приложение к главе 5, Технический экскурс № 13).

5.5.2. Смеси полимеров

Смеси высокомолекулярных соединений всегда вызывали интерес с точки зрения особых возможностей модификации свойств полимерных материалов. Дело в том, что низкомолекулярные добавки иногда не выполняют в полной мере своей задачи. Например, пластификаторы, обладая некоторой летучестью, не всегда обеспечивают долговременную гибкость изделий из полимерного материала, а некоторые компоненты из-за термодинамической несовместимости выпотевают на их поверхности или образуют микрофазы в объеме (микроасслоение). Полимерные добавки в силу нелетучести, огромной вязкости и очень медленной диффузии лишены этих недостатков.

Есть, однако, и большая общая проблема смесей полимеров – это очень плохая совместимость компонентов. Причина вполне очевидная: ничтожное увеличение энтропии при смешивании. Почему? Это легко понять из сравнения со смешиванием высоко- и низкомолекулярных веществ (см. 5.5.1). В этом случае молекулы низкомолекулярной добавки создают для сегментов макромолекул дополнительную возможность перемещения и реализации множества новых конформаций, которых не было без низкомолекулярного компонента. Это и приводит к резкому росту энтропии, который, согласно выражению для свободной энергии $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (где ΔF – изменение свободной энергии системы, ΔU – изменение внутренней энергии системы, ΔS – изменение энтропии, T – абсолютная температура), способствует тому, что гомогенное смешивание становится термодинамически незапрещенным. При смешивании высокомолекулярных полимеров никаких дополнительных конформаций не возникает, и величина энтропийного члена выражения незначительна. Что касается энергетического члена, то он, за исключением редких случаев интенсивного межмолекулярного взаимодействия, имеет положительное значение, т. е. действует против самопроизвольного протекания процесса смешения. По этим причинам полимеры, как правило, не образуют гомогенных смесей, и в этой связи хотелось бы отметить два важных обстоятельства.

Во-первых, композиции, состоящие из двух термодинамически несовместимых полимеров, все-таки применяются на практике. Это возможно из-за исключительно низкой скорости расслоения таких смесей, а это значит, что изделие может сохранять свои свойства в течение времени, превышающего время его эксплуатации. Типичный пример – один из видов АБС-пластика (см. 6.4), в котором присутствует микрофаза эластомера.

Во-вторых, здесь, как и во всех других случаях, мы сталкиваемся с «полимерной спецификой», заключающейся в расщеплении свойств макромолекул и их сегментов. Если макромолекулы термодинамически несовместимы, то

это никак не относится к коротким их участкам. Смещение кинетически независимых сегментов сопровождается значительным ростом энтропии и, соответственно, уменьшением свободной энергии системы, но этот эффект имеет место только в зоне взаимодействия сегментов, т. е. в тонком контактном слое между двумя разнородными полимерами. Получается, что макроскопически полимеры несовместимы со всеми нежелательными последствиями этого факта, а микроскопически и поверхностно они смешиваются. Это оригинальное явление даже получило специальное название «сегментальное растворение» и играет, видимо, большую роль в процессах склеивания.

5.6. Кристаллы и надмолекулярные образования в полимерах

Изучение межмолекулярного взаимодействия в полимерах имеет довольно давнюю историю. Этот вопрос далеко не сразу попал в центр внимания исследователей, основные усилия которых первоначально направлялись на такие действительно важные в практическом отношении вопросы, как изучение кристаллического строения и ориентированного состояния высокомолекулярных соединений. Само строение очень больших и длинных молекул полимеров, казалось бы, делало невозможным их регулярную укладку, хотя бы потому, что макромолекулы имеют различные размеры, а иногда и форму. Экспериментальные доказательства частично-кристаллического строения полимеров объяснялись существованием отдельных кристаллических участков, а возможность существования других, кроме кристаллов, форм упорядоченности долгое время не рассматривалась вообще. Взгляды на надмолекулярную структуру высокомолекулярных тел стали меняться только в конце 50-х гг. XX в., и очень много в этой области было сделано замечательным ученым, нашим соотечественником — В.А. Каргиным, стоявшим у истоков крупного научного направления — изучения надмолекулярных структур высокомолекулярных тел.

Ситуация стала меняться после получения единичных кристаллов некоторых полимеров, обладающих правильной геометрической формой. Перед лицом очевидности исследователи «вспомнили» о гибкоцепном строении полимеров и пришли к выводу о принципиальной возможности участия в образовании кристаллов не всей макромолекулы, а ее участков, т. е. кинетически независимых сегментов. Отсюда был уже один шаг до предположения о существовании других форм упорядоченности, тем



Валентин Алексеевич Каргин (1907–1969), советский химик и физикохимик, академик, создатель теории надмолекулярной структуры полимеров

более что к тому времени стало ясно, что такой сложный процесс, как кристаллизация полимеров, может происходить только при условии некоторой структурной «подготовки».

Гипотеза о «войлокоподобном» строении высокомолекулярных соединений заставляла предположить, что эти вещества имеют очень рыхлую структуру. Тогда полимеры должны иметь низкую плотность. Однако хорошо известно, что плотность полимеров мало отличается от плотности конденсированных низкомолекулярных тел и это еще один очень серьезный аргумент в пользу упорядоченного взаимного расположения макромолекул.

Затем существование надмолекулярных структур в аморфных полимерах было доказано экспериментально при очень быстром (летучий растворитель, вакуум) испарении разбавленного раствора полимера. Полученное в результате вещество состояло не из отдельных макромолекул, а представляло собой порошок, мельчайшими частицами которого были ассоциаты продольно расположенных макромолекул, которые хорошо были видны с помощью обычного оптического микроскопа (рис. 5.6). Размер этих ассоциатов, получивших название «пачек», существенно превышает единичные макромолекулы как в длину, так и в поперечном измерении. Очевидно, что за время испарения такая ассоциация, связанная с перемещением громоздких макромолекул, произойти никак не могла. Следовательно, «пачки» существовали в растворе изначально, и этому не смогла воспрепятствовать даже низкая концентрация последнего.

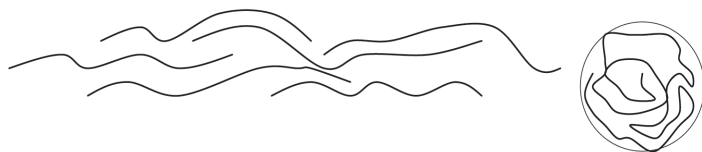


Рис. 5.6. Схематическое изображение структуры «пачки» макромолекул и мономолекулярной глобулы

Еще одно доказательство существования в полимерах надмолекулярных структур — глобулярное строение некоторых высокомолекулярных тел (см. Полимерный словарь и Приложение к главе 5, Технические экскурсы № 2 и № 13). На основе глобул могут образовываться более сложные гроздеобразные структуры, но это более типично для монодисперсных⁷⁵ природных полимеров. Глобулы имеют еще и то преимущество, что их достаточно легко изучать, поскольку они имеют размер коллоидных частиц⁷⁶.

⁷⁵ Монодисперсными называют полимеры, состоящие из одинаковых по молекулярной массе макромолекул.

⁷⁶ Хотя глобулы сыграли немалую роль в изучении надмолекулярных структур в высокомолекулярных телах, но с практической точки зрения глобулярное строение полимера негативно отражается на его механических свойствах, т. к. нивелирует гибкость и большую длину макромолекул. Глобулярный полимер хрупок и непрочен. Единственное, пожалуй, направление, в котором глобулярная структура несет позитив, это транспортировка полимерных растворов. Такие растворы имеют очень низкую вязкость.

Таким образом, простейшими надмолекулярными образованиями, лежащими в основе более сложных образований, являются «пачки» или глобулы. Судьба же более сложных надмолекулярных структур зависит от физического состояния полимера. Глобулы стеклообразного полимера, как правило, не изменяются вплоть до полного удаления растворителя. В то же время пачки стеклообразных полимеров способны укладываться в более крупные образования, вплоть до образования древоподобных «дендритных» структур. В высокоэластическом состоянии подвижность сегментов макромолекул настолько велика, что возможно слияние многих глобул или многих пачек. Эти процессы, по сути, идентичны объединению мелких капель жидкости. Именно так образуются полимолекулярные глобулы и т. н. «полосатые структуры» каучуков.

Нельзя не упомянуть о кристаллизации полимеров, поскольку ее значение в технике очень велико, достаточно упомянуть такие известные кристаллические материалы, как полиэтилен и изотактический полипропилен. Основным механизмом образования кристаллов макромолекулами является более или менее регулярное укладывание пачек в складчатые структуры – т. н. «ленты», обладающие минимальной свободной поверхностью и свободной энергией. Естественное стремление любой системы к минимизации последней величины и является, собственно, движущей силой образования всех надмолекулярных структур полимеров. Для дальнейшего снижения энергии ленты своими торцами объединяются в «пластины» (они же «ламели»). Эти простейшие кристаллы образуют все более крупные кристаллические структуры полимеров (рис. 5.7). Структура частично кристаллического полимера представлена на рис. 5.8.

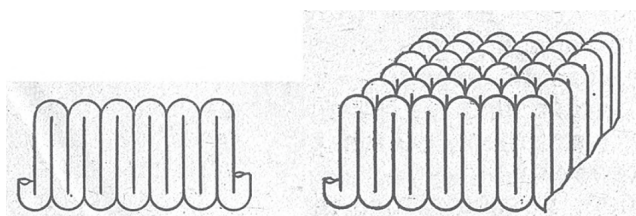


Рис. 5.7. Схематическое изображение «ленты» и «ламели» – простейших кристаллических образований полимеров (из кн. В.А. Каргина и Г.Л. Слонимского «Краткие очерки по физической химии полимеров». М., 1967)

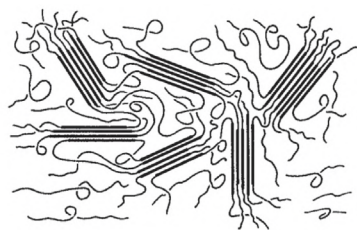


Рис. 5.8. Схематическое изображение структуры частично кристаллического полимера

ПРИЛОЖЕНИЕ К ГЛАВЕ 5

Математический экскурс № 1

1. Экспоненциальная функция (экспонента) – это один из видов функции показательной, а более точно, функции общего вида $y = b^x$ при $b = e$. Экспонента очень часто встречается в зависимостях, описывающих природные процессы, и происходит это тогда, когда скорость изменения функции зависит от величины самой функции. По этой причине для соответствующих закономерностей характерно «неожиданно» быстрое, можно сказать, бурное изменение того или иного свойства при достижении им некоторой величины. Отличным примером такого коварства показательной функции может служить известная древнеиндийская легенда о мудреце Сети, изобретателе шахмат. Раджа, восхищенный новой игрой, обещал ученому любую награду, а тот скромно попросил столько зерен пшеницы, сколько получится при последовательном удвоении их количества на каждой из 64 клеток шахматной доски, начиная с одного зерна на первой клетке. Раджа очень удивился, когда измученные долгими расчетами придворные сообщили ему, что урожаяев всей страны за много сотен лет не хватит для удовлетворения просьбы мудреца (это примерно тысяча миллиардов тонн пшеницы!). Вот что значит необдуманно «дать свободу» показательной функции!

2. Если перед экспонентой поставить знак минус, как в уравнении уменьшения деформации по закону релаксации (см. 5.1), то величина ее, наоборот, сначала будет очень быстро уменьшаться, а затем очень долго «дотягивать» маленькое остаточное удлинение. Именно это мы и наблюдали при восстановлении длины резиновой полоски (см. там же). Именно отсюда и весь комплекс необычных свойств полимеров.

3. Кстати, а почему в качестве показателя функции выбрано именно число e , разве другое, более простое число не подойдет для подобных расчетов? Действительно, любое число подойдет, просто производная показательной функции с числом e , как известно, равна самой функции. Эта уникальная особенность кардинальным образом упрощает все расчеты, связанные с релаксационными процессами, а кто же захочет усложнять себе жизнь?

Технический экскурс № 2

1. Читатель, конечно, знает, что естественной (т. е. имеющей минимальную энергию) формой жидкости является сфера, и связано это с действием сил по-

верхностного натяжения. Обычно сферическая форма жидкости искажена действием силы тяжести или других факторов, но ее можно наблюдать в условиях изменения соотношения между силами тяжести и поверхностного натяжения в пользу последней. Это происходит в очень маленьких (и очень легких) каплях жидкостей, обладающих высокой поверхностной энергией, особенно если они находятся на несмачиваемой поверхности (роса на травинке, ртуть на стекле), а также в невесомости, например, при свободном полете в космосе или в процессе падения капли.

2. Иллюстрацией деформируемости стекол может служить обычное оконное стекло: там, где ему случилось остаться неразбитым в течение нескольких десятков лет, можно наблюдать искажение света из-за неравномерных натеков, особенно в нижней его части. Это означает, что стекло очень медленно, но все-таки течет под действием собственного веса. Та же закономерность гораздо ярче проявляется на примере битума. Битум достаточно хрупок и может расколоться от удара молотком подобно стеклу, но он же способен при теплой погоде за несколько дней самопроизвольно растечься в плоскую лепешку.

3. Кстати, многие вещества, которые мы привыкли встречать в стеклообразной форме, могут быть закристаллизованы. Давно уже нашли применение ситаллы – материалы, представляющие собой композит (см. Полимерный словарь), состоящий из множества силикатных кристаллов в силикатной же, но стеклообразной матрице. Общий метод получения ситаллов – медленная кристаллизация расплава стеклообразующего вещества в присутствии затравок (нуклеаторов), природа и количество которых во многом определяют конечные свойства материала. Ситаллы демонстрируют удивительное разнообразие свойств, среди которых: нулевой и даже отрицательный коэффициент термического расширения, прозрачность и, наоборот, непрозрачность, отсутствие пористости, абразивостойкость, очень низкая газопроницаемость и нулевое водопоглощение, низкая электро- и теплопроводность.

4. Что касается обратного случая – застекловывания кристаллических тел, то интересным примером могут служить стеклообразные металлы, которые получают сверхбыстрым охлаждением расплавов (до 10^5 – 10^6 кельвинов в секунду). Металлические стекла проводят электроток, прочны, тверды, но гораздо менее хрупки, чем кристаллическая форма материала.

5. Если говорить о веществах, наиболее склонных к стеклованию, то это, конечно, являющиеся предметом данной книги высокомолекулярные соединения. Полимеры, состоящие из громоздких, ассиметричных макромолекул, вообще гораздо легче застекловать, чем закристаллизовать⁷⁷. Из этого общего правила есть, однако, три основных исключения:

а) полимеры со строго стереорегулярным строением, например описанные в гл. 6 полиэтилен и изотактический полипропилен;

⁷⁷ Многие высокомолекулярные вещества все же образуют кристаллы, и происходит этот процесс гораздо глубже и быстрее, чем можно было бы ожидать, исходя из свойств макромолекул, т. к. еще до начала кристаллизации в растворе или в расплаве полимера существуют надмолекулярные структуры, являющиеся как бы подготовительным этапом к кристаллообразованию (см. 5.6).

б) полимеры с глобулярной структурой. Глобулы – это макромолекулы, которые свернулись в плотный клубок. Происходит это в условиях, когда внутримолекулярное взаимодействие в полимере превышает взаимодействие межмолекулярное, например в плохом растворителе. К образованию глобул склонны многие природные и синтетические полимеры, например белки и эпоксидные смолы. Несмотря на разницу в размерах макромолекул, глобулярные полимеры легко образуют кристаллические тела⁷⁸;

в) полимеры с высокой степенью анизотропии. Волокна, пленки и даже сильно растянутые каучуки демонстрируют высокую степень кристаллизации, что связано с ориентацией макромолекул (о механизме кристаллизации полимеров см. 5.6).

Технический экскурс № 3

Не следует преувеличивать возможности деформации рыхлой структуры жесткоцепных полимеров, в лучшем случае она достаточна для обеспечения некоторой гибкости, неломкости изделия. Сухая древесина все же хрупка, но этот же материал, содержащий некоторое количество влаги, гибок. Для реального применения подобных полимеров нашим предшественникам (см. гл. 4) пришлось изобретать (сначала чисто интуитивно) пластификацию. Именно за счет введения камфоры или касторового масла первые искусственные пластики паркезин и целлулоид удалось сделать гибкими и устойчивыми к удару (см. 4.2.1).

У читателя может возникнуть законный вопрос: как же так, уже неоднократно утверждалось, что макромолекулы целлюлозы и полиакрилонитрила – исключительно жесткоцепные, почему же волокна из этих полимеров гибкие? Отвечаем. Гибкость хлопкового, полиакрилонитрильного и даже керамических волокон связана с их геометрической формой. Ведь чем меньше диаметр волокна, тем меньше напряжение, возникающее на его периферии при изгибе. Канат из множества тонких стеклянных волокон можно свернуть в бухту и даже завязать узлом, а стеклянный стержень того же диаметра не допускает даже минимального изгиба.

Технический экскурс № 4

1. Рискую запутать неискушенного читателя, все же углубимся немного в дебри причин «полимерной специфики». Гибкие макромолекулы фактически ведут себя так, как если бы они образовывали свою собственную, «внутримакромо-

⁷⁸ Вполне предсказуемо, что вязкость растворов глобулярных полимеров очень низка, что используется в природе, например, для транспортировки по сосудам биологически активных полимеров. Возможно, именно поэтому латекс гевеи и представляет собой коллоидный раствор глобул натурального каучука. В глобулярной форме невозможно проявление высокоэластичности, потому что не реализуется гибкость макромолекул. Глобулы каучука «разворачиваются» при термообработке латекса.

лекулярную» фазу. Ведь сегменты вполне способны в определенных условиях упорядочиваться в надмолекулярных структурах (см. 5.6), а затем снова терять этот порядок, что с термодинамической точки зрения в общем-то не отличается от превращения жидкости в кристаллы и плавление последних. Получается, что макромолекула является макротелом по отношению к собственным сегментам, оставаясь структурным элементом по отношению к другим макромолекулам⁷⁹. В этой двойственности, «расщепленности» и заключается глубинная причина своеобразия и необычности поведения полимеров, той самой «полимерной специфики».

2. Относительная свобода участков цепей в полимерных стеклах по сравнению со стеклами низкомолекулярными может рассматриваться как более высокая степень структурной близости первых к жидкому состоянию. Парадоксально, но в этом отношении жесткоцепные полимеры ближе к жидкости, чем гибкоцепные: ведь свободные участки у первых крупнее.

3. Из предыдущего пункта следует важный в практическом отношении вывод. Газо- и вообще диффузионная проницаемость стекол располагается в следующем порядке: низкомолекулярные стекла < стекла гибкоцепных полимеров < стекла жесткоцепных полимеров.

Технический экскурс № 5

1. В домашних условиях вынужденную высокоэластичность легче всего наблюдать, растягивая полоску тонкой полиэтиленовой пленки. Хотя на самом деле здесь мы имеем дело не с застеклованным, а с частично-кристаллическим полимером, и образование «шейки» связано с перекристаллизацией макромолекул в направлении растяжения, но визуально все вышеописанные макроэффекты совершенно идентичны.

2. Существует общее правило: полимер в нагруженном состоянии нельзя использовать при температуре менее чем на 10 °C ниже температуры стеклования. Правило это чисто эмпирическое, но оправдывается в большинстве случаев: слишком велик риск развития вынужденной высокоэластичности.

3. Предыдущий пункт может вызвать у вдумчивого читателя вопрос: а как изменится поведение стеклообразного полимера, если его образец растягивать при

⁷⁹ Представьте себе низкомолекулярное вещество, размер молекул которого равен длине сегмента гибкоцепного полимера. Такое вещество часто находится в жидком состоянии, и для того, чтобы отвердить его (т. е. закристаллизовать или застекловать), необходимо иммобилизовать каждую отдельную молекулу. Когда же множество таких молекул связано в единую цепь, то достаточно зафиксировать всего несколько сегментов, и тело уже будет представляться твердым, т. е. сопротивляться изменению своей формы под действием нагрузки. При этом с физико-химической точки зрения это полимерное тело сохраняет многие признаки жидкости: коэффициент диффузии, удельный объем и т. п. Здесь мы опять сталкиваемся с «расщеплением» свойств как основой двойственности поведения высокомолекулярных соединений. Полимерное тело твердое, если рассматривать как структурную единицу макромолекулу, и жидкое, если в этом качестве брать сегмент.

все более и более низких температурах? Используем уже знакомое нам образное понятие «плотность межмолекулярных связей» (см. 5.3) между макромолекулами полимера. По мере снижения температуры этот показатель будет расти, значит, будут расти и модуль упругости, и предел вынужденной высокоэластичности (а предельная относительная деформация материала⁸⁰, наоборот, падать). Наконец, при некоторой температуре $T_{хр}$ (температуре хрупкости), характерной для каждого полимера, плотность этих связей станет настолько высокой, что их суммарная прочность сравняется с пределом прочности самого материала, и образец подвергнется хрупкому (т. е. без удлинения) разрушению.

4. Как мы уже знаем, чем больше гибкость макромолекулы, тем большая потребуется «плотность межмолекулярных связей», чтобы застекловать полимер. Значит, застеклованные гибкоцепные полимеры имеют более плотную молекулярную упаковку и меньшую деформируемость, чем полимеры жесткоцепные. Именно поэтому каучук при достаточном охлаждении может резко охрупчиваться, вспомните проблемы растрескивания на морозе шин из метил-каучука и каучука СКБ (см. 4.3.2). А вот заморозка изделий из жесткоцепной целлюлозы или ее эфиров, а также волокон искусственного меха (полиакрилонитрила), не исключает сохранения определенной устойчивости полимерных изделий к изгибам и ударам. Поэтому деревья растрескиваются только при очень сильном морозе, а этроловая (на основе эфиров целлюлозы) оправа очков сохраняет гибкость и в этих условиях.

5. Само «расщепление» температуры потери деформируемости на температуру стеклования и хрупкости является признаком полимерной природы вещества. У низкомолекулярных стекол T_c и $T_{хр}$ либо очень близки, либо вообще неразличимы.

6. Наблюдательный читатель мог заметить, что скорость деформации, с одной стороны, и изменение температуры, с другой, способны, до определенной степени, компенсировать друг друга в релаксационном поведении полимерных тел. Зависимость эта получила название «принцип температурно-временной суперпозиции», и ее обязательно надо учитывать при подборе материала для того или иного характера эксплуатации. Ведь чем выше скорость деформации образца полимера, тем меньше величина наблюдаемой деформации, как предельной (т.е. в момент, предшествующий разрушению), так и при любом меньшем напряжении. Это значит, что T_c зависит от скорости деформации, и при быстром приложении нагрузки образец может хрупко разрушиться при более высокой температуре, чем при обычных низкоскоростных испытаниях.

7. Одним из проявлений принципа температурно-временной суперпозиции является феномен т. н. «механического стеклования» полимеров (см. 5.3.1). При быстром и сильном растяжении раствора или расплава полимера, например при его экструдировании, макромолекулы распрямляются, а это эквивалентно увели-

⁸⁰ Относительная деформация – величина равная отношению деформации образца (обычно при растяжении) к первоначальной его длине. Предельная относительная деформация – относительная деформация в момент, непосредственно предшествующий разрушению образца. Предел вынужденной высокоэластичности – напряжение, при котором скорость деформации образца становится равной скорости вынужденной высокоэластической деформации (точка в на рис. 5.3).

чению размера сегмента. Часть межмолекулярных связей, которая до этого была «задействована» на связи внутри клубка макромолекулы, стала доступна для взаимодействия между разными макромолекулами. Такое полимерное тело ведет себя уже не как жидкость, а подобно стеклообразному полимеру, т. е. проявляет достаточную жесткость или даже хрупкость. То же происходит при росте частоты механического воздействия на полимер: температура его стеклования растет. Этот рост достигает примерно 30–40 °С при частоте 1 кГц для гибкоцепных полимеров.

8. Приведенные рассуждения могут показаться довольно далекими от повседневной жизни, но это не так. Приведем в качестве примера самый что ни на есть обыденный случай – глажение хлопковых тканей. Любая хозяйка знает, что перед глаженьем белье не должно быть пересушено, и даже специально увлажняет его. На вопрос «зачем?» хозяйка ответит просто: «А иначе оно не прогладится!». Это верно, но вопрос все же остается: да почему же оно не прогладится-то? А дело в том, что макромолекулы целлюлозы (именно из нее состоят хлопковые и льняные ткани) имеют очень высокую жесткость – температура стеклования этого материала составляет 240 °С. Если бы не гигроскопичность целлюлозного волокна, то ни о каком глажении тканей не могло бы быть и речи: не поддались бы они деформации без разрушения. Но целлюлоза очень гигроскопична, а адсорбированная волокнами влага пластифицирует полимер и резко снижает температуру его стеклования. В этих условиях становится возможной вынужденная высокоэластичность, конечно, при условии подогрева и приложения механической нагрузки. Вот для этого и служит горячий и тяжелый утюг в руках хозяйки.

9. Из предыдущего пункта следует, что отглаженная одежда состоит из волокон, частично растянутых в режиме вынужденной высокоэластичности. Это означает, что при увлажнении макромолекулы снова получают некоторую подвижность, и волокна восстановят свою исходную форму. Следовательно, влажная одежда будет легко и даже самопроизвольно «мяться», что, собственно, и происходит с тканями на основе целлюлозы под действием пота, тумана, дождика. Отсюда еще один вывод: не мнутся ткани, в которых увлажнение неспособно заметно снизить энергетический барьер вращения звеньев макромолекул вокруг связей. К сожалению, это относится, прежде всего, к негигроскопичным и несмачивающимся волокнам, а значит, к некомфортным тканям (см. Приложение к главе 4, Технический экскурс № 10), например из полипропиленовых волокон.

10. Уже сложившиеся у читателя представления о структуре и свойствах высокомолекулярных стекол позволяют ему легко сделать следующие выводы.

Во-первых, охрупчить жесткоцепные полимеры трудно, т. к. очень большая величина сегментов макромолекул и, соответственно, очень низкая их подвижность затрудняют образование плотной упаковки при охлаждении. Получившееся таким образом рыхлое стекло способно к некоторой деформации вплоть до очень низких температур, т. к. взаимодействие между редкоупакованными цепями слабое.

Во-вторых, по тем же причинам у жесткоцепных полимеров всегда большой диапазон между T_c и T_{xp} и в то же время очень маленький или полностью отсутствует диапазон между T_c и T_g , если T_g вообще достижима до начала термического разложения полимера.

В-третьих, (исходя из той же логики) у гибкоцепных полимеров очень маленький диапазон между T_c и T_{xp} , а между T_c и T_t , наоборот, очень большой.

При температурах ниже T_{xp} уникальные физико-механические свойства высокомолекулярных соединений вырождаются, исчезают, поэтому актуален вопрос о снижении этого показателя. Общих подходов здесь два: а) пластификация (но при этом одновременно снижается и T_c , а это не всегда допустимо); б) введение в матрицу полимера эластомерного мелкодисперсного наполнителя. При этом T_c полимера-матрицы вообще не изменится, а T_{xp} резко снижается, т. к. энергия ударов эффективно рассеивается каучуком-наполнителем. Именно так «работают» ударопрочный полистирол и пластик АБС (см. 6.4).

11. Еще в 1835 г. немецкий физик Вильгельм Вебер (Wilhelm Weber) показал, что шелковая нить под нагрузкой проявляет не только быструю упругую деформацию, но и необратимую пластическую деформацию. Последнее явление имеет место только при длительном приложении нагрузки. Такой тип деформации наиболее характерен для полимеров (хотя есть масса примеров и в мире низкомолекулярных веществ) и получил название «крип» (см. Полимерный словарь) или вязкопластичность. Крип реализуется через проскальзывание макромолекул относительно друг друга и может протекать при температурах гораздо ниже T_c . Единственная защита от крипа – сшивка полимера, но это помогает только до того предельного напряжения, после которого начинается «химическое течение» (см. 5.5 и Полимерный словарь).

12. Одним из следствий относительно низкой «плотности межмолекулярных связей» в стеклообразных полимерах является большая рыхлость их структуры по сравнению со стеклами низкомолекулярными. В этом смысле можно сказать, что полимерные стекла ближе к жидкости, т. к. менее упорядочены. И наоборот, степень упорядоченности в полимерных жидкостях больше, чем в низкомолекулярных как в силу самого цепного строения (это уже некоторая упорядоченность), так и в силу большей величины межмолекулярных сил и, следовательно, большей склонности к организации надмолекулярных структур.

13. Еще несколько слов о «химическом течении» (см. 5.5, механодеструкция – Полимерный словарь). Химическое течение возможно только в том случае, если предел прочности полимера превышает напряжение, при котором оно начинается, и это явление лежит в основе усталости полимерных изделий⁸¹. Часто химическое течение нежелательно, т. к. снижает формоустойчивость деталей, но есть у этого процесса и полезные применения. Именно таким образом можно структурировать (сшить) полимеры, а также синтезировать привитые сополимеры или добиться образования прочной связи полимера с наполнителем. Химическое течение используется для пластикации каучука и при его

⁸¹ Усталость полимерных изделий вызывается постепенным накоплением дефектов структуры, появляющихся, в свою очередь, вследствие химических реакций свободных радикалов. Последние образуются в местах максимальной концентрации напряжений и разрыва отдельных связей в макромолекулах. На определенной стадии эксплуатации накопленные дефекты приводят к катастрофически быстрому разрушению образца. Такой механизм усталостного разрушения подтверждается тем фактом, что в не затронутых разрушениями областях механические свойства полимера практически не отличаются в исходном и конечном состояниях.

усилении сажей, частицы которой химически связываются с макромолекулами полимера.

14. Механодеструкция и химическое течение полимеров являются частным случаем гораздо более обширного круга явлений – т.н. механохимических процессов. Хотя мы привыкли, что взаимодействие веществ происходит в основном в жидких или газообразных средах, химические реакции возможны и в твердом состоянии, например при совместном перетирании порошков веществ. Этому способствует очень высокая концентрация реагентов (ведь отсутствует разбавление растворителем) а также то, что в дисперсном состоянии вещества часто адсорбируют атмосферную влагу.

15. Интересно, что при замораживании растворов полимеров (особенно водных растворов, т.к. объем воды увеличивается при затвердевании) часто также происходит механодеструкция макромолекул – т.н. криолиз. При размораживании таких растворов образовавшиеся макрорадикалы способны инициировать цепные радикальные процессы.

Технический экскурс № 6

1. Упоминаемую выше «расщепленность» свойств полимеров осознать довольно трудно. Каучуки внешне представляются как вполне твердые тела (свойство, связанное с макромолекулами как отдельными частицами), но во многих отношениях ведут себя как жидкости (свойство, связанное с сегментами). В то же время эти непривычные теоретические выкладки со всей очевидностью подтверждаются объективными физико-химическими данными. Так, из данных табл. 5.2 видно, что такие показатели свойств каучука и низкомолекулярной жидкости, как сжимаемость и коэффициент объемного расширения очень близки по величине, в то же время резко (почти на два порядка!) отличаются от тех же показателей свойств металла.

Таблица 5.2

Некоторые физико-химические свойства низкомолекулярной жидкости, металла и натурального каучука

Вещество	Коэффициент объемного расширения	Сжимаемость, см ² /дин
н-Гексан	$11 \cdot 10^{-4}$	$16 \cdot 10^{-11}$
Натуральный каучук	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-11}$
Железо	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-13}$

2. Немалое удивление зевак вызвало в свое время одно из изобретений специалистов фирмы General Electric. При поисках заменителя натурального каучука было получено вещество, которое, хотя и не соответствовало поставленным целям, но зато сыграло роль новой игрушки, которыми мир военного и послевоенного времени был небогат. Имеется в виду «прыгающая замазка», или «silly

putty»⁸². Полимер действительно внешне напоминает оконную замазку: из него можно сформовать (слепить в руках) любую фигуру. В то же время за 30–60 мин тот же образец под действием собственного веса растекается в плоскую лепешку. В этом не было бы ничего необычного (вспомните битум), но шарик из «прыгающей замазки» способен упруго отскакивать от стены и выскальзывать из-под молотка при ударе. Такие свойства характерны для эластомеров и на поведение замазки совсем не похожи. Вообще-то, сочетание у некоторых полимеров пластической и высокоэластической деформаций (вязкоупругость) давно известно, но другие каучуки, обладающие достаточно высокой пластичностью, прыгучесть при кратковременной нагрузке проявлять не способны по той причине, что просто прилипают к поверхности. Прыгающая замазка отличается, собственно, не столько специфическим набором времен релаксации, а тем, что в силу химической структуры полимер (это полидиметилсилоксан) имеет очень низкую поверхностную энергию и поэтому не проявляет липкости⁸³.

3. Кстати, липкость и адгезия (см. Полимерный словарь) – далеко не одно и то же. Липкость – это первичная адгезия, возникающая в момент контакта веществ. Липкость проявляется у еще жидкого клея и может переходить в долговременную адгезию при процессах, усиливающих этот контакт (удаление растворителя, химические превращения клея, внедрение в рельеф изделия за счет оказанного давления и т. п.). Клей часто бывает липким, но может вообще не обладать этим свойством, как, например, жидкое стекло (раствор силиката натрия). И наоборот, вещество очень липкое может образовывать не очень прочные клеевые соединения, например полиизобутилен.

4. Существует целый класс веществ, способных увеличивать липкость, это т.н. «текайферы» (они же «липкогены», см. Полимерный словарь). Действие этих веществ связано с улучшением смачивания склеиваемых поверхностей, что облегчает и углубляет дальнейшее взаимодействие клея с субстратом. Типичные липкогены: канифоль и ее производные, некоторые синтетические смолы. Липкость может быть обусловлена присутствием активных групп в макромолекулах полимерной составляющей клея. Типичные полимеры для клейких лент: полиизобутилен, простые виниловые эфиры, бутилкаучук, акриловые полимерные эфиры.

Технический экскурс № 7

Есть еще один вид вещества, для которого характерна положительная связь между температурой и модулем упругости, это... газы, сжимать которые при

⁸² Буквальный перевод с англ. – «глупая замазка», в названии содержится прозрачный намек на недостаточную осведомленность зрителей в области механических свойств эластомеров. Другое довольно образное название этой игрушки – «жвачка для рук».

⁸³ Интересно, что в 70-х гг. академиком К.А. Андриановым (1904–1975) был разработан специальный вид полидиметилсилоксанового каучука, содержащего в основной цепи атомы бора. На основе этого полимера были созданы термостойкие липкие ленты, которые применялись в приборостроении.

нагреве все труднее и труднее (закон Шарля). Более того, давление газа (около 0,1 МПа при н.у.), играющее формально роль аналога модуля упругости, численно близко к модулю упругости мягкой резины или каучука – 0,2 МПа. Это, конечно, не случайно, т. к. природа сопротивления деформации как каучука (растяжение), так и газа (сжатие) заключается в противодействии тепловому движению огромного числа молекул (сегментов гибких макромолекул). Чем выше температура, тем больше и эта энергия.

Технический экскурс № 8

1. Существовали и другие ранние теории высокоэластичности. Например, теория, предусматривающая двухфазность каучуков. Необычные свойства эластомеров объяснялись тем, что они представляют собой пространственную молекулярную сетку, погруженную в некую вязкую жидкость или в студень. При растяжении образца эта сетка упруго деформируется, а роль жидкой фазы заключается в более или менее сильном торможении этой деформации и обеспечении монолитности материала.

Бывает так, что исследователю помогают «подсказки» самой природы. Кошка сбивает колбу с остатками нитроцеллюлозы на стенках, и Бенедиктусу приходит идея небьющегося стекла триплекс (см. *Приложение к главе 4, Технический экскурс № 6*); кто-то плохо отмыл реактор, и К. Циглер открывает комплексные катализаторы полимеризации олефинов (см. 6.1.2); Х. Ф. Шенбейн роняет фартук в лужу кислоты и изобретает нитрующую смесь (см. 4.2) и т. п. Исходной точкой для развития данной теории высокоэластичности (см. предыдущий пункт) был действительный факт (подсказка) неполной растворимости натурального каучука. Небольшой осадок как раз и считали остатками той самой пространственной сетки. Таким образом, подсказка природы может привести к открытию, а может оказаться и «коварным обманом».

Технический экскурс № 9

1. Часто можно услышать мнение, что чем больше упорядоченность системы, тем меньше ее энтропия. Энтропия кристалла меньше энтропии стекла, энтропия жидкости меньше энтропии газа. Это, безусловно, соответствует действительности, но при такой трактовке несколько затуманивается сама природа энтропии. Как следует понимать порядок? Если, например, спички лежат не все в одну сторону, а каждая последующая «смотрит» на 25° правее, чем предыдущая, то это порядок или уже нет? И изменится ли величина энтропии такой системы? Ответ: да, это порядок, причем не меньший (но и не больший), чем в первом варианте расположения спичек, а значит, и энтропия системы не изменится. Порядком будет даже случай, когда каждая последующая спичка будет повернута, скажем, на 1,345° влево от предыдущей, и вообще любая строго определенная последова-

тельность, которая может быть реализована одним единственным способом. Если способов реализации данного расположения два, то это тоже порядок, только порядка в нем уже «в два раза» меньше. Это, так сказать, порядок меньшего уровня. Порядком придется признать даже полностью хаотическое расположение частей системы, но только это конкретное расположение, которое может быть достигнуто одним единственным способом и которое по каким-то причинам представляет интерес. Яркий пример – художественные произведения, например живопись абстрактная. Порядка в расположении мазков и их цветов, с неискушенной точки зрения, маловато, но реализованы они в одном единственном варианте, а ценители не променяют этот «порядок» ни на какой другой...

Вывод 1. Порядок (с точки зрения термодинамики) – состояние системы, компоненты которой расположены таким образом, который может быть реализован только одним, двумя и вообще ограниченным числом способов. Если способов реализации данного состояния очень мало, то из чисто вероятностных соображений следует, что эти положения будут реализовываться очень редко, а часто будут реализовываться более поливариантные состояния, и тем чаще, чем они «поливариантней»⁸⁴.

Вывод 2. Энтропия газа гораздо больше энтропии кристалла того же вещества не потому, что в кристалле «много порядка», а потому, что возможен (и, что важно, способен реализоваться) только один вариант расположения его структурных элементов. В газе вариантов расположения молекул невероятно большое количество, и все они реализуемы, т. к. молекулы подвижны.

Вывод 3. Любая система при возможности переходит из менее вероятного в более вероятное состояние и совершает такой переход самопроизвольно, а вот для реализации обратного процесса необходимо затратить энергию. Можно сказать, что за снижение энтропии системы надо «заплатить», и действует в данном случае только «энергетическая валюта».

Вывод 4. Самопроизвольность любого процесса определяет алгебраическая сумма энергетического и энтропийного факторов, что отражено в известном уравнении $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$. Процесс самопроизволен, когда $\Delta F < 0$, а это происходит тогда, когда или одновременно выделяется тепло и растет энтропия, или когда алгебраическая сумма двух членов этого уравнения меньше нуля. Легко увидеть, что если тепло поглощается ($\Delta U > 0$), процесс все же можно «вытянуть» на самопроизвольное протекание при соответствующем росте энтропии, т. е. при том условии, что произведение $T\Delta S$ гораздо больше нуля. При этом чем выше температура, тем более вероятен успех⁸⁵. И наоборот, при падении энтропии из-за «наведения» порядка ($\Delta S < 0$) за самопроизвольность процесса придется заплатить энергетическую цену в виде соответствующего уменьшения внутренней энергии. Произведение $T\Delta S$ иногда даже так и называют «связанная энергия».

Вывод 5. Поскольку закон возрастания энтропии в замкнутой системе имеет чисто вероятностную и, так сказать, неумолимую природу, то любая система,

⁸⁴ Это справедливо только при условии равновероятности всех расположений частей системы, а также их подвижности, например, вследствие теплового движения молекул или встряхивания стаканчика с игральными костями и т. п.

⁸⁵ Собственно, по этой причине, а еще с целью придания подвижности молекулам реагирующих веществ химии так любят подогревать реакционные смеси.

развиваясь самопроизвольно, может только однажды пройти через каждое из своих состояний. Прошрое, настоящее и будущее в замкнутой системе определяютс я уровнем энтропии, и события в такой системе не повторяются! Древнегреческий философ Гераклит (540?–480? до н.э.) был совершенно прав, утверждая, что «Нельзя дважды войти в одну реку». Интересно, откуда он это знал?

Вывод 6. Природа предпочитает не порядок, а хаос⁸⁶.

Вывод 7. Он же итоговый: вот, оказывается, почему в мире так мало порядка!

2. Понятие энтропии было введено в науку немецким ученым Р. Клаузиусом (Rudolf Julius Emanuel Clausius, 1822–1888). Сам термин происходит от греческого τροπή (превращение), а приставку «эн» ученый ввел для того, чтобы подчеркнуть тесную связь энтропии с энергией.

Технический экскурс № 10

1. Яркий пример зависимости вязкости полимерных систем от жесткости цепи полимеров дает эффект т. н. «полиэлектролитного набухания». Представьте себе, что макромолекула содержит в своем составе хорошо диссоциирующие группы, как, например, в соли полиакриловой кислоты. Этот процесс можно изобразить понятной для читателей, знакомых с школьным курсом химии, обратимой реакцией (рис. 5.9). Далеко не в первый раз мы сталкиваемся здесь с «полимерной спецификой». Одноименные заряды в полном соответствии с законом Кулона отталкиваются с силой, пропорциональной их произведению и обратно пропорциональной квадрату расстояния между ними. В растворах низкомолекулярных веществ это приводит к равномерному и максимально удаленному друг от друга расположению одноименно заряженных ионов по объему раствора. В растворах полимерных электролитов удалению зарядов друг от друга препятствует сама макромолекула, которая в этих условиях, естественно, стремится максимально распрямиться. Такому распрямлению соответствует увеличение жесткости цепи, макромолекула приближается по форме к жесткому стержню (помните rodlike-полимеры?). Макроскопически это проявляется в чрезвычайно сильном и эффектном росте (в несколько тысяч раз) вязкости раствора при добавлении в раствор полимера ничтожного количества щелочи.

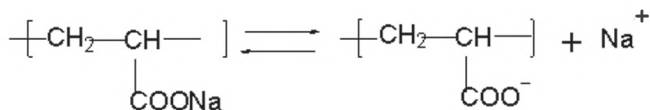


Рис. 5.9. Схема реакции диссоциации полимерной соли акриловой кислоты с образованием полимерного аниона и катионов металла

⁸⁶ В качестве характерного примера, подтверждающего этот факт, упомянем неистребимое «желание» текста сохранить в своем составе опечатки и тому подобные огрехи.

2. Эффект «полиэлектrolитного набухания» мог бы лечь в основу создания искусственных мышц и т. н. «химических машин», в которых химическая энергия преобразовывалась бы непосредственно в механическую работу. Для этого надо только соответствующим образом менять рН или ионную силу среды, в которой находятся пучки редкосшитых волокон полимера-электrolита. Иногда такие пучки или пленки называют рН-мускулами, т. к., меняя кислотность среды, с их помощью удается реально поднимать грузы.

Технический экскурс № 11

1. Пластификацию, проходящую по чисто первому или второму механизму, встретить трудно. Обычно в той или иной степени реализуются оба варианта.

2. Подбор пластификатора, пожалуй, не менее трудная задача, чем подбор полимера для специфического применения (см. 10.2). Необходимо учитывать такие факторы, как химическая стойкость, летучесть, влияние на диэлектрические и оптические свойства материала, цена и многие другие.

3. Интересно, что при введении в гибкоцепные полимеры возрастающего количества пластификатора происходит не только снижение T_c , T_{xp} и T_g , но и постепенно уменьшается температурный интервал высокоэластического состояния, вплоть до его полного вырождения в растворе полимера в пластификаторе. Все эти изменения вызваны одновременным увеличением подвижности как макромолекул, так и их сегментов. В жесткоцепном полимере резко снижается T_c , а T_g меняется мало, т. к. мало меняется подвижность макромолекулы как целого. Поэтому в этом случае увеличение доли пластификатора ведет к сильному снижению T_c и T_{xp} , а это значит, что температурный интервал высокоэластического состояния растет. Это обстоятельство позволяет применять материалы на основе целлюлозы и ее производных в самых разных температурных условиях.

4. Из предыдущего пункта, в частности, следует вывод, что концентрированные растворы полимеров могут обладать высокоэластическими свойствами, постепенно вырождающимися по мере снижения концентрации и молекулярной массы полимера.

5. Уже известный читателю принцип температурно-временной суперпозиции можно дополнить влиянием пластификатора (или растворителя), то есть, можно утверждать, что варьирования температуры, времени воздействия и количества пластификатора в полимерном теле способны, до определенных пределов, взаимокompенсировать друг друга. Так, если по условиям эксплуатации требуется значительная обратимая деформация (псевдоупругая), то добиться этого можно или повышением температуры, или увеличением времени приложения нагрузки, или введением (увеличением концентрации) пластификатора. Возможно также совместное действие всех или двух из этих факторов, но тогда интенсивность каждого из них можно снизить.

6. Встречаются случаи полной термодинамической несовместимости полимера и пластификатора, причем температуры стеклования и хрупкости материала все равно снижаются. Это т. н. структурная пластификация⁸⁷, при которой молекулы низкомолекулярного вещества располагаются на поверхности пачек или кристаллитов полимеров, увеличивая подвижность уже не отдельных макромолекул, а надмолекулярных образований.

7. Наряду с пластификацией известно явление «антипластификации»: увеличение модуля упругости и прочности (и уменьшение удлинения при разрыве) полимера при введении в него, например, хлорированного дифенила.

8. Возможно, у читателя возникнет вопрос: а какая принципиальная разница между пластификатором и растворителем. Граница, действительно, не всегда очевидна. Можно сказать, что от пластификаторов требуется нелетучесть и негигроскопичность, можно отметить, что структурные пластификаторы растворителями точно не являются. Но в то же время поведение многих пластификаторов неотлично от поведения растворителей, иначе говоря, последние могут играть роль первых и наоборот (см., например, 10.2).

Технический экскурс № 12

1. Студнеобразование широко распространено в природе, а что касается его практического применения, то, пожалуй, наиболее заметное из них – кулинария. Это уже упоминавшийся «холодец», а также мармелады, желе, каши, различные муссы и др. Кроме отдельных продуктов, способных к самостоятельному застыванию, в пищевые студни добавляют специальные студнеобразующие природные полимеры. Перечислим некоторые из них:

– желатин – представляет собой протеин, получаемый вываркой кожи, костей и сухожилий животных после щелочной или кислотной обработки. В наиболее чистом виде выделяется из плавательных пузырей некоторых осетровых рыб (рыбий клей). Желатин – протеин безвкусный, не имеющий запаха, легкоусвояемый, но неполноценный, т. е. не содержащий некоторых незаменимых аминокислот. Способен поглотить 5–10-кратное к своей массе количество воды, образуя при этом прозрачный эластичный и плавкий студень. Применяется для изготовления консервированного мяса, супов, конфет, заливных блюд, фотослоев, в медицине для капсулирования лекарств, а также в качестве эмульгатора.

– агар-агар – желатиноподобный продукт, полисахарид, выделяемый из морских водорослей. В холодной воде не растворяется, но может поглощать ее в количестве до 20 раз превышающем собственную массу. Больше всего применяется для изготовления биологических препаратов, а также косметических и медицинских

⁸⁷ Характерной особенностью структурной пластификации является очень резкое снижение T_c полимерного материала при введении очень небольшого количества пластификатора (доли процентов) при полной неэффективности дальнейших его добавок. Именно к такому типу пластификации относится введение в нитроцеллюлозу касторового масла (см. 4.2.3, материал паркезин). Структурные пластификаторы еще называют лубрикантами (от англ. to lubricate – смазывать, делать гладким, скользким).

форм, загустителя мороженого и (!) смазки при изготовлении проволоки волочением;

– пектины – группа водорастворимых высокомолекулярных полисахаридов, содержащихся во многих, особенно плодовых, растениях, в частности, в качестве вещества, соединяющего клетки и поддерживающего плотную структуру фруктов. Выделяется из цедры плодов цитрусовых и яблочных отжимок. В перезревших фруктах пектин уже распался на простые сахара, поэтому эти плоды становятся мягкими и сладкими. Пектин известен тем, что даже в небольших количествах в присутствии кислоты и сахара легко образует очень вязкие студнеподобные растворы. Применение пектина аналогично желатину и агар-агару.

2. Студни могут образовываться не только при концентрировании растворов полимеров, но и при набухании последних, в том числе в парах жидкости. При набухании полимеров развивается т. н. «давление набухания», которое может достигать значений, измеряемых тысячами атмосфер. Это явление использовалось с древности для разрушения прочных минеральных пород. В щель монолита вбивались деревянные колья, которые затем долго поливали водой. Набухающий полимерный материал раскалывал даже гранит. Именно давление набухания раскрывает прорастающие зерна растений, и именно это явление приводит к перекосам в деревянных конструкциях в отсыревших помещениях.

3. Большую роль студни играют в процессах образования клеевых соединений, которые обычно протекают через повышение концентрации растворов полимеров.

4. Внимательный читатель, возможно, понял, что глобулярная форма полимеров (см. 5.5) фактически является «внутримолекулярным» студнем. Поэтому, вследствие высокой диффузионной проницаемости, такие полимеры довольно легко могут вступать в химическое взаимодействие, сопровождающееся развитием глобул.

5. Уникальное сочетание стабильности формы и высокой диффузионной проницаемости студней сыграло важнейшую роль в возникновении жизни. Только в студнях могли реализоваться обмен веществ и сохранение целостности организма (при наличии полупроницаемой полимерной пленки-мембраны, конечно).

Полимерный экскурс № 13

Возможности варьирования структуры и свойств полимеров неисчерпаемы и иногда даже выходят за рамки воображения. Приведем в пример т.н. полиротаксаны, или супраполимеры. Макромолекулы этих веществ состоят из линейной полимерной цепи и «нанизанных» на нее тем или иным способом молекул низкомолекулярного вещества. При этом связи между цепью и этими молекулами не химические, а межмолекулярные или просто механические, напоминающие ловушку или капкан (рис. 5.10).

На первый взгляд, кажется, что такие экзотические полимеры могут представлять только академический или эстетический интерес, но это не так. Например, кольцообразная молекула может связывать сразу две или более полимерные цепи (рис. 5.11). Сшитые таким образом полимерные структуры достигают прочности, сравнимой с прочностью нанотрубок, и поэтому получили образное название «молекулярные канаты».

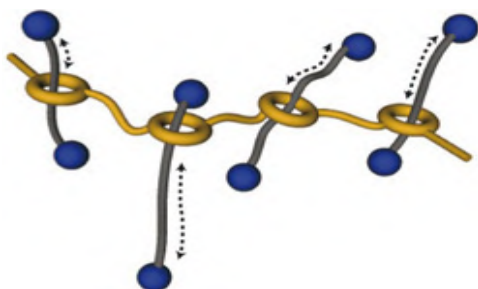


Рис. 5.10. Схематическое изображение макромолекулы одного из видов полиротаксана. Разделение макромолекулы-хозяина и молекулы-пленника предотвращают «стопперы» – концевые группы атомов, изображенные в виде шаров



Рис. 5.11. Схематическое изображение участка т.н. «молекулярного каната»

Есть еще более перспективные применения полиротаксанов. Представьте себе, что молекулы-пленники несут химически-, электро-, магнито- или светочувствительные группы; тогда под воздействием соответствующих факторов можно перемещать их в определенные места макромолекулы с соответствующим изменением свойств материала (растворимости, коэффициента преломления, светопоглощения, электрических и механических свойств и т.п.). Это открывает возможность создания информационных систем, обладающих невероятной, с современной точки зрения, плотностью и скоростью обработки данных, например т.н. «молекулярные переключатели», способные передавать тот или иной сигнал по типу «да-нет». Может быть, такие устройства станут основой компьютеров будущего?

Полиротаксаны открывают также путь к созданию «химических машин» преобразующих различные формы энергии друг в друга с очень высоким КПД. Эти полимеры можно использовать и как эффективные переносчики лекарств, причем выделение последних произойдет в нужное время и в нужном месте организма за счет неинвазивного воздействия извне.

Глава 6

СОВРЕМЕННЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. «БОЛЬШАЯ ЧЕТВЕРКА»

Сначала созидание, коммерция потом,
а иначе продавать будет нечего.

Айн Рэнд¹
(*Ayn Rand, 1905–1982*)

Мир полимеров только на неискушенный взгляд кажется однообразным. На самом деле он включает тысячи и даже десятки тысяч материалов, отличающихся не только высокомолекулярным компонентом, но и способом его синтеза, молекулярным строением, видом и количеством добавок, формой выпуска, а главное, свойствами. В то же время подавляющее количество этих материалов базируется на довольно ограниченном числе химических структур, среди которых т. н. «большая четверка» (см. ниже) и всего около трех-четырех десятков других полимеров и сополимеров. Для современного технически грамотного человека очень полезно, нет, просто необходимо ориентироваться в этом мире.

Читатель, вы уже много знаете об истории, теории и технологии высокомолекулярных соединений, пришло время более близко познакомиться с конкретными представителями полимеров и материалов на их основе. Авторы отводят для этого целых три главы (гл. 6, 7 и 8) и надеются, что этот материал окажется не только полезным, но и интересным. Итак...

Огромен, трудно вообразим масштаб интеллектуальных и технологических вложений, стоящих за современными полимерными технологиями. Каждый шаг вперед на пути совершенствования свойств полимерных материалов потребовал многих лет исследований. Пластификаторы и эластифи-

¹ Айн Рэнд – американская писательница российского происхождения, представитель философского течения объективизма, последовательный и непримиримый противник коллективизма. Проповедовала убеждения, что любой успех является продуктом личных усилий и способностей, что политика невмешательства государства в бизнес – лучший стимул для развития талантов. Искренне считала, что каждый индивидуум должен жить только для себя, ничем не жертвуя для других людей, никому не подчиняя свою волю; что эгоизм – это добродетель, а альтруизм – порок.

каторы снижают вязкость расплава, температуру размягчения и хрупкость материала, повышают его гибкость, эластичность, морозостойкость. Наполнители (особенно волокнистые), наоборот, повышают прочность и жесткость, температуру размягчения и термостойкость, плотность, снижают эластичность и себестоимость пластика. Соответствующие свойства придают материалу противостарители, антипирены, стабилизаторы, УФ-адсорберы, антиозонанты, красители и др. компоненты. Действие каждой добавки накладывается на действие других компонентов смеси, причем эти зависимости обычно нелинейны, и характер их изменений при варьировании состава смеси индивидуален в каждом случае. Другими словами, каждый полимерный материал – это гибкая система, сложным образом реагирующая изменением свойств на каждое вмешательство в ее состав и в условия эксплуатации. Единственная возможность количественно точно описать свойства таких композиций – это тщательное экспериментальное изучение каждой из этих зависимостей в соответствующих интервалах состава и условий, что и выливается в то множество таблиц и графиков, которые приведены в специальных справочниках и в которых так легко запутаться неподготовленному читателю (а иной раз и человеку, обремененному специальным высшим образованием).

Иносказательно можно утверждать, что каждый полимер обладает спецификой поведения, своим характером, который вряд ли возможно исчерпывающе описать или рассчитать, но можно и должно изучать, измерять и... чувствовать. Среди профессиональных химиков существует такое понятие – «чувство вещества».² Это означает, что долго работающий с данным химическим соединением специалист, при наличии общей эрудиции, определенных способностей и углубленности в данный предмет, приобретает некое чутье, подобие шестого чувства, позволяющее ему предугадывать, предсказывать поведение и свойства материала даже в еще не изученных границах. Наш рационально настроенный современник, возможно, будет склонен объяснять эту способность удачной экстраполяцией, основанной на накопленной базе данных. Пожалуйста, но еще никто, кажется, не отрицал реальность и такого явления как интуиция³.

² Понятие «чувство вещества» было характерно в большей степени для химиков XVIII–XIX и первых двух третей XX вв. Тогда вещество очень пристально рассматривали, шупали, нюхали, пробовали на вкус, пересыпали, переливали, растворяли, замораживали, плавил и т. д., чтобы выявить мельчайшие нюансы его поведения. Позднее, с развитием физико-химических методов исследования и появлением соответствующей аппаратуры, химик стал все больше полагаться на спектры, хроматограммы, микрофотографии и т. п. Прогресс нельзя и не надо останавливать, но что-то очень важное, близкое сердцу истинного исследователя уходит из химии вместе с «чувством вещества». Может быть, это просто ностальгия, но, с другой стороны, далеко не всегда под рукой есть эта чудо-аппаратура, так что и старые подходы не будут лишними.

³ Интуиция (лат. *intueri* пристально, внимательно смотреть) – чутье, проницательность, непосредственное постижение истины без логического обоснования, основанное на предшествующем опыте.

Так вот, в мире полимеров к интуиции и к ее профессиональной разновидности – «чувству вещества» до сих пор прибегают (вынуждены прибегать) особенно часто.

Знание свойств полимерных материалов нужно не только исследователям, но и инженерам, конструкторам и даже домашним мастерам. Вот только личный опыт, как известно, хотя и лучший, но слишком строгий учитель, поэтому далеко не каждый ученик самостоятельно достигает успеха на этом пути. Как же неспециалисту научиться технически грамотно использовать полимеры? Как разобраться в этом многообразии и сложности зависимостей, как не потеряться в полимерной «мозаике»?

Утверждаем, что на практике, в производственных, лабораторных или домашних условиях, многие вопросы, связанные с подбором и применением полимеров, можно решать и без специального образования. Для этого предлагается для начала внимательно прочитать гл. 6–7; это уже даст некоторый уровень знаний по каждому из рассмотренных полимеров, во многих случаях достаточный для решения проблем «первого уровня». Для получения ответов на более сложные вопросы, неизбежно возникающие при творческом подходе к работе, надо обращаться к химической справочной литературе. При этом не надо бояться множества разнообразных цифровых показателей, отражающих не всем понятные свойства материала: модуль упругости, теплостойкость по Мартенсу и Вика, морозостойкость, температуры стеклования, хрупкости, плавления и размягчения, показатель индекса расплава, ударная вязкость и т. п. Полное описание сущности и методов измерения этих показателей заняло бы много места и времени, а вот ясности прибавило бы мало: для этого необходимо специальное оборудование и опыт практической работы.

Мы предлагаем поступить иначе, а именно, пойти путем сравнения. Что это значит? Из личного опыта каждый из нас уже имеет некоторое представление об основных свойствах широко распространенных полимерных материалов: полиэтилена, полипропилена, политетрафторэтилена, полистирола, фенопластов, эпоксидных смол и т. д. (чем богаче и шире этот опыт, тем лучше). Выяснив из справочника цифровые значения нужных показателей свойств знакомых полимеров и сравнивая их с соответствующими значениями, характеризующими интересующий нас материал по принципу «больше-меньше, выше-ниже», мы уже получим массу практически полезной информации⁴.

⁴ Несмотря на широкое внедрение в научные исследования математических методов и количественных показателей, основой мышления химика остаются те же самые «больше-меньше, выше-ниже», т. е. качественный подход. Причин этого явления, наверное, много, в частности, исключительное разнообразие свойств химических веществ, трудности поиска достоверного количественного подхода в каждой из множества постоянно возникающих ситуаций и, не в последнюю очередь, нелады некоторых химиков с математикой... И небезосновательно мнение знаменитого канадского ученого Ганса Селье (Hans Selye, 1907–1982): «Ни знание предмета твоего исследования и мощь твоих инструментов, ни обширность твоих знаний и точность планов никогда не смогут заменить оригинальности твоей мысли и зоркости твоего взгляда».

Вот, например, лавсан (полиэтилентерефталат, см. 7.1.1) гораздо более прочен и теплостоек, чем полиэтилен и даже полипропилен (см. 6.1–6.2), хотя и уступает в последнем качестве фторопласту (см. 7.5). К тому же, лавсановая пленка прозрачна и прекрасно пропускает УФ-лучи. Значит, можно попробовать применить ее для временной замены разбитого оконного стекла или для изготовления парника. А вот в качестве прокладки при сваривании полиэтиленовой пленки (как удобно было бы!) этот материал не годится: температура плавления всего 260 °С, а температура стеклования аморфной фазы еще ниже. Пленка обязательно будет усаживаться и прилипать к горячей поверхности утюга.

Можно ли отмыть загрязнение с лавсановой ткани (это тот же полиэстер) бензином, ацетоном или дихлорэтаном? В любом справочнике найдем информацию, что при комнатной температуре этот полимер в органических растворителях не растворяется, зато при небольшом подогреве растворяется в хлорсодержащих органических веществах. Но мы знаем, что даже нерастворимые полимеры способны до некоторой степени набухать, тем более это возможно в веществе, растворяющем полимер при нагреве. Значит, не стоит рисковать и пробовать дихлорэтан, а ацетон и бензин, пожалуй, можно.

Поликарбонат («Дифлон», «Лексан») – прозрачный материал, обладающий гораздо большей ударной вязкостью (т. е. устойчивостью к ударным нагрузкам), чем полистирол или оргстекло. Вот и смастерим из листа этого полимера щит для игры ребенка в «рыцарей» или закроем им рабочую поверхность верстака, или сделаем защитную маску или ящик для инструментов, или тот же парник. Теплостойкость «Дифлона» (от 120 до 130 °С по Мартенсу) гораздо выше, чем у других органических стекол (для полистирола 78 °С, для полиметилметакрилата от 95 °С), поэтому детали, работающие в кипящей воде, также лучше изготовить из поликарбоната. Этот полимер неплохо растворяется в хлорсодержащих растворителях – метиленхлориде, тетрахлорэтане и хлороформе. Если в хозяйстве домашнего мастера вдруг найдутся такие вещества, то аквариум лучше склеить из поликарбоната, чем из традиционного оргстекла: первый гораздо труднее процарапать или разбить.

Температуры размягчения полиэтилена, полипропилена и оргстекла лежат гораздо ниже температур их разложения, причем последний материал неплохо растворяется в дихлорэтане и концентрированной уксусной кислоте. Значит, пленки из этих полимеров есть смысл попробовать соединить сваркой, а листовое оргстекло можно еще и склеить с помощью уксусной эссенции (она чаще есть под рукой), если только долго сохраняющийся запах уксуса не беспокоит.

Из справочника мы можем узнать, что температура размягчения полистирола всего 85–95 °С, что он хорошо растворим в толуоле и четыреххлористом углероде. Добавим, что полимер отлично поддается механической обработ-

ке, имеет выдающиеся диэлектрические свойства, но быстро растрескивается на солнце и легко царапается. Это уже информация, достаточная для того, чтобы сообразить, что обрезок полистирольного листа можно превратить в красивую и стильную полочку, а можно – в пропеллер для самодельного вентилятора или в винт для действующей модели корабля. Для этого достаточно просто прогреть материал в кипятке, а затем согнуть или скрутить его до желаемой формы⁵. Можно выпилить из прозрачного окрашенного полистирола оригинальную новогоднюю игрушку, смастерить авторскую шариковую ручку, а можно и смонтировать электротехническое устройство собственного изобретения. Это вообще очень благодарный материал в руках мастера, только применять его лучше внутри помещения. Растворимость же полистирола (в толуоле, например) можно использовать для изготовления клея, который, правда, не обладает выдающимися адгезионными свойствами, но детали из того же полистирола или пластика АБС держать будет неплохо.

Много полезного можно извлечь и из распространенных сегодня листовых стеклопластиков. Из справочников вы узнаете, что это погодостойкие, нерастворимые и неразмягчающиеся, но прочные, гибкие и хорошо поддающиеся механической обработке материалы. Поэтому целесообразно использовать их в наружных работах для изготовления разного рода навесов, маркиз, перегородок, крыш небольших сооружений. Только надо иметь в виду, что при пилении и сверлении стеклопластиков в воздух попадают мелкодисперсные частицы стекла, что очень вредно для легких, поэтому не поленитесь надеть респиратор или, хотя бы, обеспечить хорошую вентиляцию.

Примеров творческого применения высокомолекулярных соединений можно привести несчетное множество. Не стесняйтесь интерполировать, да и экстраполировать табличные данные: в большинстве случаев это не приводит к непоправимым ошибкам, вот только опираясь на книжные знания, не забывайте привлекать здравый смысл⁶, интуицию и общую «полимерную» эрудицию, которую, как мы надеемся, вы получите, прочитав эту книгу.

И все же, ничто не может заменить практического опыта. В этом отношении авторы затрудняются оказать помощь посредством печатного слова: вы столкнетесь со слишком большим количеством особенностей свойств и поведения, характерных для каждого полимера. Поможет только опыт, чутье и то особое свойство хорошего мастера-рукодельника, которое американцы

⁵ В далеком уже прошлом, когда только появилась посуда из полистирола (ее тогда никто не считал одноразовой, а почти приравнивали к хрустальной), случалось, что хозяйки пытались ее отмыть с помощью горячей воды или даже кипячением и (какое огорчение!) расплавлили ее.

⁶ Как говорят в народе: среднее понимание лучше высшего образования. Шутка, не лишняя, однако, здравого смысла и житейской мудрости.

называют *dexterity*⁷, а русские не очень благозвучным, но образным выражением: «руки из головы растут». Удачи вам, удачи и упорства в достижении цели!

Знакомство с конкретными представителями мира полимеров начнем, пожалуй, с «большой четверки» – полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола и полипропилена. Дело в том, что среди множества видов и марок полимеров и полимерных материалов, существующих в настоящее время, эти материалы резко выделяются как огромным масштабом производства (многие десятки миллионов тонн в год), так и невероятно широким кругом областей применения (впрочем, эти два обстоятельства тесно связаны между собой). Все четыре полимера – термопласты; все хорошо обеспечены сырьем; все могут быть синтезированы разными и хорошо отработанными способами⁸ и все они недороги. Наш современник встречается представителей «большой четверки» буквально на каждом шагу, но далеко не всегда их различает и грамотно использует.

6.1. Полиэтилен – полимер-«счастливчик»

Читатель, наверное, сильно удивится, если ему скажут, что полиэтилен – очень необычный полимер. Казалось бы, что необычного в этой вездесущей и даже довольно надоедливой упаковочной пленке, в разнообразных пакетах, коробках, контейнерах, деталях и детальках, буквально оккупировавших наше жизненное пространство⁹? И все же это чистая правда, полиэтилен – полимер с самой простой из всех возможных химической формулой, которым до невозможности замусорены поля, леса и моря, все же является полимером совершенно необыкновенным как по свойствам и способам производства, так и по истории своего появления на свет. Более того, утверждаем, что незаметный в своей вездесущности полиэтилен – одно из важнейших и удачнейших открытий XX в., материал, до сих пор не реализовавший полностью свой потенциал.

⁷ *Dexterity* (англ.) – сноровка, сообразительность, умение.

⁸ И все эти способы – полимеризационные. Полимеризация более производительный процесс, чем поликонденсация, так же как формование термопластов более производительно, чем формование реактопластов. Эти технологические преимущества внесли свой вклад в гегемонию «большой четверки».

⁹ Что касается вездесущности полиэтилена, то это неоспоримый факт, но факт достаточно недавнего происхождения. Еще на памяти старшего поколения времена, когда полиэтиленовые пакетики очень ценились, их берегли, а рачительные хозяйки даже стирали их с мылом и высушивали на веревочках. Да и времена, когда пластика в домашнем обиходе почти не было, тоже не так уж далеки. Коротка человеческая память, а к хорошему привыкают быстро...

6.1.1. Полиэтилен высокого давления



Повторяющееся звено	Российское обозначение	Международное обозначение ¹⁰
$[-CH_2-CH_2-]_n$	ПЭВД	

Таблица 6.1

Основные физико-механические, теплофизические и электрические свойства полиэтилена высокого давления (пленка)

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	910–930
Прочность на разрыв, МПа	9,8–16,7
Относительное удлинение при разрыве, %	500–600
Модуль упругости при растяжении, МПа	150–250
Степень кристалличности, %	50–65
Температура плавления, °С	105–108
Удельная теплоемкость, кал/(г · К)	0,45–0,60
Теплопроводность, Вт/(м · К)	0,29
Морозостойкость (температура хрупкости), °С	–80 ... –120
Температурный коэффициент линейного расширения, 1/°С	$(2,2–5,5) \cdot 10^{-4}$
Усадка, %	5
Электрическое сопротивление: поверхностное, Ом	10 ¹⁴
удельное, Ом · м	10 ¹⁵
Электрическая прочность (1 мм, переменный ток), кВ/мм	45–60

Полиэтилен не всегда был столь славен и могуч, как сейчас, бывали времена небытия и неудач. И все же, никакому другому полимеру так не везло, в судьбе никакого другого полимера не случилось столько поразительных научных находок и не складывались так благоприятно конъюнктурные обстоятельства. Всего в истории этого полимера-«счастливчика» можно выделить четыре больших этапа. Сначала первые попытки синтеза (неудача), затем – синтез полиэтилена высокого давления (большая удача), затем синтез полиэ-

¹⁰ Значок  означает возможность «ресайклинга» (от англ. recycling – повторное использование, возможность утилизации) данного материала.

тилена низкого и среднего давления (очень большая удача) и, наконец, современный уровень производства и применения полиэтилена.

Хотя хронологически появление на сцене промышленного полиэтилена отстало от многих других полимеров на основе непредельных соединений, начало исследований в этом направлении относится еще к концу XIX в. Тогда, у самых истоков химии синтетических полимеров (1884 г.), русский химик Гавриил Гавриилович Густавсон (1843–1908) впервые заподимеризовал этилен¹¹ под действием бромистого алюминия. Тогда удалось получить только жидкий олигомер с молекулярной массой не выше 500 у. е.

Следующим событием в этой области было случайное (в истории полиэтилена, как вы увидите, случайностей было особенно много) получение низкомолекулярного полиэтилена при термическом разложении диазометана¹² немецким химиком Гансом фон Пехманном (Hans von Pechmann, 1850–1902), вполне логично назвавшим продукт реакции полиметиленом. Произошло это в 1898 г. Этилен удалось также заподимеризовать в 1913 г. русскому химику В.Н. Ипатьеву (см. 4.3.2). Полиэтилен можно также получить восстановлением водородом оксида углерода (II) по Фишеру–Тропшу или, как сделал румынский химик Костин Неницеску (1902–1970), полимеризацией этилена под действием натрийорганических соединений. Продукт во всех случаях был аналогичного качества, т. е. низкомолекулярный и никуда не годный.

Полиэтилен с наибольшей молекулярной массой был получен с использованием в качестве катализатора рутения – металла платиновой группы (температура плавления полимера 130 °С, плотность 980 кг/м³), но технологически такой процесс оформить очень дорого и трудно.

Естественно, возник вопрос: а почему хлористый винил и стирол полимеризуются очень легко, даже самопроизвольно (см. 4.4.1), а такой простой по структуре этилен, можно сказать, вообще не полимеризуется? Термодинамическое изучение процесса привело к неутешительным выводам: все дело в конкурентных реакциях. В условиях процесса этилен способен образовывать не только целевой полимер, но также графит и водород или графит и метан, причем с точки зрения энтальпии (теплового эффекта) реакции последний процесс более выгоден, чем полимеризация (30,44 и 22,14 ккал/моль соответственно). Из теории радикальной полимеризации известно, что росту макромолекулы сильно препятствуют реакции обрыва и реакции передачи цепи (на другую цепь или на примеси), а тут целых две полномасштабные конкурентные реакции, ничего удивительного, что получаются только низкомолекулярные продукты.

¹¹ Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (в старину его называли маслородным газом) – бесцветный газ со слабобесчелочным запахом, $t_{\text{кип}} = -103$ °С. Открыт в 1666 г. немецким врачом, химиком или, скорее, алхимиком Иоганн-Иоахимом Бехером (1635–1682) при взаимодействии горячей серной кислоты с этанолом. На холоде в этих условиях образуется всем известный диэтиловый (серный) эфир.

¹² Позднее было выяснено, что диазометан легко разлагается на молекулярный азот и полиэтилен в присутствии меди или хлорида меди. Диазометан – очень реакционноспособное вещество и сильный лакриматор (от лат. *lacrima* – слеза), т. е. вызывает жжение слизистой оболочки глаз и верхних дыхательных путей, сопровождающееся слезотечением, кашлем и общей слабостью.



Эрик Вильям Фосетт
и Реджинальд
Освальд Гибсон,
первооткрыватели по-
лиэтилена высокого
давления

Так что же, полиэтилен останется навсегда недостижимой мечтой? Некоторые так и думали, но по более глубокому размышлению нашелся и контраргумент. Реакции-конкуренты идут с сохранением или даже увеличением объема газообразных веществ (в первой реакции из 1 моля этилена получается 1 моль метана, во второй – 2 моля водорода), а полимеризация, наоборот, сопровождается очень большим уменьшением объема. Следовательно, в пользу последнего процесса будет работать известный принцип Ле-Шателье¹³, т. е. профит¹⁴ от повышения давления получит именно реакция полимеризации. Руководствуясь, по-видимому, этими соображениями, академик Н.Д. Зелинский¹⁵ еще до войны получил небольшое количество твердого полиэтилена при пиролизе¹⁶ этанола под давлением около 5000 атм. Так была доказана принципиальная возможность синтеза этого полимера, но в практическом отношении дело с мертвой точки не сдвинулось: требовалось слишком большое давление, да и интерес к этому материалу был тогда чисто академический. Неизвестно, как долго пришлось бы нам ждать появления полиэтилена, если бы не вмешался Его Величество Счастливый Случай.

Шел 1933 г., еще не были преодолены последствия биржевого краха на Уолл-стрит, и финансовые трудности испытывали многие, в том числе английская фирма Imperial Chemical Industries Ltd (ICI). Расходы на перспективные исследования были сокращены,

¹³ Ле-Шателье (Henry-Louis Le Chatelier, 1850–1936), французский химик, предложил принцип, по которому можно предсказать направление изменений в составе находящейся в химическом равновесии реакционной смеси. А именно: такая система при внешнем воздействии (изменении температуры, давления, концентрации реагирующих веществ и т. д.) стремится к новому состоянию равновесия, которое будет таким, чтобы частично компенсировать эффект воздействия. Так, увеличение давления даст преимущество реакции, протекающей с уменьшением объема реакционной смеси, т. е., в нашем случае, полимеризации. Этот ученый известен также изобретением пирометра и металлографического микроскопа.

¹⁴ Профит (от фр. Profit) – прибыль, барыш, выгода.

¹⁵ Николай Дмитриевич Зелинский (1861–1953), крупнейший советский ученый, академик, создатель школы химиков-органиков. Совместно с инженерами М.И. Куммантом (резиновый шлем) и И.Д. Аваловым (дыхательный клапан) разработал в 1916 г. противогаз, чем спас множество жизней. Следуя лучшим примерам самоотверженного служения науке, Н.Д. Зелинский испытал противогаз на себе и отказался от законного материального вознаграждения за это исключительно важное изобретение.

¹⁶ Пиролиз (от греч. pyr – огонь, жар и lysis – разложение, распад) – превращение органических соединений в результате их деструкции под действием высокой температуры.

но не прекращены полностью: очень уж был нужен технологический прорыв. Англичанин заинтересовал вопрос, нельзя ли в экстремальных условиях заставить химические реакции идти необычным образом: изменить продукты реакции или их выход, обойтись без катализаторов и т. п. Конкретно исследовалось влияние высоких температур¹⁷, глубокого вакуума¹⁸ и очень высокого давления. Реакциями при высоких давлениях было поручено заниматься Эрику Вильяму Фосетту (Eric William Fawcett) и Реджинальду Освальду Гибсону (Reginald Oswald Gibson).

Чудеса начались в обычную пятницу, 24 марта 1933 г. При нагревании смеси бензальдегида с этиленом (170 °С, 1900 атм.) давление в реакторе-бомбе (рис. 6.1) стало вдруг падать. Обнаружили это утром в субботу, отнесли на утечку реагентов, снова подняли давление до 1900 атм. и, как это очень любят делать химики, оставили реакционную смесь на выходной. Утром в понедельник 27 марта 1933 г. (исторический день) оказалось, что давление в реакторе опять низкое, а бензальдегид попал в обогревающую баню (что было обнаружено в первую очередь, поскольку это вещество с довольно сильным и узнаваемым запахом). Казалось бы, опыт сорвался из-за негерметичности реактора, надо чистить и мыть все оборудование, а затем повторить эксперимент. Все так и было, только добросовестный Э.В. Фосетт заметил во внутренней трубке реактора налет твердого воскообразного вещества (рис. 6.2). Э.В. Фосетт был химиком-органиком, и, может быть, именно пройденная школа заставила

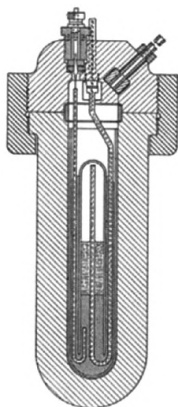


Рис. 6.1 Схематическое изображение реактора-бомбы, в котором был получен первый полиэтилен высокого давления

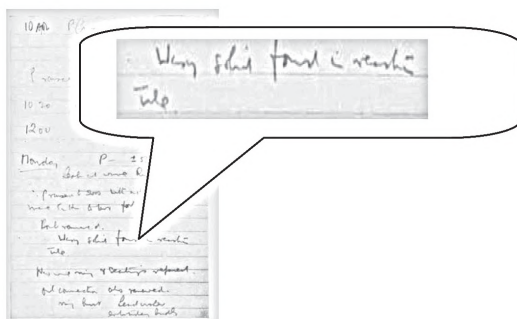


Рис. 6.2 Запись в лабораторном журнале Э.В. Фосетта: «Waxy solid found in reaction tube» (воскообразное твердое вещество, найденное в трубке реактора). Надпись сделана 27.03.1933 г., что и считается датой отсчета в истории полиэтилена высокого давления

¹⁷ Этот подход с успехом использовал В.Н. Ипатьев (см. Приложение к главе 4, Исторический экскурс № 14).

¹⁸ Трудно даже предположить, чего же неожиданного могли ждать англичане от химических реакций в условиях глубокого вакуума.

его не только отметить обнаруженный факт в журнале, но даже соскоблить и отправить налет на анализ. Мог ли тогда кто-нибудь представить, что эти 0,4 г неизвестного вещества приведут со временем к огромным промышленным установкам и к ежегодному выпуску полимера, измеряемому десятками миллионов тонн?!

Итак, анализ показал, что эмпирическая формула вещества – $(\text{CH}_2)_n$, а молекулярная масса – не менее 3700 у. е.¹⁹ Таким образом, вещество не содержало кислорода (другими словами, бензальдегид в реакцию вообще не вступил), а этилен полимеризовался до довольно высокой молекулярной массы, т. е. произошел синтез, считавшийся почти невозможным. Казалось бы, надо бить в литавры и разворачивать широкие исследования. Но не тут-то было, у жизни свои законы, и не последний из них – известный «закон подлости». При попытке повторить синтез реактор разрушился, а при таких давлениях это, надо полагать, привело к значительным разрушениям в лаборатории, не исключено, что и в здании²⁰. В результате технических и административных последствий этой аварии исследования были свернуты почти на 3 года.

Следующее важное, но снова неблагоприятное событие произошло в 1935 г. На конференции по вопросам полимеризации в Кэмбридже Э.В. Фосетт сделал сообщение об открытии способа получения твердого полиэтилена, но информация была встречена равнодушно, чтобы не сказать, холодно. Дело в том, что присутствовавшие мэтры полимерной химии Г. Штаудингер и Г.Ф. Марк (см. 4.4.3, 6.1.2) уже недвусмысленно высказали свою отрицательную позицию по отношению к возможности синтеза этого полимера и своего мнения менять не собирались. Несмотря на упорство авторитетов в заблуждении (подобные случаи так часто тормозили науку!), опыты Э.В. Фосетта и Р.О. Гибсона уже в том же 1935 г. были с успехом повторены Майклом Перрином (Michael W. Perrin) и Джоном Патоном (John Paton) в той же фирме ICI, но на более надежном оборудовании. Обнаружилось, между прочим, что удача 1933 г. была двойной: кроме применения высоких давления и температуры, необходимых для этого синтеза, в использовавшемся тогда этилене, как оказалось, присутствовала примесь кислорода, без которой не могли бы образоваться пероксидные группы. Именно при распаде последних и образуются свободные радикалы, являющиеся инициаторами полимеризации. М. Перин и Д. Патон подробно изучили влияние давления и температуры на молекулярную массу полимера, заложив таким образом основы для промышленного освоения процесса.

¹⁹ Вероятно, молекулярная масса измерялась одним из методов классической органической химии, которые имеют ограниченные возможности и точность в случае высокомолекулярных соединений (см. гл. 1).

²⁰ Реакторы синтеза ПЭВД располагают за специальной железобетонной стеной, защищающей персонал и оборудование. По свидетельству очевидцев на одной из первых таких установок в Охте (Ленинград) только в 1959 г. произошло 197 взрывов!

Патент на способ получения полиэтилена был взят фирмой ICI в 1936 г., новый материал получил фирменное название «Alketh»²¹, а его самым первым применением стало изготовление корпусов аккумуляторов для подводных лодок. Температура размягчения «Alketh» была низковата – всего 115 °С, но материал прекрасно перерабатывался, его можно было лить под давлением, изготавливать волокна и пленку, а недостаточность теплостойкости и механической прочности на данном этапе были не критичны.

Следующей большой удачей для полиэтилена (на этот раз в расширении областей применения) было появление идеи заменить этим полимером гуттаперчу, которая традиционно служила гидроизолятором в подводных телеграфных кабелях, но являлась довольно дорогим импортным продуктом. Для производства достаточного количества полимера потребовался уже промышленный реактор²², и первые партии полиэтилена были поставлены заказчику в сентябре 1938 г., что и считается датой начала его промышленного производства. Правда, подводный кабель с новой изоляцией так и не был изготовлен, т. к. вскоре началась Вторая мировая война, но это тоже, как ни странно, сыграло положительную роль в судьбе полимера²³. Оказалось, что новый материал имеет очень высокое «волновое сопротивление», т. е. может до минимума снизить потери сигнала и служить прекрасной изоляцией для UHF- и SHF- (ультра- и сверхвысокочастотных) коаксиальных²⁴ кабелей бортовых и наземных радаров^{25,26}. Никто не подсчитал, сколько жизней жителей

²¹ В настоящее время в Соединенном Королевстве полиэтилен иногда называют «Polythene».

²² По дошедшей до нас информации, для изготовления реактора мощностью 10 т/год, работающего при таких фантастически высоких давлениях, был использован ствол корабельного орудия главного калибра. Второй реактор синтеза полиэтилена мощностью 100 т/год вступил в строй в день начала Второй мировой войны, т. е. 1 сентября 1939 г.

²³ Есть английская поговорка, как нельзя лучше подходящая к этому случаю: «Throw a lucky bargee to water and he would come to the surface with a silver spoon in his mouth» (пер. с англ.: Брось счастливого в воду – он вынырнет с серебряной ложкой во рту).

²⁴ Коаксиальный (от лат. co-axis, буквально – соосный) кабель, в котором оба проводника тока, составляющие цепь, находятся на одной геометрической оси (наружный проводник – в виде трубки или оплетки). Применяется в линиях дальней связи и радиоэлектронной аппаратуре. Преимущество такой конструкции – практически полное отсутствие потерь на излучение. Полиэтилен до настоящего времени остается лучшей изоляцией для коаксиальных (в частности, антенных) кабелей, но сейчас он часто используется во вспененной форме.

²⁵ К сожалению, остается неизвестным человек, предложивший использовать полиэтилен в этом качестве. По-видимому, это было еще одной необыкновенной удачей в судьбе полимера-«счастливого».

²⁶ Интересно, что еще до разработки метода радиолокации ранее предупреждение об опасности налета достигалось с помощью параболических каменных акустических зеркал – железобетонных или вырубленных непосредственно в известковой породе восточного побережья Великобритании. Это изобретение сделал английский физик У. Такер. Усиление низкочастотного шума двигателей в фокусе таких «ушей» диаметром от 6 до 9 м позволяло обнаружить вражеские бомбардировщики на расстоянии до 30 км.

английских городов было спасено благодаря великолепно работающей системе раннего оповещения о налетах вражеской авиации, а жаль, ведь есть в этом немалая доля заслуги изобретателей полиэтилена. Свою роль в ходе войны сыграли также радарные средства борьбы с подводными лодками противника, что помогло союзникам выиграть «Битву за Атлантику». Естественно, что информация об этом полимере сразу попала в категорию «Top secret» (высшая степень секретности), и весь его выпуск шел исключительно на военные цели.

Изучение возможности синтеза полиэтилена проводилось до войны и в СССР. Исследования в этом направлении велись в Государственном институте высокого давления группой Абрама Ильича Динцеса²⁷. Известно, что процесс синтеза полиэтилена при давлении 3–4 тыс. атм. и температуре 300 °С был реализован в 1936 г., но он не смог его запатентовать, т. к. патентоведы признали бесперспективность нового полимера «в силу его исключительной химической инертности» (интересно, с каких пор химическая устойчивость материала стала его кардинальным недостатком?). В результате А.И. Динцес опубликовал свои работы в открытом журнале.

История эта имела продолжение во время Великой Отечественной войны, когда в 1941–1942 гг. в руки советских специалистов попали английские радиолокационные станции и образцы высококачественного, тонкого, гибкого и надежного коаксиального кабеля в их составе. Удалось установить, что англичане используют для высокочастотной изоляции именно полиэтилен²⁸. Только тогда вспомнили о работах А.И. Динцеса и срочно разыскали его в эвакуации. В силу особого значения нового материала производство полиэтилена в небольших количествах было налажено на заводе «Электропровод» уже в годы войны. Специалисты кабельной промышленности сразу получили за это Сталинскую премию, а группа химиков-полимерщиков удостоилась этого только в 1948 г. (Сталинская премия второй степени «За разработку промышленного способа получения химического продукта» в сумме 100 тыс. руб.).

В конце войны полиэтилен высокого давления начал производиться в компаниях Bakelite Corporation и E.I. du Pont de Nemours & Company (США), есть данные, что некоторое количество полимера изготавливалось в этот период и в Германии.

²⁷ Профессор А.И. Динцес оставил в науке большой след. Ему и его сотрудникам принадлежит честь изобретения совершенно нового типа реактора для синтеза полиэтилена ВД – т. н. «трубчатки», позволяющего легко снимать реакционное тепло и, главное, гибко регулировать состав и структуру полимера путем введения на любой стадии процесса мономера или сомономеров. На этом принципе работает установка Полимир-50 на Полоцком химкомбинате. Известны также исследования А.И. Динцеса в области синтетических смазок и др.

²⁸ До этого в СССР для аналогичных целей использовалась смесь натурального каучука и парафина (КП-масса), уступающая полиэтилену и по прочности, и по гибкости, и по необходимой толщине изоляции, и по диэлектрическим характеристикам.

Прошла война, новый материал стал за рубежом вполне доступным товаром. Широко применяется он и в настоящее время. Именно из этого полимера изготовлено множество часто встречающихся в быту вещей: тазы, ведра, вешалки, горшки для цветов, небольшие (до 10 л) емкости²⁹, изоляция проводов, мешки и пакеты, упаковочная пленка и т. п. В то же время постепенно выяснилось, что некоторые свойства полиэтилена требуют существенного улучшения. Это касалось прежде всего механической прочности и теплостойкости. Недовольство, например, вызывала деформация полиэтиленовых емкостей, в которые наливали кипяток. Первоначально считалось, что такие свойства просто присущи полимеру этилена, т. к. каких-либо альтернативных структур от него не ждали. Действительно, макромолекулы этого вещества имеют простейшее строение: никаких функциональных групп, сополимеров или вариантов присоединения «голова к хвосту», «хвост к голове» и т. п. (см. гл. 3). Тем не менее, полиэтилен преподнес исследователям сюрприз, и здесь мы сталкиваемся с еще одним примером вездесущей и бесконечно разнообразной «полимерной специфики».

Оказалось, что цепи полиэтилена высокого давления имеют разветвленное строение. Происходит это потому, что радикальная полимеризация с высокой вероятностью сопровождается передачей активного центра растущей цепи на соседнюю макромолекулу. Так образуются хаотически расположенные небольшие (4–6 атомов углерода), но довольно многочисленные ответвления от основной цепи. Макромолекула становится похожей на «сороконожку» (рис. 6.3) и это было бы не так важно, если бы в области ответвлений не нарушалась кристаллическая структура полиэтилена, что и вызывает снижение его прочности, жесткости, температуры размягчения и плотности (913–934 кг/м³). Из-за этого обстоятельства полимер получил не одно, а сразу два названия: полиэтилен высокого давления (ПЭВД) и полиэтилен низкой плотности (LDPE, т. е. Low Density Polyethylene).

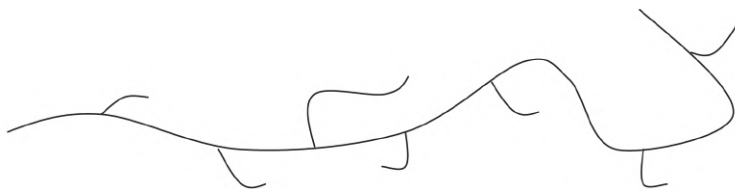


Рис. 6.3. Схематическое изображение строения макромолекулы полиэтилена высокого давления

²⁹ Совет: нецелесообразно хранить, особенно в течение длительного времени, в полиэтиленовых и полипропиленовых емкостях неполярные и малополярные органические растворители – бензин, уайт-спирит, петролейный эфир, толуол, гексан, эфиры уксусной кислоты и т.п. Эти вещества довольно быстро диффундируют через пластик. А вот полярные растворители – ацетон, амидные растворители, нитробензол или воду – можно держать в емкостях, изготовленных из полиолефинов очень долго.

Как смягчить экстремальные и чрезвычайно опасные условия производства полиэтилена, как сделать его макромолекулы неразветвленными, а изделия более теплостойкими и прочными, никто не знал, пока опять не вмешался уже знакомый нам Его Величество Счастливый Случай.

6.1.2. Открытие Карла Циглера. Полиэтилен низкого давления


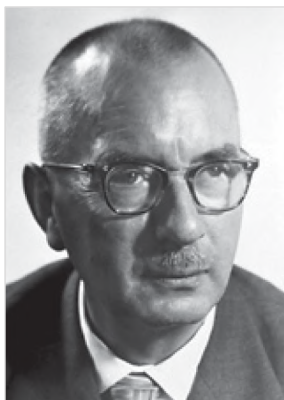
Повторяющееся звено	Российское обозначение	Международное обозначение
$[-CH_2-CH_2-]_n$	ПЭНД	

Таблица 6.2

Основные физико-механические, теплофизические и электрические свойства полиэтилена низкого давления

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	950–960
Прочность на разрыв, МПа	22–30
Относительное удлинение при разрыве, %	300–800
Модуль упругости при растяжении, МПа	550–800
Степень кристалличности, %	75–85
Температура плавления, °С	120–125
Теплопроводность, Вт/(м · К)	0,42
Удельная теплоемкость, кал/(г · К)	0,45–0,50
Морозостойкость (температура хрупкости), °С	–100 ... –150
Температурный коэффициент линейного расширения, 1/°С	$(2,1–5,5) \cdot 10^{-4}$
Усадка, %	5
Электрическое сопротивление: поверхностное, Ом удельное, Ом · м	10^{14} 10^{15}
Электрическая прочность (1 мм, переменный ток), кВ/мм	45–60

Карл Циглер был известным специалистом в области металлоорганических соединений, директором Института исследований угля в г. Мультхайме



Карл Циглер
(Karl Ziegler, 1898–1973),
немецкий ученый, первоот-
крыватель каталитической
полимеризации этилена,
Нобелевский лауреат 1963 г.



Герман Фрэнсис Марк
(Herman Francis Mark,
1895–1992), американский
(австрийский) ученый, внес-
ший большой вклад в науку
о полимерах

(Германия) и, между прочим, другом Г.Ф. Марка³⁰, что оказалось одним из многих удачных совпадений в судьбе полиэтилена. В ходе своих исследований К. Циглер обнаружил, что взаимодействие этилена с триалкилалюминием в мягких условиях приводит к необычной реакции образования линейных углеводородов (олефинов), содержащих четное количество атомов углерода. То есть молекулы этилена, вместо того чтобы присоединяться к атому алюминия, по неизвестной причине соединялись между собой, выстраиваясь в цепочку. Ученый, никогда не занимавшийся полимеризацией, назвал эту реакцию «Der Aufbau» (нем. – строительство, построение) и решил посоветоваться по этому поводу с Г. Ф. Марком. Последний не рискнул на этот раз игнорировать информацию такого рода (см. 6.1.1) и через своих коллег убедил английскую компанию Petrochemicals Ltd приобрести исключительную лицензию на патенты К. Циглера в Великобритании.

Очередное чудо (сверхудача, случай?) произошло в конце 1953 г.³¹ Аспирант К. Циглера Е. Хольцкамп (Erhard Holzkamp) случайно обнаружил, что при давлении 100 атм и температуре 70 °С в присутствии трипропилалюминия с этиленом происходит не просто «Der Aufbau», а настоящая полимеризация

³⁰ Г.Ф. Марк, крупный австрийский (американский) ученый, один из авторов теории свободно-сочлененного механизма гибкости макромолекул. Несмотря на очень непростую судьбу, включившую 6-летнее участие в войне, многочисленные ранения, плен, преследования нацистов и две эмиграции, он дожил почти до 97 лет. На вопрос о том, как ему это удалось, невзирая на пристрастие к сигарам и алкоголю, он не без юмора отвечал: «Да это просто, надо только правильно выбрать родителей».

³¹ Впервые полиэтилен высокой плотности был получен еще в 1930 г. известным химиком-полимерщиком, сотрудничавшим в то время с «Дюпон», К.Ш. Марвелом (Carl Shipp Marvel). К сожалению, тогда это открытие сочли неперспективным (редкий случай стратегической ошибки «Дюпона»!).

с образованием твердого высокомолекулярного полимера. При этом процесс шел только в одном реакторе, а в других реакторах, как и положено, получалось соответствующее алюминийорганическое соединение. Загадку помогла решить немецкая аккуратность. Изучение рабочего журнала показало, что реактор (изготовленный из нержавеющей стали) до эксперимента Е. Хольцкампа мыли соляной кислотой. Нержавеющая сталь содержит никель, а значит, некоторое количество хлорида этого металла могло остаться на стенках реактора. Последний, по всей вероятности, просто плохо отмыли, и хлорид никеля попал в контакт с трипропилалюминием и этиленом. Таким образом, стало ясно, что для образования полиэтилена необходим некий комплекс органического производного алюминия с солью никеля, а возможно, и другого переходного металла. Под «подозрение» в специфической каталитической активности попали чуть ли не все металлы от III до VIII группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. В результате было установлено, что наилучшими сокатализаторами полимеризации этилена являются соли циркония и титана. Полимер на этих катализаторах образовывался даже при комнатной температуре и атмосферном давлении. Комплекс триалкилалюминия с треххлористым титаном и был запатентован как катализатор синтеза полиэтилена низкого давления³².

Полиэтилен, полученный по новому способу, действительно имел строго линейное строение цепи, кристаллическую структуру, более высокую плотность (919–973 кг/м³), гораздо большие механическую прочность и температуру размягчения (130–150 °С). В нашей стране эту разновидность полиэтилена обычно называют полиэтиленом низкого давления (ПЭНД), реже полиэтиленом высокой плотности – ПЭВП. За рубежом этот полимер называют полиэтиленом высокой плотности HDPE (High Density Polyethelene).

Немаловажно, что К. Циглер заранее озаботился обеспечением полных прав на свои патенты, что было оговорено в контракте³³. Это обеспечило ему, в общем-то, необычное для ученого богатство³⁴, т. к. полиэтилен с такими прекрасными свойствами шел буквально нарасхват³⁵.

³² Первоначально эти катализаторы были названы К. Циглером «металлоорганическими», позже они были переименованы в «стереоспецифические катализаторы Циглера–Натта» (см. 6.2).

³³ Любопытно, что К. Циглер был избран директором Института угля в 1943 г. и сначала отклонил это предложение со словами: «Я ничего не знаю об угле, я никогда в жизни дела не имел с углем, да и не хочу иметь». Несмотря на военное время, ученый смог настоять на собственных условиях вступления в должность, а именно, на полной свободе публикаций, выборе направления исследований и личной собственности на все изобретения.

³⁴ По поводу богатства К. Циглера сохранилась полулегенда-полубыль-полушутка. Во время визита нобелевского лауреата в Москву один из советских ученых приветствовал его словами: «...Мы встречаем сегодня современного алхимика, которому удалось превратить алюминий в золото...».

³⁵ В конце 50-х гг. полиэтилен низкого давления пережил серьезный кризис: из-за неотработанности технологии синтеза полимер имел недостаточно стабильные свойства, и это вызвало резкое снижение продаж. Положение спасла мода на хула-хупы – пластиковые круги метрового диаметра, используемые для упражнений, способствующих сохранению стройной фигуры. Лучшие хула-хупы получались именно из ПЭВД и их успешные продажи дали возможность выиграть время для совершенствования технологии.

В настоящее время ПЭНД производится в огромных количествах и применяется в качестве упаковочного материала, для изготовления бутылок, канистр, контейнеров (в т. ч. крупных), электроизоляции проводов и кабелей, труб для транспортировки воды, гидроизолирующих листов, конструкционных деталей различных приборов, негниющих и нетонущих канатов, сетей и даже для изготовления лыжных масел.

6.1.3. Полиэтилен среднего давления и другие виды этого полимера

Еще раньше синтеза полиэтилена низкого давления был создан альтернативный способ полимеризации этилена на триоксиде хрома, нанесенном на алюмосиликат^{36,37}. Способ разработали в 1951 г. Роберт Бэнкс (Robert Banks) и Поль Хоган (Paul Hogan) в компании Phillips Petroleum. Условия синтеза: 30–60 атм., 130 °С. Продукт имел свойства, аналогичные свойствам ПЭВП, но все же получил свое «личное» имя – полиэтилен среднего давления (Medium Density Polyethelene, MDPE). Действительно, плотность этого полимера имеет промежуточное значение: 926–940 кг/м³. Условия синтеза по методу Phillips Petroleum – более жесткие, чем по методу Циглера–Натта, зато дешевле катализатор. В результате в настоящее время используются оба метода. Применяется MDPE для изготовления газовых труб и фитингов, мешков, усаживающейся пленки, сумок и т. п.

Необходимо сказать несколько слов о других видах полиэтилена, оказавшего весьма многовариантным материалом, несмотря на кажущуюся простоту его химической структуры.

Перспективным видом полиэтилена, получившим значительное развитие в последние десятилетия, является т. н. сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ)³⁸. Плотность этого полимера 930–935 кг/м³, синтез проводят на катализаторе Циглера–Натта, но рост цепи продолжают до достижения молекулярной массы от 1 до 7 млн и даже выше. Очевидно, что вязкость расплава такого вещества огромна, и это не позволяет перерабатывать его обычными методами – экструзией или литьем под давлением. Поэтому детали из СВМПЭ (в РФ принято торговое название «Тинолен», за рубежом «Spectra» и «Dyneema») получают в основном спеканием его по-

³⁶ Позднее в качестве катализатора стали применять также металлоцены – соединения «сэндвичевой» структуры, в которых атом переходного металла находится между двумя плоскими «пятиугольниками» – молекулами цикlopentadiенила.

³⁷ Начало производства в 1957 г.

³⁸ За рубежом этот полимер называют также high-modulus polyethylene (HMPE) или high-performance polyethylene (HPPE), т. е. высокомодульный ПЭ и ПЭ с высокими эксплуатационными свойствами, или HMWHDPE, т. е. высокомолекулярный ПЭ высокой плотности.

рошка. Производятся также волокна из СВМПЭ, которые получают методом гель-формования, заключающемся в том, что формованию подвергается полимер, набухший в растворителе при повышенной температуре (полиэтилен из-за высокой степени кристалличности вообще не растворим при комнатной температуре). Затем растворитель удаляется, а волокно после ориентационной вытяжки имеет предел текучести на уровне легированных сталей (до 2,4 ГПа), а плотность – в 8 раз меньше. СВМПЭ обладает очень высокими прочностью и ударной вязкостью, практически не проявляет крипа. Другие отличительные свойства: химическая инертность, очень низкие водопоглощение и коэффициент трения. Фактически этот материал является самосмазывающимся³⁹ и, к тому же, обладает очень высокой устойчивостью к истиранию.

Применяется СВМПЭ и для изготовления искусственных суставов (сшивка под действием γ -излучения или электронного пучка), в бронежилетах (конкурирует в этом применении с «Кевларом»), для изготовления нагруженных деталей машин, зубчатых колес, разделочных кухонных досок, рыболовных лесок, парусины, устойчивых к порезам перчаток. Еще одно оригинальное применение СВМПЭ – пористые материалы⁴⁰. Существует несколько принципиальных способов изготовления пенопластов. Так, всем известные полистирольные пенопласты получают за счет разложения в расплаве полимера специальных веществ – порофоров (см. Полимерный словарь)⁴¹. Полиуретановые пенопласты, в т. ч. поролон и упаковочный пенопласт, получают одновременно с синтезом полимера, создавая условия для газовыделения непосредственно из мономера (см. 7.3). Ряд пенопластов изготавливают отмывкой из полимерной матрицы специально введенной в нее растворимой добавки⁴². В случае СВМПЭ технология образования пористой структуры другая. При определенной температуре «Тинолен» размягчается, но, в отличие от обычного полиэтилена, не образует монолит, а из-за сверхвысокой вязкости полимера только сплавляется в областях, где соприкасаются его

³⁹ В г. Томске, где производят «Тинолен», уже много лет функционирует летний каток, на котором роль льда выполняет этот замечательный материал. Неудивительно, коэффициент трения сухого полимера составляет 0,15–0,2, а со смазкой – всего 0,05–0,09! Подобный каток функционирует и в г. Дармштадте, Германия.

⁴⁰ О капиллярно-пористом материале на основе СВМПЭ – см. 10.4.

⁴¹ В качестве порофоров часто используют вещества, выделяющие при разложении инертные газы: 2,2-азо-бис-изобутиронитрил (выделяется азот), гидрокарбонаты NaHCO_3 и NH_4HCO_3 (выделяется углекислый газ). Для вспенивания полимеров используют также легколетучие жидкости: пентан, фреон или сжиженные под давлением газы (CO_2). С помощью порофоров производят довольно распространенный вспененный полиэтилен, находящий применение в качестве упаковки, а также высокочастотной изоляции в коаксиальных кабелях (см. выше). Широко применяется в строительстве пенофенопласт «Мипора», отличный и дешевый теплоизолирующий (неэластичный) материал.

⁴² Своеобразным вариантом подобной технологии является описанное в *Приложении к главе 8, Технический экскурс № 7* получение пенопласта в результате отмывки полимера от твердого растворителя.

гранулы. Так образуется ажурная конструкция со значительным свободным объемом⁴³.

Существует еще несколько разновидностей полиэтилена, которые находят применение в современной технике и в быту.

1. Линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE) – сополимер этилена и α -олефинов (1-бутена, 1-гексена, 1-октена). Плотность 915–925 кг/м³, более высокие, чем у LDPE, прочность, устойчивость к удару и проколу. Основное применение в форме пленки, в т. ч. пузырчатая, многослойная и сельскохозяйственная, трубы, контейнеры.

2. Полиэтилен очень низкой плотности (есть и такой!) – VLDPE (Very-low-density Polyethylene). Плотность 880–915 кг/м³. Используемые мономеры и структура полимера близки к LLDPE, но в качестве катализатора полимеризации используются металлоцены и выше содержание сомономера – α -олефина. Используется для изготовления труб и шлангов, растягивающейся пленки для замороженных продуктов.

3. «Сшитый» полиэтилен – PEX, XLPE, Cross-linked polyethylene. Это полимер, молекулярные цепи которого соединены химическими связями. Материал обладает более высокими свойствами при повышенной температуре, не течет под нагрузкой, химически еще более стоек, чем другие виды ПЭ. Применение – в небольших водопроводных системах для изготовления трубок, способных растягиваться, а затем герметично охватывать металлические трубы.

4. Находят широкое применение также некоторые сополимеры полиэтилена: а) с винилацетатом (вспененные подошвы обуви, морозостойкие пленочные изделия, клеи-расплавы); б) с акрилатами (спортивные товары), с пропиленом (химически инертные каучуки марки СКЭП).

Как распознать полиэтилен? Во-первых, по внешнему виду. Это скользкий, немного маслянистый на ощупь материал, почти прозрачный (лучше сказать – матовый) в тонком слое и бесцветный. Впрочем, в этот полимер вводят красители и наполнители самого разного цвета. Материал негигроскопичен, не намокает и не теряет прочности при увлажнении. Пленка полиэтилена довольно легко растягивается, образуя «шейку». Проще всего полиэтилен идентифицировать по характеру его горения и по поведению в пламени, что справедливо для многих полимеров (см. Приложение к главе 6, Технический экскурс № 1). Полиэтилен хорошо горит как в пламени источника возгорания, так и за его пределами. Цвет пламени – желтый, капли горящего расплава падают с характерным прерывистым свистящим звуком. Дыма и копоти почти нет, но ощущается явственный запах горящей парафиновой свечки (что неудивительно, т. к. макромолекулы полимера разрушаются с образованием относительно коротких углеводородных участков, близких

⁴³ Подобные материалы с сообщающимися порами иногда так и называют – поропласты. Существует еще один оригинальный вид пенопластов – сферопласты или синтактические пены (см. Полимерный словарь).

по строению и молекулярной массе к веществам – компонентам парафина). Если не прерывать горения, то полимер сгорает без остатка. Если же горение остановить, то остается прочная, но эластичная капля, имеющая темный цвет (из-за копоти).

Склеивание полиэтилена – неблагодарное дело, т. к. его поверхностная энергия (31 эрг/см^2) ниже поверхностной энергии слоев всех существующих клеев⁴⁴. Гораздо лучше его сваривать с помощью термопистолета. Для повышения поверхностной энергии полиэтилена применяют различные способы регулируемого окисления или обработку ионными, электронными или газоплазменными методами⁴⁵. Пленки и покрытия, изготовленные из этого полимера – типичные антиадгезионные материалы, но если необходимость склеивания все же возникнет, то мы посоветовали бы использовать для предварительной обработки поверхности специальный праймер (см. Полимерный словарь) – Primer 770, разработанный немецкой фирмой Loctite. Лучшие результаты склеивания достигаются при использовании цианакрилатного клея Loctite 406. Существуют, впрочем, и такие непростые и небезопасные методы склеивания полиэтилена и полипропилена, как обработка горячими растворителями: ксилолом (70°C), уксусной кислотой (100 %, 30°C), трихлорэтиленом (70°C) или 25 % раствором хромового ангидрида с последующим применением клеев типа БФ.

Другие варианты склеивания полиэтилена – использование нитрофенольных, изоцианатных и бутадиенакрилонитрильных клеев, но наилучшие результаты дают клеи, представляющие собой спирто-бензольные растворы поливинилбутирала⁴⁶.

⁴⁴ Для повышения адгезионных свойств полиэтилена (например, при необходимости нанесения рисунка на пленку полимера) его наполняют в количестве до 10 % древесной мукой, аэросилом, оксидом алюминия, полиамидами или поливинилбутиралем. Более современная технология – обработка поверхности пленки коронным разрядом и, сразу после этого, нанесение рисунка методом «флексопечати». Последняя операция представляет собой накатку на рулонный материал гладкого или рельефного рисунка с помощью валика, который обычно изготавливают из резины. Еще один способ улучшения склеивания полиолефинов – обработка их поверхности (или введение в состав полимера) т.н. промоторов адгезии, веществ дифильной природы, часто содержащих силановые, стириламинные, метакриловые или титанорганические группы.

⁴⁵ Улучшение склеивания полиэтилена с другими материалами можно также достичь с помощью небольших добавок полиэтиленimina – полимера, прекрасно совмещающегося с полиэтиленом, но обладающего активной иминогруппой в цепи и гораздо большей полярностью. Полиэтиленimin – полиэлектролит и один из немногих водорастворимых полимеров, кроме того, этот полимер является отличным коагулянтom, т.е. вызывает разрушение коллоидных растворов.

⁴⁶ Причина адгезии полиэтилена к этому полимеру остается неизвестной.

6.2. Открытие Джулио Натта. Полипропилен


Повторяющееся звено	Российское обозначение	Международное обозначение
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array} \right]_n$	ПП	

Таблица 6.3

Основные физико-механические, теплофизические и электрические свойства изотактического полипропилена

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	900–910
Прочность на разрыв, МПа	245–392
Относительное удлинение при разрыве, %	200–800
Модуль упругости при изгибе, МПа	670–1190
Ударная вязкость, кДж/м ²	78,5
Температура плавления, °С	160–170
Удельная теплоемкость, кал/(г · К)	0,46
Морозостойкость (температура хрупкости), °С	–5 ... –15
Содержание изотактической фракции, %	≤ 95
Температурный коэффициент линейного расширения, 1/°С	1,1 · 10 ^{–4}
Водопоглощение за 24 часа (по массе), %	0,01–0,03
Удельное электрическое сопротивление, Ом · м	10 ¹⁶ –10 ¹⁷
Электрическая прочность (толщина образца 1 мм), кВ/мм	28–40

Полипропилен является самым «молодым» из четверки полимеров-рекордсменов, но по темпам роста производства он заметно обгоняет своих «коллег». Причина – комплекс замечательных свойств, доступность сырья, дешевизна. Полипропилен гораздо более прочный и жесткий, чем полиэтилен, у него ярче выражена и склонность к анизотропии. Почему, ведь химические и физические свойства этилена и пропилена очень близки? В данном случае мы опять имеем дело с одним из проявлений «полимерной специфики». Если наличие или отсутствие одной метильной группы мало меняет свойства низкомолекулярных веществ, то, будучи «многократно умножено» в звеньях полимера, это различие приводит к существенным различиям свойств веществ высокомолекулярных.



Джулио Натта
(Giulio Natta, 1903–1979),
итальянский ученый,
первооткрыватель
стереоспецифического
катализа, получил сте-
реорегулярные
полимеры (полипропи-
лен и др.), Нобелевский
лауреат 1963 г.

Но все по порядку. Полипропиленом заинтересова-
лись сразу после открытия Э. Фосетта и Р. Гибсона, и
это неудивительно – пропилен был в 10 раз дешевле
этилена! Синтез осуществили аналогичным спосо-
бом, полимер получили, но вот только его свойства
оказались совершенно неудовлетворительными. Это
был непрочный эластичный материал с температурой
текучести всего около 80 °С, подверженный крипу и
растворимый даже в диэтиловом эфире. Таким обра-
зом, с точки зрения практического применения поли-
мер был бесперспективен⁴⁷. Но почему он был таким?
Не сразу, но теория химии и физики полимеров того
времени смогла ответить на этот вопрос: причина в
хаотическом пространственном расположении боко-
вых метильных групп по отношению к основной цепи
макромолекулы (у полиэтилена низкого давления та-
ких групп просто нет, а у полиэтилена высокого дав-
ления их роль, до некоторой степени, играют ответ-
вления цепи).

Первым, кому удалось кардинально улучшить
свойства полипропилена, был профессор миланского
университета Джулио Натта. Именно Дж. Натта об-
ратил внимание на тот факт, что полиэтилен Циглера имеет степень кристал-
личности 90 %, а полиэтилен высокого давления – всего 50 %. Появилась идея
использовать катализатор, открытый К. Циглером, для синтеза полипропиле-
на. Эти исследования были завершены в 1955 г., причем были получены все
три возможные пространственные структуры: *изотактический*, *синдиотак-
тический* и *атактический* полипропилен (по-греч. *таксис* – располагаться в
порядке, *а* – отрицание, *изос* – равный, одинаковый). Эти термины предложил
сам исследователь⁴⁸, и означают они следующее. *Атактическим* называется
полимер, в котором заместители к основной цепи расположены без какого-
либо порядка, хаотично (как и было у полипропилена, синтезированного по
радикальному механизму при высоком давлении). В *изотактическом* поли-
мере все заместители расположены строго по одну сторону от основной цепи.
Именно это обеспечивает возможность сближения макромолекул и образова-
ния кристаллов. Прямой результат кристаллизации – ценные физико-механи-
ческие свойства полипропилена. И, наконец, в *синдиотактическом* полимере
заместители расположены по отношению к основной цепи в более сложном,

⁴⁷ Атактический полипропилен оказался все же не совсем бесполезным, например, он
входит в состав некоторых клеев-расплавов. Этот факт еще раз подтверждает удивительную
многогранность, «многоликость» полимерных материалов, находящих все новые и часто со-
вершенно неожиданные области применения.

⁴⁸ Интересно, что названия пространственных изомеров полимеров придумала жена
Дж. Натта, Росита Беати, которая была профессором филологии.

чем у изотактического полимера, но регулярном порядке (обычно эти заместители чередуются попеременно по левую и правую стороны цепи, см. *Приложение к главе 6, Технический экскурс № 2*).

Таким образом, Дж. Натта открыл новое и чрезвычайно важное свойство металлоорганических катализаторов К. Циглера – стереоспецифичность⁴⁹. Механизм стереорегулярного действия этих катализаторов остается дискуссионным, очевидно только, что компоненты катализатора и молекулы мономера образуют пространственную структуру, в которой последние не только активизируются и вступают в полимеризацию, но и располагаются при этом в пространстве вполне определенным образом.

Наилучшие эксплуатационные свойства имеет изотактический полипропилен, впервые полученный Дж. Натта (в сотрудничестве с К. Циглером) в 1954 г. (начало производства в 1957 г.). Это прочный высокоплавкий полимер, который можно формовать различными методами. Основное применение – упаковочная пленка, электроизоляционные покрытия, трубы, крупные емкости, аккумуляторные баки, детали различных механизмов, фланцы, водонапорная арматура, трубы, волокно, канаты, ковры. Еще несколько полипропиленовых изделий, наверняка хорошо знакомых читателю: стержни шариковых ручек, одноразовые шприцы, прочный и жесткий полипропиленовый шпагат⁵⁰.


И все же, наиболее часто мы встречаем полипропилен в форме упаковочной пленки. Ее можно отличить от полиэтиленовой пленки по большей прочности, жесткости (пленку гораздо труднее растянуть и она довольно громко шуршит при сминании) и матовости, несколько меньшей маслянистости поверхности. Горит полипропилен в целом так же, как ПЭ, причем возникающий запах легко узнать, но трудно сравнить с чем-то определенным. Возможно, отличие запахов горящих ПЭ и ПП связано с наличием метильных заместителей в цепи последнего, что приводит к образованию более широкого набора продуктов термоокислительной деструкции.

Что касается склеивания полипропилена, то это примерно такой же антиадгезионный материал, как полиэтилен, со всеми последствиями этого факта.

⁴⁹ Собственно с этого момента эти катализаторы и получили современное название – стереоспецифические катализаторы Циглера–Натта. Стереоспецифичность – свойство катализаторов вызывать образование стереорегулярных полимеров, т. е. полимеров с определенным пространственным расположением звеньев макромолекул к кратным связям или к четвертичным атомам углерода в цепи.

⁵⁰ Оригинален способ производства полипропиленового шпагата. Степень ориентации макромолекул этого полимера в силовом поле исключительно высока, поэтому при дополнительном растяжении пленки, полученной экструзией, слабые межмолекулярные связи уже не могут поддерживать ее целостность, и пленка разделяется на узкие полоски просто при прикосновении к иголкам, установленным на специальном барабане. Этот процесс называют фибрилляцией, т. е. распадом на «волоконца» (от лат. fibrilla – уменьшительное от fibra – волокно). А в результате получается тот самый шпагат, которым так часто перевязывают коробки с покупками и который хотя и «режет» руки, но зато точно не порвется (см. *Приложение к главе 6, Технический экскурс № 3*).

6.3. Поливинилхлорид

Повторяющееся звено	Российское обозначение	Международное обозначение
$\left[\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—} \right]_n$	ПВХ	

Этот полимер гораздо старше полиэтилена. Вы уже знаете, что впервые он был случайно получен еще в 1835 г. А.В. Реньо. Затем с этим полимером работали Э. Бауман, Г. Лемуан и И.И. Остромысленский. Промышленное производство поливинилхлорида начато только в 1927 г. в Германии фирмой I.G. Farbenindustrie. В послевоенный период и даже до 70-х гг. этот материал был доминирующим в полимерном мире, а в настоящее время занимает по масштабам производства стабильное второе-третье место. Причина столь высокого «статуса» ПВХ – доступное сырье, низкая цена, прекрасная перерабатываемость и очень ценные эксплуатационные свойства. Имеются в виду, прежде всего, диэлектрика, маслостойкость и негорючесть, а также прочность и высокая ударная вязкость. Есть и недостатки – слишком высокая жесткость и хрупкость материала, а также недостаточная морозостойкость и выделение ядовитых газов при термодеструкции. Дело в том, что температура разложения ПВХ (130–140 °С) значительно ниже температуры течения. Массовое распространение этого материала началось только после того, как американский инженер Вальдо Седона в 1937 г. обнаружил, что добавка некоторых веществ повышает гибкость и морозостойкость полимеров, а также снижает температуру их размягчения. Именно так повела себя смесь поливинилхлорида с тритолилфосфатом, гомогенизированная при 150 °С: хрупкий пластик превратился в резиноподобную массу, сохраняющую однородность и гибкость при охлаждении до комнатной температуры. Такие вещества называли пластификаторами (см. Полимерный словарь, 5.5.1 и Приложение к главе 5, Технический экскурс № 5), а явление – пластификацией. Это открытие вызвало настоящий переворот в технологии полимеров, в частности в технологии, да и в судьбе поливинилхлорида.

Области применения ПВХ поистине безграничны: пленки, покрытия, пищевая упаковка, водозащитная одежда, трубы для химического оборудования и дренажных систем, бензо- и антифризостойкие трубки, листовой материал для футеровки, детали обуви (каблуки, набойки), прокладочно-уплотнительные материалы, строительные материалы (сайдинг, линолеум, потолочная и др. плитка и т. п.), пенопласты, искусственная кожа, сепараторы аккумуляторов, тара, канцелярские и бытовые «мелочи» и, конечно, огромное количество изоляции для проводов и других электротехнических деталей.

Есть и другие, не уступающие ПВХ по диэлектрическим свойствам полимерные диэлектрики, например, тот же полиэтилен, но поливинилхлорид вы-

игрывает за счет своей негорючести. Ведь любое современное строение можно представить как систему помещений, буквально пронизанных проводами. Что произойдет при возгорании в одной из комнат? Правильно, огонь быстро распространится по всему зданию по заранее заложенным «фитилям». Но происходит это только в том случае, если изоляция поддерживает горение. Кислородный индекс ПВХ достигает 40 %, а это означает, что этот материал будет устойчиво гореть (не затухать в отсутствии источника огня) только в атмосфере, содержащей не менее 40 % кислорода. В земной атмосфере, напомним, содержится только около 21 % кислорода. Тем не менее продолжают поиски новых, все более эффективных антипиренов (см. Полимерный словарь) для ПВХ. Дело в том, что, даже не возгораясь, этот полимер подвергается при перегреве термодеструкции, а это вызывает выделение газов⁵¹, которые смертельно опасны сами по себе. При пожаре люди погибают от удушья гораздо раньше, чем от огня.

До массового распространения ПВХ основным материалом для изготовления электротехнических изделий был бакелит (карболит, он же фенопласт, см. 7.8). Этот материал более стоек к термоокислительной деструкции, чем ПВХ, но негибок, неэластичен и сильно проигрывает на стадии производства изделий. Карболит – реактопласт, поэтому скорость формования в пресс-формах ограничена скоростью поликонденсации. ПВХ, как и вся «большая четверка», является термопластом, что обеспечивает более высокую производительность и разнообразие методов формования (экструзия, литье под давлением, вальцевание⁵²).

Несколько слов о разработке И.И. Остромысленского – непластифицированном ПВХ. Печально и несправедливо, что изобретатель не увидел результата своей работы, но так бывает, когда ученый значительно обгоняет свое время. Сейчас непластифицированный ПВХ (или малопластифицированный, не более 10 % пластификатора) применяется для изготовления химически стойкого, прочного листового материала для химического оборудования. Материал этот в РФ называется винипластом, имеет плотность 1380 кг/м³, прочность на разрыв до 45–70 МПа, ударную вязкость 7–15 кДж/м²⁵³, электри-

⁵¹ Резкий удушающий запах разлагающегося поливинилхлорида знаком каждому свидетелю электрического замыкания в быту и на производстве (хотя сейчас выпускается большое количество проводов в полиэтиленовой и полипропиленовой изоляции) или горящего линолеума.

⁵² Для переработки ПВХ широко применяются также оригинальные промежуточные формы полимера – пластизоли и органозоли. Обе эти формы представляют собой концентрированные смеси тонкодисперсного порошка ПВХ (около 50 %) с пластификатором и с другими компонентами будущего материала. В случае органозоля для снижения вязкости в композицию добавляется еще циклогексанон, растворитель с довольно резким запахом, знакомым многим как запах новых кухонных клеенок. Смесь гомогенизируется при нагреве, приобретает тестообразную консистенцию и может наноситься на ткань или заливаться в формы. Затем композицию можно отвердить и в результате получается эластичный материал, например текстовинит – вид искусственной кожи. Таким способом можно производить и литые изделия: перчатки, сапоги, игрушки, тостостенные технические детали.

⁵³ Это довольно высокий показатель, например у одного из наиболее стойких к удару пластиков – поликарбоната «Дифлон» этот показатель составляет 120–140 кДж/м², у АБС-пластика – 100–150 кДж/м².

ческую прочность 26–60 кВ/мм, низкую теплопроводность и очень высокую химическую стойкость^{54,55}.

Широко известен также пластифицированный вспененный поливинилхлорид (т. н. винипор, или ППВХ), кажущаяся плотность – от 50 до 300 кг/м³. Эластичный винипор охотно используют в качестве материала амортизаторов и виброгасителей. Если же вспенивать непластифицированный ПВХ, то получится прекрасный плиточный тепло- и звукоизолирующий, нефте- и керосиностойкий материал, использующийся в строительстве, а также для изготовления непотопляемых предметов – спасательных жилетов, буйков, плотов и т. п.

Немалую роль в сверхбыстрой распространенности поливинилхлорида сыграли его сополимеры. Желание преодолеть недостаточную морозостойкость ПВХ привело к синтезу сополимера винилхлорида с винилацетатом – винилиту. В зависимости от содержания сомономеров получался либо твердый пластик, из которого делали т. н. винил, т. е. грампластинки (15 % винилацетата), либо гибкий листовой материал – один из вариантов искусственной кожи (40 % винилацетата), в последнем случае разогретый полимер наносят на тонкую хлопчатобумажную ткань с помощью каландров. Искусственная кожа имеет пониженную температуру размягчения и, особенно, хрупкости, ее морозостойкость достигает минус 60 °С.

Интересные свойства имеют сополимеры винилхлорида с метилметакрилатом (ММА). Сополимеры с 20 % ММА (винипроз и эстепроз) – это прозрачные или матированные листовые материалы для черчения и картографии, а с 50 % ММА – прекрасный обувной клей.

Сополимер винилхлорида с 3–7 % пропилена долгое время (до распространения полиэтилентерефталата) применялся для изготовления различных емкостей и бутылок для напитков.

Другая удачная и распространенная разновидность ПВХ – сополимер винилхлорида и винилиденхлорида. Используется за рубежом в основном в виде волокна с фирменным названием «Саран», которое начала выпускать американская компания Dow Chemical Company еще в 1940 г. Волокно обладает высокими прочностью и гибкостью, негорючестью, устойчивостью к действию солнечного света, «мягким грифом» (приятное на ощупь), ткани из него мало загрязняются и легко отстирываются (можно удалить следы чернил и жира просто с помощью мыла), не усаживаются и очень износостойки. Недостатки – низкие водопоглощение и теплостойкость, что и стало причиной ограниченного применения «Сарана» для изготовления одежды. Волокна из этого сополимера используются для изготовления разного рода драпировочных материалов, занавесей, ковров, бумаги для чайных пакетиков, а также в качестве фильтрующего материала.

⁵⁴ Основное применение винилпласта – изготовление труб и емкостей для химической промышленности.

⁵⁵ Находят также применение такие дублированные материалы, как слоистый ПВХ (сложенные листы винилпласта и пластиката), «Металлокор» (два листа винилпласта с перфорированным металлическим листом между ними) и «Ставинил», он же металлопластик (комбинация тонких листов металла и пленки ПВХ). Эти материалы имеют отличные механические и антикоррозионные свойства.

В СССР и в РФ распространение получила другая разновидность ПВХ, а именно хлорированный ПВХ (или перхлорвинил, марки ПСХ и ХПВХ), известный многим в виде медицинской ткани марки «Хлорин». Это негорючий материал, важным свойством которого является очень высокое поверхностное электрическое сопротивление. За счет действия статического заряда ткань оказывает терапевтический эффект⁵⁶, поэтому «Хлорин» используется для изготовления лечебного белья^{57,58}. При содержании хлора от 63 до 64 % полимер хорошо растворяется в ацетоне, что широко применяется в технике и в домашнем хозяйстве для быстрого склеивания изделий из самых различных материалов (см. 7.10), а также для производства очень хорошего, проверенного временем клея ХВК-2а. Другие применения «Хлорина» – негорючие фильтровальные и драпировочные ткани (например, занавеси в театрах).

Ряд сополимеров винилхлорида является основой атмосферо-, влаго- и химстойких лаков.

Ввиду огромного разнообразия сополимеров и композиций, содержащих полимер винилхлорида, простейшим, пожалуй, способом его определения является проба горением, а лучшие показатели – очень характерный запах (см. выше), самозатухание при удалении из пламени, выделение белого дыма. Еще при горении этих материалов пламя часто окрашивается в зеленый цвет (присутствие галогена, а точнее – хлора), а его верхушка – в голубой цвет.

Существует множество клеев, предназначенных для скрепления деталей из ПВХ, но наилучшие результаты дают уже упомянутые ткань хлорин и клей ХВК-2а. Можно также использовать самодельный клей состава: 100 в. ч. дихлорэтана, 40 в. ч. перхлорвиниловой смолы и 5 в. ч. дибутилфталата.



Сварка пленок ПВХ применяется не очень широко, но это отличный способ соединения листовых материалов. Лучше всего использовать нагрев горячим воздухом (промышленный фен с узким соплом, температура в устройстве 230–270 °С, на изделии – 200–220 °С) и т. н. «присадку» – сварочный пруток из пластика ПВХ. Пруток надо постепенно «укладывать» в шов, удерживая его под прямым углом к поверхности. Угол подачи горячего воздуха подбирают в пределах 20–45°. Оптимальные результаты при сварке винипласта дает соединение листов «встык», «впритык» и «угловой» (последние два способа для соединения листов, расположенных перпендикулярно друг к другу).

⁵⁶ Другой вариант получения терапевтического эффекта за счет статического электричества – т. н. электретные пленки. Электреты изготавливают путем охлаждения в сильном электрическом поле расплавов некоторых полярных полимеров. Заряды противоположного знака, генерированные при такой обработке, при охлаждении фиксируются в полимерной матрице и сохраняются на противоположных поверхностях пленки длительное время. Электретные пленки успешно используют как аппликатор при лечении, например, радикулита.

⁵⁷ «Хлорин» имеет аномально высокую величину усадки в горячей воде – до 55 %. Интересно, как стирают и стирают ли вообще белье из этой ткани?

⁵⁸ Подобный эффект (сильную усадку) имеет специальная электротехническая трубка из двухосноориентированного ПВХ. Трубку надевают на спайку проводов и прогревают, например, в пламени зажигалки. Усаживающийся на 60 % материал обеспечивает надежную и долговременную защиту контакта от воды.

6.4. Полистирол

Повторяющееся звено	Российское обозначение	Международное обозначение
$\left[\text{—CH}_2\text{—CH—} \right]_n$ 	ПС	 PS

Исторически полистирол (ПС) является старожилом среди четверки самых распространенных полимеров (см. 4.4.1). Промышленное производство ПС началось почти одновременно с производством ПВХ и на том же заводе фирмы I.G. Farbenindustrie (Германия) в 1927 г.⁵⁹ Метод синтеза также был близок – полимеризация в массе (т. е. без растворителя), а позже был разработан более технологичный суспензионный процесс. Первоначально этот прозрачный пластик считался органическим стеклом⁶⁰, но в этом качестве он скоро уступил место полиметилметакрилату (см. 7.4).

Полистирол имеет отличные диэлектрические свойства, очень хорошо перерабатывается всеми обычными методами, но размягчается... даже в кипящей воде, легко царапается, хрупок, неплохо горит. Казалось бы, не такой уж хороший материал! Но есть у полистирола скрытое «преимущество» – это на редкость «многоликий» полимер, причем каждая его новая ипостась была непредсказуема. Сначала, потеряв «должность» оргстекла, ПС нашел себя как диэлектрик. Еще до войны (а в некоторых областях техники и в наше время) именно из него изготавливали массу электротехнических деталей, особенно для высокочастотной техники. Наверное, полиэтилен вытеснил бы нашего героя и с этой позиции, но, не дожидаясь этого, стирол стал компонентом нового синтетического каучука (немецкий – BUNA-S, 1938 г. и американский – GR-S, 1942 г.⁶¹), а это уже стратегический материал (см. 4.3.2). Между прочим, BUNA-S до сих пор остается самым крупнотоннажным синтетическим каучуком.

Следующими проявлениями особой живучести полистирола стали т. н. ударопрочный полистирол и пластик АБС (сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола⁶²). В России первый из этих сополимеров называют УП, а его

⁵⁹ В германской разработке активнейшее участие принимал русский ученый И.И. Остромысленский (см. 4.2.1, 4.3.1 и 4.4.2).

⁶⁰ Напомним, что к тому времени было уже, как минимум, три вида оргстекла: целлулоид (пластифицированная нитроцеллюлоза), мочевиноформальдегидная смола и целлон (ацетатцеллюлоза).

⁶¹ Несколько позднее – синтетический каучук СКС в СССР.

⁶² Существуют и другие сополимеры стирола: САН (стирол + акрилонитрил), МС (стирол + метилметакрилат), МСН (метилметакрилат + стирол + акрилонитрил), также обладающие ценным комплексом свойств.

международное обозначение – ASR (advanced styrene resine, т. е. улучшенная полистирольная смола). Оба продукта получают полимеризацией стирола в присутствии мелкодисперсного полибутадиена (около 10 %); в случае АБС в качестве сомомера используется также акрилонитрил. Гибкие полибутадиеновые зерна играют роль амортизаторов или «центров снятия механического напряжения», позволяющих рассредоточить энергию удара и не допустить хрупкого разрушения изделия, и это придает пластику высокую ударную вязкость. Полистирольные и полиакрилонитрильные участки макромолекул, в свою очередь, одаривают новые «ипостаси» полистирола высокими прочностью и жесткостью. АБС раза в два дороже полистирола, но это не снижает огромного спроса, что совсем не удивительно. АБС-пластик обладает удивительно удачным комплексом свойств: жесткость и высокая ударная вязкость, удивительная прочность и гибкость, маслобензостойкость и хорошие диэлектрические свойства, стойкость к кислотам, щелочам, солям и в то же время растворимость в ацетоне. Из АБС делают множество изделий, в том числе крупногабаритных, и в настоящее время наш современник, особенно офисный работник, встречается с АБС очень часто. Происходит это не потому, что его больше других пластиков, просто из АБС делают ударопрочные корпуса компьютерной и другой аппаратуры, с которой мы постоянно контактируем. Все эти принтеры, факсы, колонки, телевизоры, кондиционеры и т. д., и т. п. А еще из этого материала изготавливают крупногабаритные и тонкостенные емкости, защитные каски и шлемы (дешевле поликарбоната, а по свойствам даже очень неплохо), корпуса телефонов, чемоданы, игрушки, трубные соединения и, между прочим, каблуки дамской обуви (видимо, очень высока нагрузка). Причем здесь соединительные детали для труб? Да есть такое полезное свойство у АБС: довольно хорошая и быстрая растворимость в хлорсодержащих и кетонных растворителях. Если смочить такой соединительный патрубок ацетоном и надеть его на трубу, то растворитель быстро испарится, а набухший в поверхностном слое полимер образует герметичное и «мертвое» соединение.

Но и это не все. Как бы подтверждая и закрепляя свой статус супержизнучего материала, полистирол предстал перед нами в виде всем известного упаковочного и тепло-, влаго- и звукоизолирующего вспененного материала стиропор⁶³, в обиходе просто пенопласт, международное обозначение – EPS

⁶³ Есть у пенополистирола и такое интересное свойство как способность почти мгновенно растворяться в толуоле. Неоднократно приходилось наблюдать за первокурсниками на кафедре полимеров, которые заворуженно наблюдали, как в стаканчике с толуолом буквально на глазах исчезает упаковочный пенопласт, по объему превышающий объем растворителя в десятки раз (добавляют полимер, конечно, в виде небольших кусочков). Процесс похож на таяние снежинок, когда они касаются поверхности воды, а зрелищный эффект объясняется: а) очень большой площадью поверхности контакта растворитель–полимер, б) низким кажущимся удельным весом гранул и в) близкими значениями коэффициентов преломления растворителя и растворяющегося вещества. Последнее обстоятельство делает смоченные растворителем частицы «невидимыми», ведь на самом деле полимер не способен раствориться мгновенно. Кстати, наверное, не все знают, что полистирол неплохо растворяется и в смеси доступных растворителей ацетона и бензола, взятых в равных количествах.

(expandable polystyrene, т. е. расширяющийся полистирол). Существуют разновидности пенопласта с различной плотностью и, соответственно, прочностью и жесткостью, что до известной степени позволяет рассматривать его как конструкционный материал.

Всем известны также различные ванночки и коробочки для пищевых продуктов (йогурт, сметана, творожок и т. п.) и одноразовая посуда (тарелки, ложки, вилки, стаканчики). Они изготовлены из ориентированной и довольно тонкой пленки полистирола⁶⁴. В такой форме полимер не только гибок, но и неплохо пропускает водяные пары, т. е. «дышит».

Кто знает, быть может полистирол все еще не раскрыл до конца свой потенциал, и можно ждать его новых перевоплощений? (См. Приложение к главе 6, Технический экскурс № 5.) Несомненная востребованность и перспективность этого материала стимулируются его традиционно низкой ценой.

Распознать полистирол довольно просто. Это, чаще всего, прозрачный (бывает матовый, белый или окрашенный), красивый, хрупкий в более толстых слоях, легко царапающийся и легко размягчающийся при подогреве полимер. Горит хорошо, даже вспыхивает, но очень сильно коптит с выделением характерного запаха, в котором (как утверждают некоторые) можно различить цветочный компонент, характерный для стирола.

В заключение приведем показатели основных свойств полистирола и некоторых его сополимеров.

Таблица 6.4

Основные физико-механические, теплофизические и электрические свойства полистирола и некоторых его сополимеров

Показатель	Полистирол	Ударопрочный полистирол	АБС
Плотность, кг/м ³	1050–1070	1050–1070	1040
Прочность на разрыв, МПа	40–45	20–25	39–53
Удлинение при разрыве, %	1–2	25–40	10–25
Температура размягчения, °С	82–95	85–100 (теплостойкость по Вика)	90–105
Ударная вязкость (с надрезом), кДж/м ²	1,5–2,0	5–12 (с надрезом) 35–70 (без надреза)	20–55 (с надрезом)
Светопропускание, %	< 90 (блочный)	–	–
Коэффициент рефракции	1,59 (блочный)	–	–
Электрическая прочность, кВ/мм	20–22	–	–
Какими растворителями клеить	Толуол, бензол, дихлорэтан, четыреххлористый углерод		

⁶⁴ Последнее время все чаще эти изделия формируют из полипропилена.

ПРИЛОЖЕНИЕ К ГЛАВЕ 6

Технический экскурс № 1

Для качественного проведения идентификации полимеров способом сжигания используют прокаленную на спиртовке медную проволоку толщиной 0,5 мм. На одном конце проволоки делают небольшую петлю, а на другой надевают резиновую или пластиковую трубочку, чтобы не обжечь руки. В петлю помещают небольшой кусочек полимера и вносят его в среднюю часть бесцветного пламени спиртовки. Все происходящее далее надо внимательно наблюдать и хорошо запомнить.

Во-первых, необходимо выяснить, горит ли полимер в пламени и как изменяется вид пламени (цвет, дым, искры).

Во-вторых, надо вынести полимер из пламени и выяснить, горит ли он без внешнего источника нагрева, а если гаснет, то как быстро.

В-третьих, следует обратить внимание на изменения физического состояния полимера: плавится или размягчается до резиноподобного состояния, падают ли с проволоки капли расплава, какой запах имеют выделяющиеся летучие продукты деструкции.

В-четвертых, надо пристально рассмотреть твердый остаток после сгорания образца (если он есть). Количество остатка, его цвет, степень твердости и прочности, запах – все это имеет значение.

Технический экскурс № 2

1. Приведенное в 6.2 объяснение строения пространственных изомеров полипропилена является упрощенным. Дело в том, что в макромолекулах полипропилена присутствуют атомы углерода, связанные с четырьмя различными заместителями (это каждый второй атом в цепи, а именно те атомы, к которым присоединена метильная группа). Такие атомы в органической химии называют «ассиметрическими», и их наличие порождает необычный вид изомерии – т. н. зеркальную изомерию (она же оптическая изомерия, или энантиомерия). В энантиомерах заместители могут быть расположены в двух пространственных конфигурациях, представляющих собой зеркальные отражения друг друга (рис. 6.4). Все физические и химические свойства энантиомеров идентичны, кроме одного –

направления, в котором поворачивается поляризованный свет, проходящий через раствор этого вещества.

2. Более корректно говорить, что в атактическом полимере ассиметрические атомы углерода R- (лат. Rectus – правый) и S- (лат. Sinister – левый) конфигураций чередуются хаотически, в изотактическом полимере все такие атомы имеют одну (R- или S-) конфигурацию и, наконец, в синдиотактическом полимере ассиметрические атомы углерода R- и S-конфигураций чередуются.

3. Чрезвычайно ценным оказалось использование катализаторов Циглера–Натта для полимеризации диенов, т. е. в синтезе СК, особенно полибутадиена и полиизопрена. За счет преимущественно цис-строения мономерных звеньев полученных таким образом полимеров удалось вплотную приблизиться к свойствам натурального каучука, а по некоторым параметрам даже превзойти их.

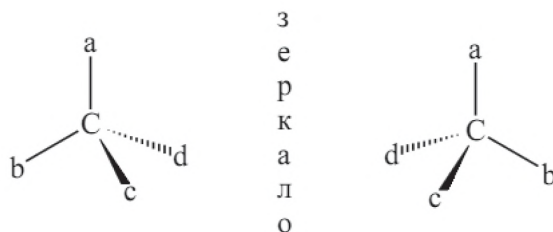


Рис. 6.4. Зеркальные изомеры: две молекулы с центральным ассиметрическим атомом углерода. Можно видеть, что никакими вращениями молекул нельзя достигнуть их совмещения.

Такое совмещение, впрочем, возможно, если вывернуть эту структуру «наизнанку», подобно тому, как ветер выворачивает зонтик, но это было бы уже изменением строения молекулы, т.е. химической реакцией

Технический экскурс № 3

1. Полипропилен – многогранный по числу областей применения материал. Из всех других синтетических полимеров полипропиленовое волокно обладает наименьшим удельным весом, почти не накапливает зарядов статического электричества, очень мало поглощает воду и практически не меняет при этом свойств. Полипропиленовое волокно гораздо прочнее, жестче и устойчивей к крипу, чем волокно полиэтиленовое. Полипропиленовые волокна обладают и таким уникальным свойством, как полное отсутствие «пиллинга» (см. Полимерный словарь). Это означает, что волокно не имеет склонности к расщеплению на волоконца, т. е. к «распушению» – настоящему бедствию синтетических тканей.

2. Полипропилен – лучший материал для изготовления морских канатов и канатов вообще⁶⁵. Волокно совершенно не поддается гниению и набуханию в воде, маслостойко. Более того, канаты из этого полимера даже не тонут в воде (плот-

⁶⁵ В некоторых отношениях конкуренцию ПП волокнам составляет полиформальдегидное волокно (см. 7.1.7).

ность меньше 1000 кг/м) и не теряют прочность в увлажненном состоянии. Полипропиленовые канаты прочнее и легче канатов из других синтетических полимеров и, тем более, из манильской пеньки.

3. Изготовление одежды на основе полипропиленового волокна не получило широкого распространения, несмотря на большие практические преимущества (незначительная усадка, красивый внешний вид, устойчивость к действию моли и плесени, износостойкость, хорошие теплоизоляционные свойства и др.). Причина – низкие водопоглощение и смачиваемость (см. Приложение к главе 4, Технический экскурс № 10).

4. Стереорегулярность, как оказалось, не всегда является положительным фактором строения полимера. После ошеломляющего успеха с полипропиленом Дж. Натта возлагал большие надежды на изотактический полистирол. Этот полимер успешно синтезировали, но температура его плавления оказалась равна 237 °С (у атактического полистирола, напомним, этот показатель составляет всего 82–95 °С). Казалось бы, прекрасно, новый недорогой теплостойкий крупнотоннажный полимер, но... как его перерабатывать, ведь полистирол остался полистиролом, только температура его разложения стала гораздо ниже температуры размягчения. Так и остался стереорегулярный полистирол достижением полимерной химии, но не технологии.

Исторический экскурс № 4

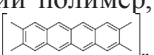
1. Дж. Натта в 1952 г. слушал лекцию К. Циглера и очень заинтересовался полученными им результатами. К. Циглер был приглашен в Италию, где и состоялось продуктивное сотрудничество ученых.

Эти ученые идеально дополняли друг друга: К. Циглер – «чистый» ученый, в высшей степени добросовестный, методичный, скрупулезный исследователь (к тому же немец по национальности) и Дж. Натта – энергичный, хваткий, экспансивный, напористый, невероятно трудоспособный, склонный не только к лабораторным исследованиям, но и к промышленному освоению научных достижений (итальянец, ничего не подделаешь!). Были у этого тандема и свои проблемы: большую часть времени ученые работали раздельно, и однажды Дж. Натта, не проинформировав коллегу, счел возможным запатентовать на свое имя одну из разработок, связанную с получением полипропилена. К. Циглер был крайне возмущен этим поступком. Дело дошло до того, что коллеги и соавторы не общались и даже не говорили друг с другом в течение нескольких лет. Примирение произошло только в 1963 г. в Стокгольме на вручении Нобелевской премии.

2. Во вступительной речи председателя комиссии по присуждению Нобелевской премии было отмечено, что открытие Дж. Натта «...разрушило монополию природы в области стереорегулярных полимеров».

3. Полипропилен Дж. Натта в коммерческом отношении был не менее успешен, чем полиэтилен К. Циглера, и также принес ученому настоящее богатство. Первым хозяином патентов Дж. Натта стала итальянская фирма «Монтекати́ни», торговая марка нового материала «Моплен».

4. Дж. Натта был лауреатом многих научных премий. В 1969 г. он был награжден золотой медалью им. М.В. Ломоносова АН СССР.

5. Катализаторы Циглера–Натта дают много возможностей для получения необычных и, главное, регулярных структур. Так были получены как поли-цис-1,4, так и поли-цис-1,2 -бутадиены. Первый – высококачественный синтетический каучук (в СССР и в РФ – СКИ⁶⁶), второй – своеобразная регулярная «гребенка» с боковыми винильными группами ($\text{CH}_2=\text{CH}-$). Последняя структура позволила через внутримолекулярную циклизацию получить термостойкий полимер, состоящий исключительно из конденсированных бензольных ядер .

6. Несколько слов о LLDPE, т.е. о ЛПЭНП, линейном полиэтилене низкой плотности. Этот полимер появился на рынке в 1978 г. и с тех пор его производство растет опережающими темпами. Почему? Прежде всего, из-за преимуществ метода получения и свойств конечного продукта. Синтез идет в газовой фазе, на взвешенных в потоке газа частицах катализатора (хорошо известный химикам-технологам «кипящий слой»). Растворитель, стадии отмывки и сушки не требуются, экономия энергии до 30 %, полученный порошок ПЭ может быть непосредственно использован для переработки в изделия, прочность сополимера в 2 раза превышает прочность ПЭВД, он морозо- и трещиностоек. Что же удивительного, что эта разновидность полиэтилена оказалась так востребована? Для нас же важно, что если даже такой малообещающий с точки зрения разнообразия свойств материал, как полиэтилен, оказался почти безграничен и по способам получения, и по свойствам, то что говорить о полимерах более сложной структуры?!

Технический экскурс № 5

1. Хорошей иллюстрацией к неисчерпаемой многоликости полистирола может служить изобретение в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва) т. н. «сверхсшитого» полистирола. Создатели этого необычного материала не пошли слепо по пути теории, постулирующей обязательное уплотнение полимера при его сшивке. Они задались вопросом: а что если в качестве мостиков между макромолекулами использовать достаточно длинные и достаточно жесткие «молекулы-распорки»? Сказано – сделано, практически в каждом повторяющемся звене появилось по мостику⁶⁷. В результате после удаления растворителя получился материал с очень необычными, на первый взгляд взаимоисключающими свойствами. Как расценить тот факт, что «сверхсшитый» полистирол сильно набухает в растворителях, даже не смачивающих этот полимер (в метаноле, например)?! Это же явно противоречит термодинамике! Оказывается, что это не так, просто

⁶⁶ Разработку технологии производства изотактического полиизопрена в СССР выполнил ученик В.Н. Ипатьева профессор М.С. Немцов. Эта работа была отмечена в 1964 г. Ленинской премией.

⁶⁷ Это очень высокая степень сшивки, поэтому материал и назвали «сверхсшитым». Такая густая сетка необходима для предотвращения смыкания звеньев цепи под действием межмолекулярных сил (см. ниже).

мы имеем дело с более сложным случаем. Цепи «сверхсшитого» полистирола, как и в обычном материале, стремятся максимально сблизиться, т. к. такое положение соответствует снижению внутренней энергии. Положение своеобразно тем, что «молекулы-распорки» допускают это сближение только до некоторого предела. Поэтому плотность обычного полистирола – 1050 кг/м^3 , а его «сверхсшитого» варианта – всего 700 кг/м^3 , а это свидетельствует о существовании значительного свободного объема. В этой ситуации минимуму свободной энергии соответствует не максимальное сближение (что невозможно), а состояние дистанцирования цепей друг от друга, но (внимание!) только в случае заполнения ячеек каким-либо веществом, которое способно хоть как-то взаимодействовать с полимером и снижать внутреннюю энергию системы в целом. Поэтому даже несмачивающий растворитель может вызвать набухание материала, т. к. в существующих условиях это становится термодинамически более выгодным, чем ненаполненная ажурная решетка сшитых полимерных цепей.

Теперь риторический вопрос: а что произойдет с веществами, имеющими хоть какое-то сродство к полистиролу, т. е. с неполярными или немного полярными молекулами? Очевидно, что они будут жадно втягиваться в полимерную матрицу, причем из-за наноразмеров⁶⁸ пустот площадь поверхности поглощения и количество поглощенного вещества будут необычайно велики. Что это означает? Да то, что мы имеем исключительно эффективный адсорбент. Новый материал имеет удельную площадь поверхности до 2000 м^2 на 1 г ⁶⁹ и поглощает до 3 г вещества на 1 г собственного веса, причем может «вытягивать» это вещество даже из сильно разбавленных растворов. Почему это важно? Да потому, что это открывает путь решения сложнейшей и актуальнейшей задачи – очистки промышленных сточных вод.

Вот еще один пример беспримерного разнообразия свойств и возможностей применения высокомолекулярных соединений, вот еще один пример безграничных возможностей человеческого разума, вот еще один пример «полимерной специфики»!

2. Совершенно логична мысль о том, что ячейки «сверхсшитого» полистирола могут быть не только сверхмощным адсорбентом, но и не менее эффективными центрами катализа. При переходе к наноразмерам свойства химических веществ резко меняются, часто растет и их каталитическая активность. Общей бедой нанодисперсных материалов является их склонность к образованию агрегатов, в которых затруднен доступ к активной поверхности, «сверхсшитый» полистирол решает эту проблему, и наночастицы, закрепленные в ячейках, проявляют максимально возможную активность. В настоящее время с помощью подобных систем успешно осуществлены технологические процессы каталитического гидрирования и изомеризации органических соединений.

⁶⁸ К нанобъектам принято относить частицы, хотя бы один из размеров которых находится в пределах от 1 до 100 нм , т. е. $(1 - 100) \cdot 10^{-9} \text{ м}$. В веществах с такой степенью дисперсности очень велика доля атомов (молекул), находящихся в поверхностном слое, а такие атомы имеют совершенно другие свойства. Например, именно разница свойств наружных и внутренних атомов жидкости обуславливает ее поверхностное натяжение.

⁶⁹ Для сравнения: удельная площадь поверхности силикагеля не превышает $800 \text{ м}^2/\text{г}$, а лучших марок активированного угля – $1500 \text{ м}^2/\text{г}$.

3. Пенополистирол (стиропол) – один из наиболее часто встречающихся видов полимерного мусора, а ведь в руках знатока полимеров это отличное сырье для различного рода поделок. Например, раствор полимера в смеси (1:1) ацетон/бензол (или толуол, или в чистом толуоле, или в CCl_4 , или в дихлорэтано) с добавкой (5–10 об. %) скипидара – прекрасный защитный и декоративный материал. Им можно изолировать провода, спаи, создать красивое защитное покрытие дерева или металла. Этой же смолой можно склеить стекло или загерметизировать в нем трещину. Можно, подобно янтарю, «законсервировать» насекомых, фрагменты растений, визуализировать шлифы минералов, а можно изготовить экзотическое голубое покрытие на медных, бронзовых или латунных изделиях. Почему голубое? Да просто добавка в раствор полимера канифоли запустит реакцию ее кислотных компонентов с медью. Образуется небольшое количество гидратированной соли этого металла, имеющей характерный голубой цвет.

4. Вальдо Семон (Semon, Waldo, 1898–1999), работавший над понижением хрупкости поливинилхлорида, пытался добиться этого регулируемым отщеплением от полимера хлористого водорода. Для этого ученый прогревал порошок ПВХ в среде высококипящего растворителя – триэтилфосфата. Полимер впитал растворитель и приобрел столь желанную гибкость и даже эластичность, т.е. произошло то, что мы называем сейчас пластификацией. Яркий пример случайного изобретения, кардинально повлиявшего на развитие технологии пластмасс. В. Семон известен еще тем, что во время Второй мировой войны внес значительный вклад в реализацию проекта по созданию каучука GR-S.

ПОЛИМЕРНАЯ «МОЗАИКА» (ЭКСПРЕСС-ПУТЕШЕСТВИЕ ПО МИРУ ПОЛИМЕРОВ)

Среди немыслимых высот цивилизации
Мы заблудились, как карась в канализации¹.

Читатель вправе спросить: а почему мне предлагается именно «экспресс-путешествие», а не подробный курс свойств полимеров? Очень просто, современная полимерная «мозаика» включает не только немалое число конкретных высокомолекулярных соединений, но и необозримое множество материалов на их основе. Добавьте сюда широчайшую гамму свойств этих веществ, огромное количество областей и способов применения, непростые для новичка химические названия... Такой объем информации просто неподъемен, да и цель мы имеем другую: ознакомление с миром полимеров в объеме, необходимом для уверенной в нем ориентации, и не более того (по крайней мере, на текущем этапе).

По этим причинам в данной главе рассказывается только о тех высокомолекулярных соединениях (и не обо всех из них!), которые по праву заслужили «титул» незаменимых. Эти материалы уступают «большой четверке» (см. гл. 6) и по объему производства, и по числу областей применения, но ни в коем случае по значению в современной технике. Впрочем, лишних материалов нет, каждый полимер – результат долгого развития и борьбы за место под солнцем.

7.1. Полиэфирные смолы

Начнем с полиэфирных смол. Этот класс высокомолекулярных соединений особенно многочислен, а общим для него является присутствие в повторяющихся звеньях макромолекул сложных ($\text{O}=\text{C}-\text{OR}$) или простых ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) эфирных связей. Материалы, основой которых являются эти полимеры, имеют широчайший диапазон свойств, то же относится и к областям их применения.

¹ Перефразированный «гарик» русского поэта И. Губермана. В оригинале: «Среди немыслимых побед цивилизации мы одиноки, как карась в канализации».

7.1.1. Полиэтилентерeftалат



Повторяющееся звено	Российское обозначение	Международное обозначение
$\left[-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \right]_n$	ПЭТФ	 PET
		 PETE

Таблица 7.1

Основные физико-механические и теплофизические свойства полиэтилентерeftалата (пленка)

Показатель	Значение	Примечание
Плотность, кг/м ³	1380	Аморфно-кристаллическая форма
Прочность на разрыв, МПа	100–180	После прогрева при 150 °С
Разрывная прочность, км ²	40–50 и до 70	Для нити
Относительное удлинение при разрыве, %	50–60	–
Модуль упругости при растяжении, МПа	2900–3800	–
Температура плавления, °С	260–265	Толщина пленки от 5 · 10 ^{–6} до 5 · 10 ^{–5} м
Коэффициент теплопроводности, кал/(см·с·°С)	3,63 · 10 ^{–4}	–
Морозостойкость, °С	–155	–
Температурный коэффициент линейного расширения, 1/°С	27 · 10 ^{–6}	–
Пропускание, % видимого света УФ-лучей	≤ 90	Пропускание для УФ-лучей резко снижается при длине волны 3150 Å
Усадка, %	≤ 5	При 150 °С
Удельное электрическое сопротивление, Ом · см	10 ¹⁶ –10 ¹⁹	–
Водопоглощение (по массе), %	0,5	–

² Разрывная прочность (устаревший, но иногда упоминаемый в литературе показатель) – это длина нити (волокна), которая разорвалась бы под собственным весом в свободноподвешенном состоянии. Измеряется в м или км.

Если говорить о частоте, с которой наш современник сталкивается с теми или иными полимерами, то с полиэтилентерефталатом может конкурировать только полиэтилен. Дело в том, что столь популярные 1,5-, 2, 5-литровые и всякие другие бутылки, банки, контейнеры и пузырьки для напитков, лекарств, шампуней и прочего делают именно из полиэфира на основе этиленгликоля и терефталевой кислоты. Довольно широко применение этого полимера и в качестве упаковочного материала, но гораздо более масштабно производство волокон и тканей под названием лавсан³ (в США – *dacron* и *mylar*, в Великобритании – *terylene*). Часто это волокно и ткани из него называют просто полиэфирными, впрочем, сегодня сверхпопулярны англицизмы, поэтому многим ближе название полиэстер (*polyester*), что означает тоже самое – полиэфир⁴. Полиэтилентерефталатное волокно считается полноценным заменителем шерсти и широко применяется в виде смесей с различными натуральными и синтетическими волокнами для придания ткани прочности, износостойкости и малосминаемости⁵.

Впервые (в 1941 г.) полиэтилентерефталат синтезировали английские ученые Д.Р. Уинфилд (*John Rex Whinfield*) и Д.Т. Диксон (*James Tennant Dickson*). При этом, вероятно, были использованы результаты работ У.Х. Карозерса, который еще в начале 30-х гг. синтезировал сложные полиэфиры, но не сконцентрировал на них свои исследования, т. к. по иронии судьбы ароматические дикарбоновые кислоты (прежде всего, терефталевая кислота) не попали в круг исследованных мономеров, а у полностью алифатических полимеров был недостаточно высокий уровень физико-механических и теплофизических свойств (см. 4.4.5). Производство полиэтилентерефталата, как и многих других инновационных высокомолекулярных продуктов, начала после Второй мировой войны американская фирма E.I. du Pont de Nemours.

На примере этого полиэфира хорошо просматривается связь химической структуры со свойствами материала. Макромолекула полиэтилентерефталата имеет линейное строение, сочетает наличие «молекулярных шарниров» (сложноэфирные и этиленовые группы) с жесткими ароматическими циклами, превалирующую неполярную углеводородную структуру с полярными участками. Это и определяет характерный для этого полимера удивительно удачный комплекс свойств: высокая прочность и теплостойкость, отличные волокнообразующие свойства, способность к кристаллизации, прозрачность, очень хорошие диэлектрические свойства, негигроскопичность⁶ и водо-

³ Не все, вероятно, знают, что красивое, столь привычное и так похожее на специфические названия полимерных материалов слово «лавсан» является на самом деле «академической» аббревиатурой: лаборатория высокомолекулярных соединений академии наук.

⁴ Не перепутайте с *polyether*, что по-английски означает тоже полиэфир, но только простой. К этой группе полимеров относятся полиформальдегид и полиоксиэтилен.

⁵ По этому показателю лавсановая ткань превосходит шерстяную в 2–3 раза.

⁶ Маленькая подсказка: если в справочнике отмечен низкий уровень водопоглощения, то это означает, что электрическая изоляция, изготовленная из этого полимера, очень надежна, т. к. вода не способна существенно ухудшить ее качество (см. также политетрафторэтилен, полиэтилен, полипропилен, полистирол).

стойкость, биоустойчивость, нерастворимость при комнатной температуре в органических растворителях, химическая устойчивость (кроме концентрированных щелочей, особенно водного раствора аммиака). Изделия из полиэтилентерефталата обладают высокой гибкостью, стойкостью к истиранию и действию солнечного света⁷, к действию моли и микроорганизмов.

Своеобразен фазовый состав полимера и его изменения при температурных воздействиях. Лавсановую пленку получают экструзией расплава полимера и сразу быстро охлаждают, делается это для того, чтобы предотвратить кристаллизацию. Если же пленку подвергнуть быстрому двухосному растяжению при температуре выше 80 °С, то полимер кристаллизуется, но только частично, сохраняя еще много аморфной фазы⁸. Ориентированные макромолекулы полимера сохраняют термодинамически неравновесное состояние в течение неограниченно долгого времени, но если такую пленку снова нагреть, то она сильно усаживается, плотно стягивая находящийся внутри нее объект. Если упаковка из такой термоусаживающейся РЕТ-пленки герметична, то в ней очень удобно разогревать или даже сразу подвергать кулинарной обработке замороженные продукты. Практичные американцы назвали такую упаковку *heat-and-serve packaging*⁹.

Если экструзионную лавсановую пленку растянуть в тех же условиях до 3–4-кратной степени и (главное!) выдержать ее некоторое время под механическим напряжением, то произойдет более глубокая кристаллизация, что придаст материалу стабильность размеров, которую уже не удастся нарушить вплоть до температуры плавления кристаллов полимера, а она гораздо выше (см. табл. 7.1).

Склеивание полиэтилентерефталата проблематично и лучше, по возможности, его избегать. После травления щелочью и/или шерохования изделия из этого полимера можно скрепить клеями типа 88 (на основе наирита, т. е. полихлоропрена), но надежность такого соединения не велика. В промышленности в этих целях применяют раствор смолы ТФ-60 или полиуретанового клея «Орбита». Но где их взять домашнему мастеру? Пленки ПЭТФ довольно надежно скрепляются с помощью липкого скотча, и именно так до наступления эпохи цифровой записи соединяли куски разорванной магнитофонной или видеоленды. Кстати, самый прочный и надежный скотч выпускается именно на полиэтилентерефталатной основе¹⁰.

⁷ Относительная устойчивость полиэтилентерефталата к УФ-лучам при всей своей ценности имеет и тот недостаток, что разбросанные по всей стране бутылки очень медленно разрушаются даже на солнце, а тем более в тени.

⁸ Аморфное строение вещества, в отличие от кристаллического, характеризуется отсутствием порядка в расположении элементов структуры, в данном случае – сегментов макромолекул (см. 5.6). Аморфные полимеры имеют меньшую прочность и жесткость, чем кристаллические формы, размягчаются в более широком диапазоне температур, иногда прозрачны.

⁹ Вольный перевод с англ.: «Нагрей и подавай на стол».

¹⁰ Пленка поликарбоната (см. 7.1.5) превосходит ПЭТФ в качестве кино-, видео- и магнитофонной ленты, а равно – основы скотча, но первые три применения уже неактуальны, а скотч, в большинстве случаев, и так всех устраивает.

О применении полиэтилентерефталата было уже много сказано. Добавим, что веревки, канаты, сети, корд и паруса из этого полимера остаются сильнейшим конкурентом нейлону и полипропилену, постепенно уступая позиции последнему. Из лавсановой нити изготавливают сетки бумагоделательных машин, заменяя в этом применении дефицитную и дорогую бронзу. Сохраняет полимер свои позиции и как электроизолятор в самых различных радио- и электротехнических устройствах.

Экспресс-определение полиэтилентерефталата, как и многих других полимеров, можно провести без специального оборудования и химических реактивов. Это легко сделать, просто внимательно наблюдая за поведением полимера при нагреве¹¹. Сначала ПЭТФ (в виде пленки или кусочка, вырезанного из бутылки) сильно контрактирует (см. Полимерный словарь) за счет реализации скрытых напряжений и кристаллизации, затем плавится с образованием вязкой желтоватой жидкости, которая затем быстро темнеет из-за окисления кислородом воздуха. Далее происходит обугливание и охрупчивание материала. Горит полиэтилентерефталат желтым пламенем, с выделением копоти¹² и довольно неприятного запаха со сладковатым оттенком; при удалении образца из зоны огня самозатухание происходит, но не сразу. Если же образец погасить принудительно, то оплавленные капли оказываются довольно прочными (трудно разрушить сжатием между пальцами).

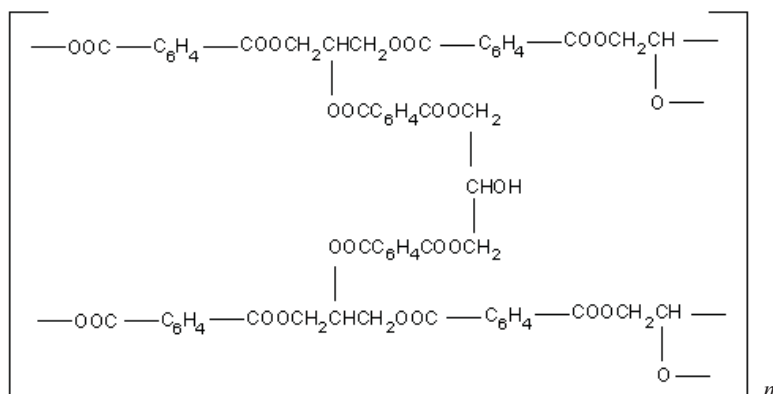
7.1.2. Алкидные смолы

Само название – алкидные смолы¹³ (alkyd) – является измененной аббревиатурой английских слов **AL**cohol (спирт) и **aCID** (кислота). Алкидными полимерами принято называть продукты поликонденсации поликарбоновых кислот и многоатомных спиртов (имеются в виду мономеры с функциональностью, равной двум или большей, но не больше четырех):

¹¹ Этим способом, однако, не удастся отличить лавсан от его ближайшего химического «родственника» – полибутилентерефталата.

¹² Выделение копоти или черного дыма вообще характерно для горения непредельных, особенно ароматических, полимеров (полистирол, ПЭТФ, фенопласты и др.), хотя и не является их прерогативой. В одинаковых условиях сжигания выделяется тем больше неокисленного углерода, чем больше было соотношение этого элемента к водороду и к кислороду в исходном соединении. Например, этанол сгорает в спиртовке полностью (соотношение $C : H : O = 2 : 6 : 1$), а изопропанол ($3 : 8 : 1$) и, тем более, бутанол ($4 : 10 : 1$) – коптят. В целях экономии этанола можно использовать этиленгликоль (соотношение $2 : 6 : 2$), но для снижения вязкости все же придется разбавить последний 20–30 % спирта, а то горючее не будет успевать подниматься по фитилю.

¹³ Исторически термин «смолы» происходит от природных смол и бальзамов. Хотя термин некорректен по отношению к полимерам, он до сих пор широко применяется как за рубежом (англ. – polymer resins), так и в РФ.



Даже минимальных знаний о закономерностях поликонденсации (см. 4.4.5) достаточно, чтобы понять: в результате такой реакции образуются разветвленные или сшитые структуры, а именно такое строение приводит к повышенной прочности и, в какой-то степени, к хорошей адгезии полимера. Это сочетание свойств особенно важно для красок, эмалей и покрытий, которые и являются основной сферой применения алкидных смол.

Начало синтезу разветвленных полиэфиров положил еще Й.Я. Берцелиус, который в 1847 г. провел реакцию глицерина с винной кислотой. Этот синтез относится к случаю т. н. «неосознанных полимеров» (см. 4.4.1), поэтому он не получил развития и применения, так же как неплавкий продукт реакции глицерина, янтарной и лимонной кислот, полученный ван Беммеленом в 1856 г. Научный подход к изучению алкидных полимеров положил в 1901 г. Смит, но практическое значение его исследования получили только после изобретения способа получения дешевого фталевого ангидрида (через окисление нафталина), а это произошло в 1918 г. Новый импульс применению алкидных смол дало открытие того факта, что введение в их состав непредельных жирных кислот существенно повышает качество покрытий. Эти кислоты содержатся в природных, т. н. «высыхающих» маслах (см. Приложение к главе 4, *Технико-исторический экскурс № 8, п. 7*), особенно в льняном или конопляном. Для синтеза алкидных полимеров наиболее широко применяются следующие мономеры: глицерин, пентаэритрит, этиленгликоль, фталевый и малеиновый ангидриды, терефталевая, адипиновая и себациновая кислоты.

Применение различных комбинаций мономеров, высыхающих масел и модифицирующих добавок дает практически неограниченный простор для синтеза полимеров с различными свойствами. К тому же, вторичные оксигруппы в многоатомных спиртах гораздо менее активны, чем первичные. Это дает возможность первоначально синтезировать растворимый линейный полиэфир, способный к переработке (т. е. к нанесению краски на поверхность), а затем в необходимый момент поднять температуру (или ввести сиккатив, см. Полимерный словарь), что вызовет сшивку полимера за счет вторичных групп и кратных связей с образованием прочного и уже нерастворимого покрытия. Применяя мономеры с относительно короткими углеводородными

участками (янтарная кислота, глицерин и т. п.), мы получим макромолекулы, в которых высока концентрация полярных эфирных групп ($-O-CO-$). Такой продукт обладает высокими прочностью, жесткостью и температурой размягчения. В обратном случае (себациновая кислота, 1,2-пропиленгликоль, низкая концентрация эфирных групп) температура размягчения гораздо ниже, а сам полимер приобретает эластичность, и покрытия на его основе способны легко деформироваться вместе с подложкой, не отслаиваясь от последней.

Особенно распространены пленкообразующие для красок и эмалей на основе глифталевых (глицерин и фталевый ангидрид, маркировка «ГФ»), пентафталевых (пентаэтитрит и фталевый ангидрид, маркировка «ПФ») и масляно-фенольных (маркировка «ФА») полимеров. К их преимуществам относятся доступность и низкая цена сырья, а также хорошая растворимость в органических растворителях на стадии линейных полимеров. После отверждения покрытие приобретает ценные эксплуатационные свойства, и именно из таких полимеров изготавливают качественные автомобильные эмали. На основе глифталевого полимера изготавливается также дугостойкий¹⁴ материал миконит, в котором в качестве наполнителя используется слюда¹⁵.

Несколько советов по удалению старых масляных красок. После отверждения эти вещества теряют растворимость, а может быть и способность к набуханию, и чем больше времени прошло, тем глубже прошел процесс сшивки и тем труднее удалить слой краски. Как же поступать в этом случае, ведь механическое удаление очень трудоемко, да и не всегда возможно? Если позволяет материал подложки – железо, медь, стойкие к щелочам пластики (а вот дерево или алюминий, например, не выдержат такой обработки), то можно попробовать удалить алкидную смолу с помощью водного раствора щелочи. Осторожно, порциями, при постоянном перемешивании растворите едкий натр (NaOH) в стеклянной, полипропиленовой или эмалированной емкости. Берегите глаза от возможных брызг, работайте в очках и в резиновых перчатках! Помните, что при растворении щелочи в воде выделяется так много тепла, что жидкость может вскипеть и разбрызгаться. Полученным раствором с концентрацией около 20–25 % пропитайте тряпку из х/б ткани соответствующего размера и разложите ее на очищаемой поверхности. Роль тряпки заключается в замедлении стекания раствора и поддержании постоянно увлажненного состояния покрытия. Время обработки зависит от качества краски, «стажа» ее эксплуатации, концентрации щелочи и температуры, но вряд ли превысит 30–40 мин.

Описанный способ снятия старой масляной краски довольно опасен и, к тому же, не универсален. Мы предложили его, в основном, из-за относительной доступности щелочи. Впрочем, опасность можно снизить, если вы располагаете запасом времени: просто нанесите на окрашенную поверхность полужидкую кашицу кальцинированной соды в воде, накройте старой тряп-

¹⁴ Дугостойкость – способность материала противостоять разрушению под действием вольтовой дуги.

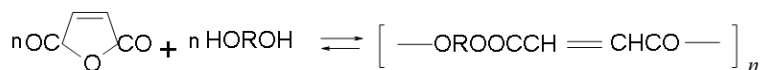
¹⁵ Миконит и был первым промышленным применением алкидных полимеров в начале 20-х гг. прошлого века.

кой и оставьте на сутки, обеспечивая постоянную увлажненность ткани. Если же читатель располагает более широким выбором реактивов, то мы посоветовали бы использовать амидные растворители (диметилформамид, диметилацетамид) или диоксан. Технология аналогичная – выдерживание очищаемой поверхности под тряпкой, смоченной жидкостью, а меры безопасности несколько отличаются. Для глаз в этом случае особой опасности нет, но следует всячески избегать контакта растворителей с кожей и вдыхания их паров. Особенно опасен диоксан, но он и наиболее универсален в этом применении, более того, диоксан является прекрасным разбавителем как для алкидных, так и для нитрокрасок. Правда, при высыхании краски вы рискуете надыхаться парами этого довольно ядовитого вещества (ПДК 10 мг/м³), что особенно опасно в закрытых помещениях, к тому же это вещество легко воспламеняется, образует с воздухом взрывчатые смеси, а при хранении – пероксиды. Плохо также, что запах диоксана не вызывает особого отторжения, и многие просто не обращают на него внимания¹⁶.

Повторим, что как диоксан, так и амидные растворители в розничную торговлю не поступают.

7.1.3. Полиэфиры предельные и непредельные

Впервые высокомолекулярные соединения, содержащие двойные связи и сложноэфирные группы, получил немецкий химик Дэниэл Форлендер в 1894 г. Для этого были использованы этиленгликоль, малеиновый и фумаровый ангидриды, например реакция поликонденсации малеинового ангидрида и диола (спирта, содержащего две оксигруппы), приводящая к образованию линейного непредельного полиэфира (R – углеводородная (алифатическая или ароматическая) группа), имеет вид



Международное обозначение полимеров этого типа на изделиях – UP (Unsaturated polyethers, англ. – ненасыщенные полиэфиры).

Способность непредельных полиэфиров отверждаться (сшиваться) с образованием неплавкого и нерастворимого продукта обнаружил Бредлей, и произошло это только в 1937 г. Такие недостатки этих полимеров, как хрупкость и высокая цена, удалось преодолеть за счет разработки составов, содержащих виниловые мономеры, причем последние одновременно играют роль раство-

¹⁶ Существуют и более безопасные варианты смывок для удаления масляных и нитроцеллюлозных красок: в раствор парафина (5 %) в толуоле (растворяется только при нагреве, осторожно! Вещества легко воспламеняются, используйте водяную баню!) порциями добавляют ацетон. Смесь размягчает нитрокраску за 3–5 мин, масляную краску – за 5–8 мин. Затем старую краску снимают с помощью шпателя.

рителя, снижающего вязкость реакционного раствора (очень изящное техническое решение, см. ниже).

Непредельные полиэфирные смолы – неотъемлемая часть современной техники, только потребитель сталкивается с ними практически исключительно в виде готовых изделий: стекло- и реже углепластиков (см. Полимерный словарь). Другими словами, непредельные полиэфирные смолы являются одним из наиболее распространенных видов реактопластов-связующих для массового изготовления композиционных материалов (см. 7.9), т. к. имеют отличные механические свойства, изготавливаются по простой технологии, базируются на дешевом сырье. Именно с применением непредельных полиэфирных смол в качестве связующих производится огромное количество листовых стеклопластиков, из которых изготавливают самые различные прозрачные или полупрозрачные, бесцветные и окрашенные ограждения, карнизы, маркизы, навесы, душевые кабины, фонари, перегородки. Отдельное и очень важное направление – производство корпусов автомобилей, емкостей для химических веществ, различных кожухов, бачков, а также лодок, шлюпок и даже довольно крупных судов. Эти крупногабаритные изделия изготавливают «одним куском», путем пропитки смолой выкроенной и подготовленной ткани¹⁷, выкладки ее на специальный шаблон с последующим отверждением связующего.

Очень удачным техническим решением стало создание лаков холодной сушки¹⁸ на основе непредельных полиэфирных смол, растворенных в стироле. Можно сказать, что такие системы одновременно содержат растворитель (а следовательно, достаточно маловязки и могут быть равномерно и тонким слоем распределены по поверхности), в то же время этот растворитель не надо удалять, т. к. он переходит в состав полимера, не нарушая монолитности изделия. Это очень удобно с технологической точки зрения и повышает качество конечного материала, хотя и сопряжено с некоторыми проблемами (см. Приложение к главе 7, Техничко-исторический экскурс № 1).

Еще одно специфическое современное применение непредельных полиэфирных смол – изготовление гелкоутов (см. Полимерный словарь). Гелкоуты представляют собой высоконаполненную и окрашенную непредельную смолу для формирования наружного слоя крупногабаритных конструкций из стеклопластика. Осуществляется этот процесс в специальных формах, и в результате получают изделия с привлекательным внешним видом.

¹⁷ Стеклоткань и стекловолокно для композиционных материалов предварительно обязательно освобождают от замасливателя – минерального масла, добавленного в процессе производства этих материалов. Делают это либо отмывкой в органическом растворителе, либо просто прожигая ткань в муфельной печи при 350–400 °С. Кроме того, для усиления взаимодействия между волокном и связующим, первое часто обрабатывают специальными веществами – аппретами (см. Полимерный словарь).

¹⁸ Отверждение непредельных полиэфирных смол, как и других веществ с кратными связями, осуществляется под действием инициаторов, в качестве которых могут использоваться или некоторые пероксиды, распадающиеся при нагреве на активные радикалы, или окислительно-восстановительные системы. Последние могут работать и при комнатной температуре. Соответственно, существуют непредельные смолы горячего и холодного отверждения.

7.1.4 Полиарилаты

Повторяющееся звено	Международное обозначение
$\left[\text{—C(=O)—Ar}_1\text{—C(=O)—O—Ar}_2\text{—O—} \right]_n$ <p>Ar₁ и Ar₂ – ароматические, в т.ч. полиядерные и гетероциклические, циклы</p>	PAR

Таблица 7.2

Основные физико-механические, электрические и теплофизические свойства полиарилата на основе 2,2-дифенилолпропана (диана¹⁹) и смеси (50:50) терефталевой и изофталевой кислот

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	1217
Прочность на разрыв, МПа	50–60
Относительное удлинение при разрыве, %	12–15
Модуль упругости при растяжении, МПа	1000–1200
Ударная вязкость, кДж/м ²	80–100
Коэффициент трения	0,35
Температура плавления, °С	255–280
Температура разложения (на воздухе), °С	300–350
Водопоглощение за 24 часа (по массе), %	0,15
Диэлектрическая проницаемость	3,5–4,5
Тангенс угла диэлектрических потерь при 106 Гц	$1,9 \cdot 10^{-2}$

Полиарилатами называют сложные полиэфиры на основе бис-фенолов и ароматических дикарбоновых кислот. К полиарилатам фактически относятся и поликарбонаты (см. 7.1.5). Впервые полимер этой структуры синтезировали в 1902 г. К.А. Бишоф и А. Хеденстрем. Применение полиарилатов в основном техническое, но особое значение этих материалов делает необходимым дать о них хотя бы минимальную информацию.

Полиарилаты являются прочными конструкционными, диэлектрическими и теплостойкими пластиками со стабильными свойствами, некоторые из которых,

¹⁹ Тривиальное название этого мономера – диан (он же бисфенол А или 4,4'-диоксидифенилпропан-2,2, или 2,2-дифенилолпропан, или просто дифенилолпропан) происходит от фамилии русского химика, ученика Н.Н. Зинина и А.П. Бородин, профессора Санкт-Петербургской медико-хирургической академии Александра Павловича Дианина (1851–1918), который разработал технологию производства этого вещества из фенола и ацетона еще в 1891 г. В настоящее время диан широко применяется для синтеза не только полиарилатов, но и эпоксидных смол, поликарбонатов и других полимеров.

тем не менее, могут быть переработаны на обычном оборудовании методами литья под давлением и даже экструзией. Из этого вида полиэфиров изготавливают, прежде всего, множество электро- и радиотехнических деталей, при этом основные диэлектрические показатели мало меняются при колебаниях температуры. В наполненном виде некоторые полиарилаты имеют низкий коэффициент трения и служат основой для самосмазывающихся пластиков (пластики АСП), способных работать длительное время в очень жестких условиях (температура до 250 °С, вакуум, высокие скорости). Кардовые (см. 8.2 и Полимерный словарь) полиарилаты растворимы и используются в производстве волокна для термостойких фильтровальных материалов. Существует также группа специальных хлор и фосфорсодержащих полиарилатов, обладающих высокой огнестойкостью.

7.1.5. Поликарбонат

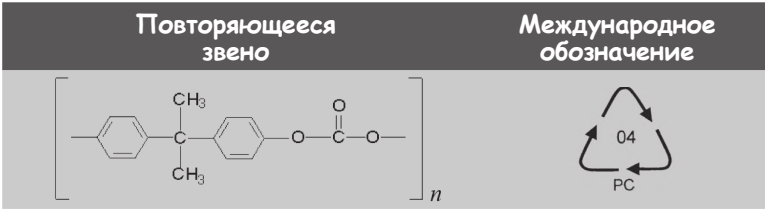


Таблица 7.3

Основные физико-механические и теплофизические свойства дифлона – поликарбоната на основе 2,2-дифенилпропана (бисфенола А, диана)

Показатель	Значение
Плотность, кг/м³	1200
Прочность на разрыв, МПа	60–85
Относительное удлинение при разрыве, %	50–110
Модуль упругости при растяжении, МПа	2200–2400
Ударная вязкость, кДж/м²	120–140
Коэффициент трения по стали	0,3
Светопропускание, % (3 мм)	88
Водопоглощение (по массе), %	0,4
Температура плавления, °С	220–240
Теплостойкость по Мартенсу, °С	120–130
Начало разложения (на воздухе), °С	310–320
Коэффициент теплопроводности, ккал/(м·ч·°С)	0,17
Температурный коэффициент линейного расширения, 1/°С	(6–7) · 10 ^{–5}
Морозостойкость, °С	–100
Объемная усадка при литье, %	0,6–0,8

Поликарбонаты по химической структуре очень близки к полиарилатам, отличаясь от последних только тем, что в качестве остатка дикарбоновой кислоты в них присутствует просто группа $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, т. е. остаток угольной кислоты. Аналогии можно продолжить: при синтезе полиарилатов используются дихлорангидриды дикарбоновых кислот, а в случае поликарбонатов – фосген ($\text{Cl}-\text{CO}-\text{Cl}$), являющийся дихлорангидридом угольной кислоты.

Впервые поликарбонат был синтезирован еще в 1898 г. немецким химиком А. Айхорном. В 1930 г. У.Х. Карозерс синтезировал первый алифатический поликарбонат. Патент на производство поликарбоната на основе ароматического бисфенола А под маркой «Makrolon» был получен фирмой Bayer в 1953 г. Технология производства этого полимера разработана в 1956 г. практически одновременно в Германии и в США (фирма General Electric Co). Промышленное производство начато в 1959 г. в США. В настоящее время поликарбонат, из которого изготавливают теплицы и даже стенки и навесы автобусных остановок, стал неотъемлемой частью нашей жизни и поэтому автоматически перешел в разряд вполне обыденных материалов, но так было не всегда. В конце 70-х гг. в нашу студенческую лабораторию кто-то принес полуметровый пруток из удивительного прозрачного пластика²⁰. Несмотря на прочность и жесткость, этот пруток (в сечении примерно 8×8 мм) можно было согнуть чуть ли не до совмещения его свободных концов. Он потрескивал, но не ломался. Пробовали этот пруток и разбить, но это удалось только с помощью нескольких сильных ударов молотком²¹. В те времена наши знания и практический опыт в области органического стекла ограничивались очень хрупким полистиролом и несколько более гибкими полиметилметакрилатом, этролом и аминопластами. О новом материале было сказано, что это американская новинка, что называется она «Lexan» и что именно из него были изготовлены прозрачные части шлемов астронавтов, высадившихся на Луне.

Что надо знать об этом удивительном пластике? Не так уж и много. Главное, что его очень трудно разбить и не легко процарапать, без надреза его вообще трудно сломать или порвать, даже в виде тонкого листа. Размеры изделий из этого материала удивительно стабильны. Как-то нагрузили пруток поликарбоната (22 МПа, т.е. 220 кгс/см²) и оставили надолго (может быть, забыли).

²⁰ Есть основания предполагать (с позиций знаний сегодняшнего дня), что так удививший студентов образец был ни чем иным как частью длинного манипулятора для поворота жалюзи. В то время жалюзи у нас тоже не было.

²¹ Особенно высокие прочность, стабильность размеров и устойчивость к изгибам поликарбоната объясняют очень своеобразным характером его кристаллизации. В объеме материала образуются нитевидные цепочки кристаллитов, окруженные макромолекулами, находящимися в аморфном состоянии и играющими роль матрицы. Таким образом, вещество, будучи химически однородным, фактически представляет собой композит (см. 7.9) со всеми присущими этим материалам ценными механическими свойствами.

Через год вспомнили, и вот: пластической деформации образца обнаружить вообще не удалось! А еще поликарбонат прозрачен, термопластичен, имеет небольшую усадку при формовании²², тверд, мало расширяется при нагреве, атмосферо-, морозо и абразивостоек, трудногорюч и даже растворим, правда, растворители довольно экзотичные для нехимика: метиленхлорид, тетрахло-рэтан, циклогексанон, пиридин.

Кроме бытового применения поликарбонат широко используется в автомобильной, оборонной²³, электронной и электротехнической промышленности, медицинской и оптической технике (линзы, в т. ч. контактные), в качестве органического стекла (в т. ч. антивандального и пуленепробиваемого), в приборостроении, а также в авиации для изготовления защитных шлемов и триплексов, имеющих ударную прочность, в 250 раз превышающую прочность обычного безопасного стекла той же толщины (см. Приложение к главе 7, Технический экскурс № 2).

Что можно посоветовать при работе с поликарбонатными материалами? Прежде всего, это механическая обработка, т. е. сверление, пиление, нарезка резьбы и даже полировка. Поликарбонат можно и склеивать, но из-за его особой прочности, предполагающей экстремальные нагрузки, более надежны механические способы скрепления деталей. Клеить лучше всего раствором самого поликарбоната в хлороформе или в метиленхлориде (еще лучше в тетрахлорэтане, у кого он есть). Концентрация раствора – 10 %, время сушки – 1 час (для летучего хлороформа). Если нужно более надежное соединение, то подогрейте клеевую сборку при температуре около 270 °С (термошкаф) под давлением так, чтобы полимер немного подплавился²⁴.

Распознать поликарбонат опытный человек может просто по его механическим свойствам: очень уж трудно его сломать, разбить, скрутить и т. п. Можно использовать и пробу сжиганием. Горение протекает беспокойно, желтым пламенем, с выделением копоти и довольно неприятного запаха, напоминающего запах фенола (карболки). Вне пламени полимер затухает, но не сразу, причем образуются пузырьки расплава, застывшие капли которого механически очень прочны.

²² Если в справочнике вы увидите, что некий пластик имеет усадку при формовании, измеряемую несколькими десятками долями процента, то это означает возможность изготовления деталей с высокой точностью размеров. Очень ценное для конструкционного материала свойство.

²³ Из поликарбоната, например, можно изготавливать патронные гильзы, допускающие повторное применение до 60 (!) раз, хотя довольно трудно представить, как можно осуществить такие повторные применения.

²⁴ Удачное техническое решение: сочетать клеевое и механическое скрепление листов поликарбоната.

7.1.6. Поливинилацетат

Повторяющееся звено	Международное обозначение
$\left[\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{O—CO—CH}_3 \end{array} \right]_n$	PVA

Таблица 7.4

Основные физико-механические, теплофизические и электрические свойства поливинилацетата

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	1190
Прочность на разрыв, МПа	20–50
Относительное удлинение при изгибе, %	10–20
Модуль упругости при растяжении, МПа	1300–2300
Ударная вязкость, кДж/м ²	5–8
Температура стеклования, °С	28–31
Температура размягчения, °С	35–50
Температура текучести, °С	120
Температура деструкции, °С	170
Теплостойкость по Мартенсу, °С	30–32
Коэффициент теплопроводности, кал/(см · с · °С)	$3,8 \cdot 10^{-4}$
Термический коэффициент линейного расширения, 1/°С	$8,6 \cdot 10^{-5}$
Водопоглощение при 25 °С за 24 часа (по массе), %	7
Тангенс угла диэлектрических потерь при 60 Гц	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Электрическая прочность, кВ/мм	1,0

Этот полимер не нуждается в особом представлении, т. к. относится к числу наиболее часто встречающихся высокомолекулярных соединений, причем это касается как производства, так и повседневной жизни наших современников. Первое, что приходит в голову при этом названии – это клей и вододисперсионные краски марки ПВА, более подготовленный читатель, возможно, вспомнит еще про искусственную морозостойкую кожу и поливиниловый спирт (см. Приложение к главе 7, Технический экскурс № 9).

Впервые поливинилацетат был получен в 1912 г. швейцарским химиком Фрицем Клатте (Fritz Klatte, 1880–1934), в СССР исследованиями и внедрением этого полимера занималась группа чл.-кор. АН СССР С.Н. Ушакова (1893–1964).

В чистом виде полимер знаком в основном специалистам. Это прозрачное, без цвета и запаха, совершенно безопасное вещество с точки зрения токсичности. Своеобразие ПВА заключается в сочетании нетеплостойкости, хладотекучести и пластичности уже при низких температурах (качества, прямо скажем,

незавидные) с высокой стойкостью к маслам и топливам, а также к действию света и вообще к старению. В воде этот полимер не растворим, но немного набухает, зато он отлично растворяется в органических растворителях: ацетоне, этилацетате, бензоле, метиленхлориде, хлороформе и дихлорэтано (их, кстати, можно использовать для удаления остатков застывшего клея ПВА). Сильные кислоты и щелочи быстро гидролизуют полимер до поливинилового спирта, и это еще один, но не столь безопасный, способ удаления клея и красок.

К необычным свойствам поливинилацетата относится его совместимость со многими другими полимерами (эфир целлюлозы, хлорированный каучук и фенолформальдегидные смолы), что позволяет модифицировать свойства обоих компонентов. При этом для ПВА наиболее типично применение в качестве пластифицирующей добавки.

В чистом виде поливинилацетат применяется редко, добавки есть даже в эмульсионных красках и клеях, дешевых и с не очень высоким уровнем свойств, но безопасных с пожарной точки зрения. Краску для потолка довольно легко отмыть водой, а вот бумагу, ткань, кожу клей ПВА скрепляет вполне достойным образом. Добавка ПВА резко улучшает качество цемента, делая его непылящим и более прочным.

Более высокий уровень свойств имеют сополимеры винилацетата с винилхлоридом, эфирами акриловой кислоты, акрилонитрилом, малеиновой кислотой и др. При более высоком содержании винилацетата сополимер проявляет морозостойкость и применяется, в частности, для изготовления кожаных заменителей. Именно из таких материалов изготавливались школьные ранцы, портфели и папки; на морозе они все равно твердели, но не до хрупкого состояния. Некоторые из этих полимеров используются как клеи-расплавы, например, при производстве мебели и карандашей.

Большое количество ПВА перерабатывается в поливиниловый спирт (ПВС)²⁵ – ценный продукт, использующийся, в частности, для изготовления бензостойких шлангов, синтетического волокна с необычными свойствами, водорастворимых волокон и пленок, поливинилбутирала²⁶ – основы клея БФ-2.

Склеивать изделия из ПВА читателю вряд ли понадобится, наоборот, полимер сам является прекрасным адгезивом, причем, он может применяться как в виде раствора, так и в виде эмульсии. Если в руки домашнего мастера попадет порошок ПВА, то клей можно самостоятельно изготовить его растворением в подходящем растворителе (полимеры растворяются довольно долго, так что придется подождать) или просто нанести этот порошок на склеиваемые

²⁵ ПВС – очень необычное вещество. Прежде всего, обращаем внимание на редкое сочетание растворимости в воде с нерастворимостью в органических растворителях, на полную физиологическую безвредность полимера и его отличную адгезию ко многим материалам. Пленки ПВС практически непроницаемы для газов, материал менее истираем, чем даже полиамиды и кожа, обладает поверхностно-активными свойствами. Предоставляем читателю возможность самостоятельно представить (а может быть и предложить) области применения этого полимера.

²⁶ Поливинилбутираль в виде раствора может с успехом применяться и для гидрофобизации тканей. Так, любители туризма, если им удастся достать этот полимер (наш неистощимый на выдумки народ использует для этого гибкую пленку из разрушенного триплекса), могут сделать свое снаряжение непромокаемым. Наиболее доступные растворители – спирт и бутилацетат.

мые поверхности, смочить небольшим количеством, скажем, ацетона, сжать и выдержать в этом состоянии детали несколько часов. Этим полимером можно отлично склеить силикатные стекла и целлофановую пленку.

Если вдруг возникнет необходимость распознавания поливинилацетата, то это также не представит трудностей. Если пластик прозрачен и пластичен при легком подогреве или просто при разминании в руках, если он растворим в ацетоне и этилацетате, очень хорошо прилипает к рукам и вообще ко всему подряд, в смоченном этими растворителями состоянии, то, скорее всего, это – ПВА. Если при более сильном подогреве или горении почувствуете запах уксуса, а твердый остаток полностью теряет растворимость (термически инициированная сшивка), то предположение это смело можно перевести на уровень уверенности.

7.1.7. Полиформальдегид

Повторяющееся звено	Международное обозначение
$\left[-\text{CH}_2-\text{O}- \right]_n$	PF, POM

Таблица 7.5

Основные физико-механические, теплофизические и электрические свойства полиформальдегида

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	1410–1430
Прочность на разрыв, МПа	65–70
Относительное удлинение при разрыве, %	15–45
Модуль упругости при растяжении, МПа	2500–2900
Ударная вязкость, кДж/м ² (с надрезом)	5–9
Коэффициент трения по стали	0,2–0,3
Температурный коэффициент линейного расширения, 1/°C	$(80-84) \cdot 10^{-6}$
Водопоглощение за 24 часа (по массе), %	0,2
Термостойкость, °C	До 250 °C, но термоокислительная деструкция начинается уже при 160 °C; полная деструкция на воздухе – при 290–300 °C
Температура стеклования, °C	–60
Температурные границы эксплуатации, °C	–40 ... +100
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	$(1-10) \cdot 10^{16}$
Электрическая прочность, кВ/мм	25

Этот полимер можно, в некотором смысле, назвать «невидимкой». С одной стороны, он присутствует почти повсеместно, с другой – об этом почти никто не знает. Только разобрав некоторые устройства (принтеры, стиральные и швейные машины, автомобиль), можно найти прочные и надежные детали, например зубчатые и червячные передачи, пружины, втулки, подшипники и т. п., изготовленные из белого, твердого, очень прочного и скользкого на ощупь пластика²⁷. В целом значение полиформальдегида в технике гораздо больше, чем в быту, но уникальность его свойств и дальнейшие перспективы применения заставляют обратить на этот материал особое внимание.

Полимер формальдегида, вероятно, является первейшим из первых «случайных» синтетических высокомолекулярных соединений (см. 4.4). Дело в том, что полимеризация (точнее сказать, олигомеризация) формальдегида происходит самопроизвольно просто при хранении его водного раствора. Раствор этот, известный под названием формалина (концентрация около 40 %), с незапамятных времен используется в медицине как антисептическое, дезинфицирующее и дубящее средство, а также для хранения анатомических препаратов. Белый осадок, самопроизвольно образующийся в формалине (особенно на холоде), назвали параформом, но применения в качестве пластика он не получил, т. к. из-за низкой молекулярной массы не обладает сколь-нибудь удовлетворительными механическими свойствами. Что касается высокомолекулярного полиформальдегида, который в России называют еще полиоксиметиленом (названия, принятые за рубежом: полиацетали, ацетальные смолы, торговое название в США «Delrin»), то его активно использовал еще Г. Штаудингер для доказательства цепного строения макромолекул (см. 4.4.2). В СССР в этой области много работали группы академиков Н.Н. Семенова и Н.С. Ениколопова. Промышленное производство начато фирмой E.I. du Pont de Nemours & Company (США) в 1959 г.

На этот раз мы не ограничимся сухими фактами и датами. Ранее уже неоднократно говорилось о том, что каждый современный полимерный материал прошел до своего сегодняшнего положения трудный и противоречивый путь. В полной мере это относится и к полиоксиметилену, просто об истории этого материала известно несколько больше. Итак, история полиформальдегида – полимера с «трудной судьбой».

Несмотря на кажущуюся легкость полимерообразования, доступность мономера, исследователям и технологам пришлось преодолеть огромные трудности при организации промышленного производства этого полимера. Сначала допекала нестабильность полимера – уже вблизи 100 °С начиналась интенсивная деполимеризация. Это не могло устроить ни переработчиков материала, ни его пользователей: даже небольшая концентрация формальдегида делала

²⁷ Полиформальдегид с тефлоном (см. 7.5), однако, перепутать нелегко: разница видна и внешне, и на ощупь, к тому же полиформальдегид прекрасно горит.

присутствие людей в цехе просто невозможным (ПДК 0,05 мг/м³, к тому же это вещество является канцерогеном).

Много времени и сил ушло на то, чтобы выяснить причину нестабильности полимера, оказалось что она – в легкости отщепления молекул формальдегида, причем процесс этот инициируется концевыми ОН-группами макромолекул. Но и это не вся беда: после каждого акта отщепления на конце цепи оставалась точно такая же оксигруппа, поэтому распад продолжался до полного разрушения полимера. Естественное решение: блокировать эти группы (выбрали обработку ацетангидридом). Термостабильность полимера сразу выросла примерно до 220 °С, но количество выделяющегося при формовании формальдегида было все-таки слишком большим.

Не сразу, но нашли решение и этой проблемы. Оказалось, что некоторое количество макромолекул разрывается в далеких от концов цепи частях (в результате перегрева, механохимической деструкции или просто по закону случая), а образовавшиеся концевые ОН-группы опять становились началом деполимеризации по уже известному нам механизму. Еще годы ожесточенных споров и напряженной работы и вот нашелся выход и из этой проблемы: надо использовать не гомополимер, а сополимер, содержащий хотя бы несколько молярных процентов связей С–С. Если деполимеризация и начнется, то будет остановлена, когда дойдет до этих связей, а если порвутся и они, то не образуются зловердные концевые группы ОН! «Скоро сказка сказывается, да не скоро дело делается...», наконец, был разработан технологический процесс сополимеризации формальдегида с этиленоксидом (или с некоторыми другими сомономерами) и впервые получен термостабильный материал с прекрасными механическими свойствами.

Кажется, теперь-то исследователи добились своей цели? А вот и нет, такой уж коварный продукт этот полиформальдегид, вернее, на этот раз, его мономер. Вы уже знаете, что для получения высокомолекулярных полимеров нужны очень чистые исходные вещества. Когда дело дошло до масштабного промышленного производства полиформальдегида, выяснилось, что чистить мономер никто не умеет. Вернее, есть очень неплохой непрерывный метод, т. н. вымораживание, но при этом процессе не удастся избежать полимеризации небольшого количества мономера. Факт этот не был неожиданным (помните параформальдгид), но то, что было совершенно несущественно в лаборатории, обернулось большой проблемой на производстве. Реакторы, трубопроводы, краны, буквально вся арматура, забивалась твердым и очень прочным осадком полимера. Чтобы удалить осадок, оборудование приходилось то и дело «пропаривать»²⁸, но так часто прерывать технологический процесс решительно невозможно.

²⁸ Пропариванием на производстве называют обработку «острым» паром, т. е. паром с температурой выше 100 °С и, соответственно, давлением выше 10⁵ Па (1 атм).

Много времени прошло, много хитроумных предложений было выдвинуто и опровергнуто практикой, пока наши химики не придумали изящнейшее решение. Все параметры процесса сохранялись, но по стенкам трубок, в которых шла очистка мономера, непрерывно стекала специальная жидкость, что предотвращало закрепление осадка полимера на металле. Жидкость, правда, сама по себе была проблемой: нужны были совершенно определенные вязкость, температура кипения, летучесть, химические свойства вещества, но со временем справились и с этой задачей²⁹.

Напрашивается вопрос: а стоило ли десятилетиями ломать копыта за полиформальдегид, если есть так много других прекрасных полимеров, вовсе не требующих решения сонма вышеописанных проблем? Возможно, это было бы и так, но есть у нашего «героя» еще одна и очень привлекательная особенность. Полиформальдегид – чуть ли не единственный полимер, сырье для производства которого базируется не на нефти, а на газе^{30,31}. Остается только удивляться дальновидности академика Н.Н. Семенова, который еще в 50-х гг. инициировал широкие научные и технологические изыскания в области синтеза полимера формальдегида.

Специфичность свойств полиформальдегида можно свести к сочетанию пяти основных пунктов: жесткость, формоустойчивость под нагрузкой, способность длительно противостоять циклическим и знакопеременным нагрузкам, усталостная прочность, химическая инертность. Это означает, что изделия из этого полимера (кстати, ацетальные смолы отлично перерабатываются литьем под давлением и иногда экструзией) могут использоваться в качестве деталей бесшумных зубчатых передач, пружин, застёжек-«молний» (и вообще износостойких деталей скольжения³²), втулок роликовых цепей, труб, переключателей, кранов, вентилях, масло- и бензопроводов, в т. ч. для работы в жестких условиях. Ценнейшим свойством полимера является минимальная усадка при формовании. Читатель уже знает, что это означает возможность изготовления деталей сложного рельефа с высокой точностью.

²⁹ Другой подход к этой проблеме, широко применяющийся в настоящее время, – применение в качестве мономера не самого формальдегида, а его циклического тримера – триоксана ($C_3O_3H_6$).

³⁰ Формальдегид сейчас синтезируют окислением метана до метанола с последующим каталитическим окислительным дегидрированием последнего. Масштаб производства в мире – несколько млн т в год.

³¹ Этилен для синтеза полиэтилена только частично получают пиролизом природных углеводородных газов. Используются также попутные нефтяные газы и низкооктановые бензины прямой гонки, т. е. сырье нефтяного происхождения. Полипропилен полностью базируется на нефтяном сырье.

³² Коэффициент скольжения полиформальдегида по полиформальдегиду равен 0,1–0,2.

Довольно оригинально применение полиформальдегида в форме волокна (волокно полиформ). Это волокно имеет ряд ценных свойств (водостойкость, прочность и жесткость, стойкость к маслам и к топливам). Своеобразие этого продукта – постоянное присутствие в нем ничтожного количества формальдегида, поэтому эти изделия исключительно стойки к действию микроорганизмов и даже бактерицидны³³. Сфера применения – фильтровальные материалы и рыболовные изделия (сети, садки), а также нитки и канаты.

С химической точки зрения полиформальдегиду опасны только концентрированные кислоты (азотная, серная, соляная, уксусная) и некоторые сильные окислители (при повышенной температуре). Щелочей и растворителей³⁴ он не боится. Во многих случаях полиформальдегид отлично и с большим экономическим эффектом заменяет дефицитные цветные металлы³⁵. Этот полимер в чистом виде и, особенно, при наполнении стекловолокном обладает исключительной стойкостью к крипу.

Работа с полиформальдегидом способна доставить умельцу истинное удовольствие. Полимер отлично обрабатывается на станках, его можно пилить, сверлить, резать, строгать, забивать в него гвозди, вворачивать шурупы и саморезы, даже клепать. Полиформальдегидные детали разбить нелегко, но если все же возникает необходимость восстановления, то, прежде всего, надо попробовать его сварить, а если это невозможно, то склеить полиамидными клеями-расплавами³⁶.

Узнать полиформальдегид можно по легкому характерному запаху мономера, выделяющемуся при его нагреве. Горит полимер отлично, жарко, роняя капли расплава и, как в поговорке, «синим пламенем». При горении чувствуется запах формальдегида, дыма и копоти практически нет, золы не остается.

³³ Специалисты, в частности, считают, что ткань из волокна полиформ идеальна для изготовления непахнущих портянок. Правда, этот замечательный элемент одежды встречается в последние годы все реже и реже, но ведь из этого волокна можно делать и носки, не правда ли?

³⁴ Полиформальдегид растворяется только в некоторых, очень редких фторсодержащих растворителях.

³⁵ Интересен случай выпуска в Швейцарии наручных и настольных часов, весь механизм которых был изготовлен из полиформальдегида. Подобное производство еще в советское время было создано в Ереване. Последнее время о таких часах что-то не слышно, но швейцарские мастера очень ценят свою репутацию и никогда не решились бы на эксперимент без полной уверенности в успехе.

³⁶ Наступают времена, когда восстановление сломанных деталей путем их склеивания становится анахронизмом: на повестке дня быстрое изготовление необходимых пластиковых (и металлических) изделий любой сложности в 3D-принтерах. Полиформальдегид (а также поликарбонат, АБС-пластик, термопластичные полиимиды марки «Ультем») является одним из часто применяющихся в этой технологии материалов.

7.2. Кремнийорганические полимеры

Повторяющееся звено	Международное обозначение
$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{—Si—O—Si—O—} \\ \qquad \quad \\ \text{R} \qquad \quad \text{R} \end{array} \right]_n$	Si или LSR (для жидкого силиконового каучука)

Таблица 7.6

Основные физико-механические, теплофизические и электрические свойства полидиметилсилоксана (кремнийорганический каучук марки СКТ)

Показатель	Значение
Плотность, кг/м³	960–980
Прочность на разрыв, МПа	6–10
Относительное удлинение при разрыве, %	250–550
Температура стеклования, °C	–130
Температура кристаллизации, °C	–54
Температурный коэффициент линейного расширения, 1/°C	(2–4) · 10 ^{–4}

Кремнийорганические полимеры уникальны уже в силу того, что представляют собой переходное звено между органическими и неорганическими полимерами (иногда их относят к неорганическим полимерам с органическим обрамлением основной цепи). Уже это позволяет ожидать от полисилоксанов совершенно необычных свойств, и это полностью соответствует действительности. Вот основные из этих свойств: высокоэластичность в широком диапазоне температур, термо- и водостойкость, стойкость к солнечному свету, кислороду воздуха и вообще по отношению к окислению, химическая и биологическая инертность. В то же время для этих полимеров характерны относительно низкие механическая прочность, газопроницаемость и поверхностная энергия. Этот комплекс свойств прямо связан с наличием прочной полярной связи (–Si–O–Si–), играющей к тому же роль молекулярного «шарнира» (см. 8.1), и неполярного, экранирующего органического обрамления макромолекул. Поэтому цепи этих полимеров имеют очень высокую гибкость и слабо взаимодействуют между собою. Несшитые кремнийорганические полимеры хорошо растворяются в неполярных органических растворителях, а разрушаются только концентрированными щелочами и минеральными кислотами.

На сегодняшний день наибольшее значение имеют кремнийорганические каучуки, лаки, функциональные жидкости, компаунды, герметики и, в мень-

шей степени, клеи. Подавляющее большинство этих материалов базируется на полиорганосилоксанах, хотя известны и применяются кремнийорганические полимеры другого строения, например полисилазаны.

Кремнийорганические каучуки. Уникальной особенностью этих каучуков является морозостойкость, исключительно широкий температурный интервал сохранения высокоэластичности и вообще очень слабая зависимость механических свойств от температуры (см. 8.1 и *Приложение к главе 8, Техничко-исторический экскурс № 2*). В сочетании с отличной диэлектрикой и высокой термостойкостью эти свойства предопределили основное применение этих веществ: термоустойчивая эластичная электроизоляция. Полисилоксаны используются также в медицинской аппаратуре как материал протезов, в виде эластичных герметизирующих прокладок в авиа- и космической промышленности. Жидкие кремнийорганические каучуки составляют отдельную группу этих материалов и незаменимы в качестве герметиков и заливочных компаундов.

Кремнийорганические функциональные жидкости. Это, в основном, гидравлические жидкости. Относительно низкая вязкость и слабая зависимость последней от температуры позволяют уменьшить размер и повысить надежность самых различных гидравлических приводов. Более вязкие кремнийорганические жидкости используются в амортизаторах и различных буферных устройствах. Например, капельки кремнийорганической жидкости помещают в подпятник стрелок приборов. Даже такое ничтожное количество полимера способно амортизировать колебания и удерживать стрелку в спокойном состоянии, что не только ускоряет снятие показаний, но и повышает точность последних. В т. н. «жидких пружинах» используется заметная сжимаемость кремнийорганики³⁷, нетипичная для жидкостей. Эти устройства выполняют те же функции, что пружины, но более компактны.

Обычные и консистентные смазки на основе кремнийорганических жидкостей давно стали незаменимыми в технике. В этой области также очень «пригодилась» низкая зависимость вязкости вещества от температуры.

Кремнийорганические жидкости используются и как теплоносители. В частности, они являются отличными наполнителями лабораторных бань: негигроскопичные, почти не пенящиеся, гораздо более долговечные и меньше пахнущие при высокой температуре, чем глицерин.

Антиадгезионные свойства кремнийорганики применяются в самых разных областях, но особенно часто – при формовании пластмасс. Готовое изделие далеко не всегда легко покидает литьевую форму, но операция облегчается, если поверхность формы была предварительно обработана растворами этих полимеров. В основе применения лежит не только низкая поверхностная энергия, но и способность образовывать тонкие слои (подобно жирам), а также термостойкость этих веществ.

³⁷ Углы связей у чередующихся в цепи полисилоксанов атомов кислорода и кремния сильно различаются; площадь поперечного сечения макромолекулы также резко меняется. Эти особенности строения являются причиной аморфной структуры полисилоксанов и, в частности, газопроницаемости и высокой степени сжимаемости этих полимеров.

Во всех других применениях кремнийорганических жидкостей (пеногасители, рабочая жидкость вакуумных насосов и др.) используются, в той или иной мере, те же уникальные свойства этих полимеров.

Кремнийорганические компаунды, герметики и клеи. Кремнийорганические компаунды и герметики наиболее известны читателю под марками «Виксинт», «ВГО» и др. Продаются эти однокомпонентные средства в тубах, из которых так удобно выдавливать пастообразное вещество непосредственно на места стыков, щелей, отверстий и других дефектов, требующих ремонта. После затвердевания (под действием влаги воздуха в течение примерно суток) получается плотный, эластичный, термостойкий и герметичный шов, устойчивый к маслам, топливам, растворителям и перепадам температур. Единственный недостаток, в котором можно упрекнуть эти замечательные материалы, – низкая адгезия. Это свойство не очень важно для герметиков, чего не скажешь о клеях. Тем не менее, кремнийорганические клеи не только существуют, но и довольно широко применяются в технике (см. также 10.1). Как же так, удивится читатель, ведь хорошо известно, что поверхностная энергия этих полимеров низкая, какие же из них клеи? Верно, клеи из них никакие, но только до тех пор, пока мы говорим о кремнийорганических полимерах с исключительно углеводородным обрамлением цепи. Введение в боковые заместители функциональных групп (ОН, ОР, COOH, NH₂ и др.) в корне меняет дело. При этом полимерные клеи сохраняют все свои ценнейшие свойства, характерные для кремнийорганики.

Основные признаки, по которым можно провести экспресс-определение кремнийорганических полимеров: горение спокойным, без копоти желтым пламенем с выделением слабого запаха свечки. После сгорания остается только порошкообразный оксид кремния.

7.3. Полиуретаны

Повторяющееся звено	Международное обозначение
$\left[\begin{array}{c} \text{R}_1 - \text{N} - \text{C} - \text{O} - \text{R}_2 - \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{O} \end{array} \right]_n$ <p>(R₁ и R₂ – алифатические или ароматические группы)</p>	PU, PUR

Полиуретанами называются полимеры, имеющие в основной цепи макромолекулы уретановые группы –NHCOO– (их иногда называют еще амидоэфирными группами). Это относительно молодые полимеры, первый линей-

ный полиуретан³⁸ синтезировал в 1937 г. О.Г. В. Байер (1902–1982), организовавший вскоре производство полимера (фирма Bayer AG, Германия). Ценнейшие свойства этих полимеров были осознаны быстро, но их внедрению мешала малодоступность одного из видов мономеров – ди- и полиизоцианатов (сомономерами служат двухатомные спирты – диолы). Проблема была решена после открытия способа синтеза этих веществ фосгенированием соответствующих аминов. В настоящее время полиуретаны – крупнотоннажный полимер, причем по масштабу его производства можно, в некоторой степени, судить об уровне технического развития данного государства. Наиболее важные полиуретановые полимерные материалы: эластичные и жесткие пенопласты, клеи, волокна (прежде всего эластичные), высококачественные эластомеры, лаки.

Ранее мы неоднократно подчеркивали разнообразие и гибкость свойств, характерные для полимерных материалов и достигаемые варьированием химического строения высокомолекулярного компонента, а также количеством и качеством различных добавок. Полиуретаны выделяются в этом отношении даже среди полимеров, являясь отличным объектом для наблюдения зависимостей свойств материала от его структуры и состава. При этом наполнители, противостарители, красители и другие добавки играют свою обычную роль, а специфика полиуретанов связана с исключительно широкими возможностями изменений структуры самой макромолекулы. Использование при синтезе этих полимеров ди- и триизоцианатов, имеющих высокую химическую активность, резко повышает разнообразие продуктов реакции при сохранении возможности влияния на эти реакции. Меняя условия реакции, соотношение и функциональность мономеров, вводя в систему воду и другие вещества, можно добиться образования линейных, разветвленных, трехмерных структур и материалов с нужной степенью вспененности. При этом расстояния между узлами сшивки также поддаются регулированию, а следовательно, возможно получение из одних и тех же мономеров как твердых и жестких, так и мягких, пластичных и даже высокоэластичных материалов. Но этим дело не ограничивается.

В синтезе полиуретанов велика роль воды. Вызывая частичный гидролиз концевых изоцианатных групп, примеси (или специальные добавки) воды приводят к появлению в реакционной смеси олигомерных продуктов с концевыми аминогруппами. Последние активно реагируют с изоцианатными группами с образованием мочевиновых, а затем и других связей, что сильно влияет на свойства конечного продукта реакции, в т. ч. за счет сшивки полимера. Углекислый газ, выделившийся как продукт гидролиза изоцианатных групп, вызывает вспенивание полимерного материала, причем использование порофора (см. Полимерный словарь) становится излишним. Именно так изготавливают поролон или полиуретановые подошвы обуви.

Какие же основные свойства характерны для полиуретанов, и как они связаны со строением их макромолекул? Наличие водородных связей между атомом

³⁸ Полиуретаны, в числе других опытных поликонденсационных полимеров, получал в 30-х гг. прошлого века и У.Х. Карозерс (см. 4.4.5 и Приложение к главе 4, *Технико-исторический экскурс № 20*).

водорода уретановой группы и атомами кислорода в цепи способствует кристаллизации и упрочнению полимеров с линейным строением макромолекул, а это приводит, в частности, к высокой прочности волокон. Если же мы увеличим размер углеводородных участков между уретановыми группами, то температура размягчения, прочность и жесткость материала снизятся вплоть до уровня свойств эластомера. В обратном направлении будет действовать введение в структуру жестких фениленовых групп или химическая сшивка полимера.

Кислородные мостики в полиуретанах – сильный фактор снижения температуры их размягчения, повышения растворимости (см. 8.3) и эластичности. Все это означает гораздо лучшую перерабатываемость этих полимеров по сравнению, например, с близкими по структуре полиамидами. Механические свойства полиуретанов вообще напоминают свойства полиамидов соответствующего строения, только последние более тугоплавки и прочны, зато полиуретаны гораздо более морозостойки и менее гигроскопичны. Труднее объяснить такое особое свойство полиуретанов, как высокая стойкость к истиранию.

Из свойств полиуретанов логически вытекают области применения этих полимеров: эластичные волокна, пленки и защитные покрытия, масло- и бензостойкие резины с очень высоким ресурсом работы³⁹, транспортные ленты, искусственная кожа, пенопласты различного назначения. Существуют также полиуретановые лаки и клеи.

Рассмотрим основные полиуретановые материалы, делая, как всегда, акцент на их практическом применении.

Первоначально существовало два принципиально различающихся типа **полиуретановых волокон**: жесткие (на основе кристаллического линейного полимера) и высокоэластичные. Производство первого типа волокон, начавшееся еще в 1937 г., сейчас прекращено из-за конкуренции других, прежде всего полиамидных и полипропиленовых волокон. Производство каучукоподобных волокон, наоборот, неуклонно растет. Наиболее известные продукты этого типа спандекс-волокна и лайкра. Производство спандекс-волокна было впервые создано в США еще в 1958 г.

Строго говоря, **эластичные полиуретановые волокна** состоят не из чистого полиуретана, а из сополимера, в котором присутствуют уретановые, мочевиновые и другие группы, а также полиэфирные (простые и сложные эфиры) блоки, ароматические циклы и поперечные химические связи. Такие непростые строение и состав были подобраны специально с целью достижения определенного сочетания высокоэластичности, прочности, устойчивости к крипу и низкого модуля высокоэластичности. Свойства спандекс-волокон приближаются к свойствам резиновых нитей, превосходя их по прочности и долговечности.

Эластичные волокна широко применяются для изготовления купальных и вообще спортивных костюмов, джинсов, корсетных и чулочно-носочных

³⁹ Полиуретановые покрышки служат в 5–10 раз дольше, чем покрышки из обычных резин. Удачным решением оказалось также использование обычных покрышек, внутреннее пространство которых заполнено эластичным полиуретановым эластомером.

изделий. Чаще всего мы сталкиваемся с такими волокнами как компонентом тканей типа «Эластик».

Полиуретановые лаки и эмали бывают одно- и двухупаковочные. Первый вид материала представляет собой просто раствор готового полиуретана с необходимыми добавками⁴⁰, а второй вид подразумевает полимерообразование после смешения компонентов. Оба вида лаков дают высококачественные прочные, износостойкие покрытия с прекрасной атмосферостойкостью и диэлектрическими свойствами. Ввиду довольно высокой цены применение этих материалов ограничивается в основном окраской химической аппаратуры и хранилищ. Другие области применения: авиа-, кабельная, радиотехническая и судостроительная промышленность, ж/д транспорт. Эти лаки используются также для изготовления высококачественных покрытий по дереву. В продаже можно встретить полиуретановую эмаль УРФ-1128.

Полиуретановые клеи состоят из двух компонентов, содержащих мономеры, растворитель и различные модифицирующие добавки, полимерообразование и склеивание происходят после их смешения. Для полиуретановых клеев характерна устойчивость клеевого шва к вибрационным нагрузкам (прямое следствие эластичности полимера) и универсальность. Эти вещества применяются для соединения металлов, пластмасс, силикатного и органического стекол и т. п. в самых разных сочетаниях. В качестве наиболее распространенных полиуретановых клеев упомянем Д-16, ПУ-2, ВК-11.

Полиуретановые каучуки являются высококачественными эластомерами, наиболее характерными свойствами которых являются износостойкость⁴¹, виброустойчивость, низкий коэффициент трения⁴² и повышенное теплообразование при циклических нагрузках. За этими сухими техническими терминами стоят очень ценные и важные области применения. Литьевые полиуретановые каучуки используют для изготовления бескамерных шин. Такие шины пулеустойчивы, имеют гораздо больший ресурс, чем шины из углеводородных резин, и особенно красивый, престижный (VIP⁴³) внешний вид. Последнее качество объясняется белым цветом полимера, ведь обычную резину белой сделать никак не удастся из-за обязательных добавок технического углерода (сажи).

⁴⁰ В одноупаковочных полиуретановых лаках и эмалях часто применяются олигомеры с т. н. «блокированными» (или «скрытыми») изоцианатными группами. Последние представляют собой непрочные соединения изоцианата с фенолом или другими веществами, которые могут долго храниться в обычных условиях, но при подогреве (не менее 150 °С) освобождают функциональные группы, после чего полимер отверждается.

⁴¹ Высокую износостойкость полиуретанов обычно связывают с ярко выраженной способностью макромолекул этих полимеров к ориентации под действием механической нагрузки. Как вы уже знаете (см. 5.3), это явление приводит к упрочнению высокомолекулярного материала именно в устье трещины и, следовательно, останавливает или замедляет их рост.

⁴² Для повышения коэффициента трения в каучук добавляют аэросил – тонкодисперсный оксид кремния, также имеющий белый цвет и по аналогии с наполнителем и усилителем углеводородных резин иногда называемый белой сажой.

⁴³ VIP – Very Important Person (пер. с англ. – очень важная персона), на русском языке (в отличие от английского) в этой фразе слышится некоторый оттенок иронии.

Тонким слоем полиуретанового каучука покрывают лопасти вертолетов, что в 2,5 раза (до 100 часов) повышает абразивную стойкость этих ответственных деталей. В горнодобывающей промышленности распространены транспортные ленты, рукава и уплотнительные детали, изготовленные из того же износостойкого материала. Широкое применение получил ячеистый литевой полиуретановый эластомер. Из этого материала изготавливают легкие и прочные подошвы обуви, автомобильные амортизаторы.

Другой вид полиуретановых каучуков – термоэластопласты, были одними из первых полимеров, сочетающих термопластические и высокоэластические свойства. Применение этих материалов исключительно разнообразно: от самосмазывающихся уплотнителей до пластификаторов ПВХ и клеев.

Полиуретановые пенопласты – это вещества с широким диапазоном свойств, начиная от эластичных (всем известный поролон) и кончая жесткими и прочными конструкционными материалами⁴⁴. Процесс получения полиуретанового пенопласта можно наблюдать при изготовлении на месте эластичной упаковки. Из специальной установки по двум шлангам подаются жидкие изоцианатный и диольный компоненты, которые смешиваются вблизи сопла. Еще жидкая смесь вручную направляется в ящик с оборудованием. Жидкость затекает во все пустоты тары, вспенивается и отверждается, образуя не очень прочную, но зато дешевую и надежно защищающую груз пену.

Еще более изощренный вариант представляет собой специальная технология⁴⁵, применяющаяся для конвейерного изготовления полиуретановых подошв обуви. Аналогично предыдущему случаю в форму подаются два компонента сложного состава, необходимые для синтеза полиуретана (правда, это гораздо более качественные компоненты, и они предварительно подогреваются). Поликонденсация, вспенивание и формование изделия также происходят одновременно, но температура, свойства мономеров и других присутствующих веществ подбираются с таким расчетом, что в наружной более холодной части отливки газовыделение происходит в гораздо меньшей степени, чем во внутренней еще горячей ее части. В результате мы получаем подошву более плотную снаружи и вспененную внутри. Это означает не только низкий вес, прочность и долговечность, но и отличную теплоизоляцию изделия, а разве не именно это требуется от подошвы?

При пробе сжиганием образцы полиуретанов легко воспламеняются и быстро горят синеватым пламенем с желтыми краями, выделяется небольшое количество ядовитого дыма. Полимер при горении течет по каплям, запах резкий и неприятный. Склеивание полиуретанов обычно не представляет проблем, но при ремонте обуви надо, конечно, иметь в виду характер работы изделий и использовать эластичные клеи (см. 7.10).

⁴⁴ Из полиуретанов можно изготавливать блоки пенопласта размером до $2,4 \times 2,4 \times 1,5$ м.

⁴⁵ Эта технология называется RIM – Reaction Injection Molding (пер. с англ. – реакционное инжекционное формование).

7.4. Эфиры и другие производные полиакриловой кислоты

Повторяющиеся звенья			Международное обозначение
$\left[\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOR}_2 \end{array} \right]_n$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array} \right]_n$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_n$	PMMA полиметилметакрилат
полиметилметакрилат	полиакрилонитрил	полиакриламид	PAN полиакрилонитрил
			PAM полиакриламид

Таблица 7.7

Основные физико-механические и теплофизические свойства полиметилметакрилата (блочного)⁴⁶

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	1190
Прочность на разрыв, МПа	65–85
Относительное удлинение при разрыве, %	2,5–3,0
Модуль упругости при растяжении, МПа	2700–3500
Ударная вязкость, кДж/м ²	9–11,8
Водопоглощение (по массе), %	0,2
Температура размягчения, °С	90
Теплостойкость по Мартенсу, °С	60–80
Светопрозрачность, %	91 (пропускает 75 % УФ-лучей)
Показатель преломления	1,49

В данную группу высокомолекулярных соединений входит большое количество материалов, играющих очень большую роль в современной технике и в быту. Назовем только самые важные из этих веществ: полиметилметакрилат (органическое стекло), полиакрилонитрил (искусственная шерсть и мех), полибутилметакрилат (гибкие шланги, оболочки кабелей), полиакриламид (водорастворимый полимер, широко применяющийся для пропитки и аппретирования бумаги и тканей, а также в нефтедобывающей промышленности). В больших количествах выпускаются также лаки, пленки, прессовочные и заливочные композиции на основе этих полимеров и их сополимеров.

⁴⁶ Существуют также изотактические и синдиотактические (см. 6.2) полиметилметакрилаты, обладающие более высоким уровнем механических свойств.

История полиакрилатов начинается в 1880 г., когда немецкий химик Кальбаух впервые синтезировал полиметилметакрилат, а Энгельхорн – полиметакриловую кислоту. Производство первого из этих полимеров начала в 1930 г. английская фирма ICI.

Полиакрилонитрил в 1893 г. синтезировал Моро. Поскольку этот неплавкий полимер не растворялся в известных растворителях, то его невозможно было переработать, и производство началось (1943 г., Германия) только после изобретения в 1938 г. немецким химиком Валтером Реппе (Walter Reppe) нового класса растворителей – апротонных амидных растворителей⁴⁷. Растворимость полиакрилонитрила в одном из таких растворителей – N,N'-диметилформамиде – открыл немецкий химик Герберт Райн (Herbert Rein), а сотрудник E.I. du Pont de Nemours & Company Рэй Хаутц (Ray C. Houtz) обнаружил растворимость этого полимера и в N,N'-диметилацетамиде. Через растворы в амидных растворителях удалось получить полиакрилонитрильное волокно, получившее впоследствии широчайшее применение в текстильной промышленности.

Рассказ о полиакрилатах начнем с **полиметилметакрилата (ПММА)**, всем известного оргстекла ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3$). Старшее поколение еще помнит другое название пластика – плексиглас (plexiglas), которое до сих пор применяется в США, Франции и Германии. Менее известны в нашей стране фирменные названия этого материала: в Великобритании – «Perplex» и в США – «Lucite».

Полиметилметакрилат давно и прочно занял важное место в технике и быту, причем во все времена он был недешев, но дефицитен, что само по себе является свидетельством востребованности. Главные свойства полимера – прозрачность, сочетающаяся с неплохими механическими свойствами, термопластичностью и растворимостью. Из ПММА можно не только легко формовать изделия, но также подвергать их мехобработке и склеивать с помощью растворов самого полимера в дихлорэтано (0,5–1,5 %), в смеси ацетон (60 %) /уксусная эссенция, в ледяной уксусной или в водной муравьиной (3–5 %) кислоте. Хотя традиционно для этой цели применяется дихлорэтан, лучшим растворителем для склеивания оргстекла является все же муравьиная кислота. Из плексигласа делают множество деталей, но чаще всего этот материал используется для остекления различных установок, изготовления боксов и контейнеров. Преимущества перед силикатным стеклом очевидны: низкая плотность, устойчивость к ударам, отсутствие острых травмирующих осколков при разрушении. Поэтому из ПММА делают всякого рода смотровые окошки, дверцы вытяжных шкафов и множество мелких, в т. ч. кустарных, поделок. Особенно ответственными областями применения полиметилметакрилата и его сополимеров являются остекление самолетов, изготовление иллюминаторов и различных оптических устройств, протезов и медицинского оборудования.

⁴⁷ Апротонные (и их разновидность – амидные) растворители сочетают универсальность, высокую полярность с отсутствием диссоциации, сопровождающейся выделением иона водорода. Эти растворители получили широкое применение в органической, в т. ч. полимерной, химии (см. также 8.2, 10.2–10.3).

Находит применение и порошкообразный ПММА, именно из такой формы полимера изготавливают самоотверждающиеся пластмассы – незаменимый материал для зубных протезов, штампов и литьевых форм.

Есть у этого замечательного полимера и недостатки. Во-первых, полиметилметакрилатное стекло по сравнению со стеклом силикатным имеет гораздо меньшую поверхностную твердость. Если оконное стекло можно процарапать только очень твердым материалом (алмаз, корунд, каменная сталь, хром), то изделия из оргстекла почти всегда имеют на поверхности множество неизвестно откуда взявшихся царапин⁴⁸.

Во-вторых, для этого пластика характерно неприятное явление, получившее название «серебра». Заключается оно в том, что при деформациях, особенно при растяжении и изгибе, в направлении, перпендикулярном направлению приложения нагрузки⁴⁹, в полимере происходит образование множества трещинок. Это не только снижает прочностные характеристики, но и сильно ухудшает оптические свойства материала. Дело в том, что в дефектах возможно явление полного внутреннего отражения света, т. к. коэффициент преломления ПММА очень высокий – 1,49.

В-третьих, ПММА всегда был и остается гораздо более дорогим материалом, чем силикатное стекло.

Оргстекло прекрасно поддается мехобработке, но раскрой листов этого материала вручную представляет определенную проблему как с точки зрения трудоемкости, так и с точки зрения трудности получения ровной поверхности распила⁵⁰. Последнее обстоятельство имеет иногда кардинальное значение, т. к. для получения герметичных клеевых швов необходимы ровные края соединяемых листов⁵¹. Народная смекалка помогла и в этом случае. Незвестный изобретатель натянул на обычных шурупах, ввернутых в достаточно длинную деревянную доску, нихромовую проволоку диаметром около 1 мм, подключенную к сети через ЛАТР⁵². Know-how изобретения является стальная пружина, через которую растягивающее усилие передается на проволоку и с помощью которой компенсируются изменения длины последней при изменениях температуры. Дальнейшая технология вполне очевидна. Опытным

⁴⁸ Надо отметить, что в отношении твердости поверхности ПММА все же существенно превосходит полистирол, который и был им быстро смещен с «должности» оргстекла.

⁴⁹ Существует и неориентированное «серебро», образующееся при хаотических нагрузках, естественном старении или при действии практически всех органических растворителей (особенно опасны дихлорэтан и хлороформ). Последний фактор может быть особенно вредным, т. к. снижает прочность поверхностного слоя изделия вследствие набухания. Стойкость оргстекла к образованию «серебра» можно повысить введением в его состав добавок некоторых низкомолекулярных веществ.

⁵⁰ В последние годы стал возможен вполне логичный, но ранее недоступный из-за отсутствия инструмента способ резки листов плексигласа любой толщины. Это теперь вполне обычные инструменты – «болгарка» и электролобзик.

⁵¹ Из оргстекла умельцы делают, например, отличные аквариумы.

⁵² ЛАТР – лабораторный автотрансформатор, широко распространенное устройство, позволяющее плавно менять электрическое напряжение на подключенной нагрузке.

путем подбирается необходимое электрическое напряжение, проволоку прогревают до красного свечения и осторожно опускают на нее лист оргстекла. За несколько секунд получается ровный, оплавленный по краям разрез. Единственным неприятным побочным эффектом этого способа является довольно резкий запах. Дело в том, что полиметилметакрилат является одним из немногих полимеров, разрушающих практически полностью до мономера, такой процесс называется деполимеризацией. Запах метилметакрилата и ощущается при резке листа полимера раскаленной проволокой. Этот запах, собственно, ощущается и при механической обработке ПММА, т. к. в местах местного перегрева пластика тоже происходит термодеполимеризация⁵³.

О склеивании полиметилметакрилата уже говорилось выше. Не представляет проблем и распознавание этого полимера. Если у вас в руках прозрачное (может быть и матовое), бесцветное или окрашенное легкое органическое стекло, которое легко процарапать, да и сломать нетрудно (листовой материал), если при небольшом подогреве пластик легко размягчается и выделяет характерный запах метилметакрилата (запах этот имеет то свойство, что, ощутив его однажды, никогда уже не забудешь и не перепутаешь с чем-то другим) и если он горит голубоватым пламенем, то можете быть уверены – это полиметилметакрилат или его сополимер.

Вторым по значимости полиакрилатом является, безусловно, **полиакрилонитрил** и некоторые его сополимеры. Другие названия: ПАН-волокно, волокна нитрон, орлон и др.

Таблица 7.8

**Основные физико-механические и теплофизические свойства
полиакрилонитрильного волокна нитрон**

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	1170–1190
Прочность на разрыв, МПа	230–700
Сохранение прочности в мокром состоянии, %	80–89
Относительное удлинение при разрыве, %	5–50
Модуль упругости при растяжении, МПа	2000–7000
Равновесная влажность при 65 % влажности воздуха, %	1,5–1,6
Температура стеклования, °С	80–90
Температура размягчения, °С	180–200
Диэлектрическая проницаемость (1 кГц)	2,8–4,2

Сегодня полиакрилонитрил – крупнотоннажный полимер, использующийся преимущественно по двум направлениям: производство текстильного во-

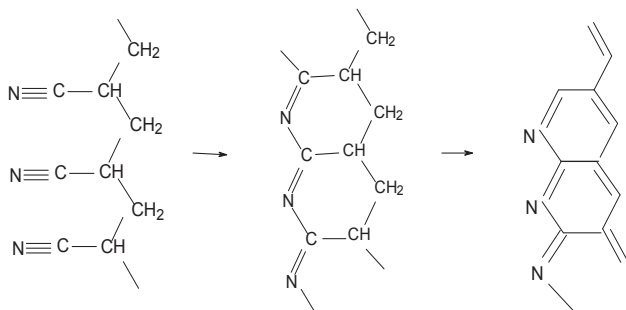
⁵³ Сохраняет свое значение и известный способ разделки листов ПММА с помощью резака, изготовленного из каленой стали (обычно используется старое станочное ножовочное полотно). В этом случае в материале процарапывают под линейку достаточно глубокую канавку, а затем лист просто разламывают.

локна и в качестве сополимера с бутадиеном в производстве масло-, бензо- стойких синтетических каучуков (см. 4.3.2).

Волокно нитрон оказалось незаменимым для производства текстильных волокон, по свойствам близким и даже превосходящим натуральную шерсть. Из этого волокна изготавливают искусственный мех, одеяла, спецодежду, теплоизоляцию, верхний трикотаж, ковры, костюмные, платяные, фильтровальные и обивочные ткани. Волокно светостойко, эластично, имеет низкую теплопроводность, хорошо крашится. Способ формования – исключительно из раствора.

Есть у полиакрилонитрила и одна совершенно уникальная особенность, «изюминка», из-за которой об этом полимере невозможно забыть. В 1944 г. был открыт т. н. черный орлон (другие названия – волокно «Плутон», циклизированный полиакрилонитрил, волокно AF). Произошло это в США, одновременно в фирмах «Дюпон» и «Юнион Карбайд». Было обнаружено, что при осторожном прогреве полиакрилонитрила на воздухе или в среде, обедненной кислородом, в интервале температур от 200 до 300 °С полимер постепенно чернеет, охрупчивается, теряет растворимость, но приобретает необыкновенно высокую термостойкость, негорючесть, стойкость к окислению и даже полупроводниковые свойства. Ткань из черного орлона выдерживает пламя газовой горелки, при 900 °С она разрушается только через 3 часа, в течение короткого времени выдерживает температуру 9900 °С, на ней можно остудить расплавленную сталь (1620 °С). Такая термостойкость совершенно беспрецедентна в мире органических материалов. Волокно обладает выдающейся химической стойкостью, в частности по отношению к концентрированным минеральным кислотам и щелочам⁵⁴ (см. также *Приложение к главе 8, Технический экскурс № 1*).

Исследования показали, что уникальные возможности черного орлона связаны с очень своеобразными химическими превращениями полиакрилонитрильной цепи, происходящими при термообработке в среде с умеренными окисляющими свойствами:



⁵⁴ Волокно черный орлон с такими высокими свойствами получается из изотактического полиакрилонитрила, что вполне согласуется с химическими структурами, отражающими строение этого полимера. Видно, что для образования конденсированных циклов необходимо, чтобы соответствующие группы атомов располагались в пространстве определенным образом.

В результате процессов частичного окисления (при нагреве до 300 °С) и внутримолекулярной циклизации образуется полисопряженная ароматическая структура, состоящая из конденсированных пиридиновых циклов, что и обуславливает высокую термостойкость и полупроводниковые свойства полимера.

Таким образом, свойства этого вещества объясняются образованием жесткой полисопряженной системы конденсированных ароматических циклов, т. е. типичной лестничной структурой⁵⁵. Вещества с таким строением макромолекулы (см. 8.1) являются в настоящее время рекордсменами в отношении термостойкости органических полимеров.

Склеивание полиакрилонитрильных волокон может быть осуществлено самыми разными клеями, но столкнуться с такой необходимостью вам вряд ли придется. Распознавание этих волокон также не является проблемой. Волокно нитрон очень склонно к пиллингу (см. Полимерный словарь), а вблизи пламени начинает быстро темнеть и оплавляться с образованием шарика черного цвета. Шарик этот, в отличие от полиэфира, непрочный и легко рассыпается при сжатии между пальцами. Выделяющийся неприятный запах легко отличить от запаха горячей шерсти, при некотором навыке в нем можно уловить запах аммиака (осторожно, при более сильном нагреве выделяется некоторое количество цианистого водорода).

Необходимо сказать несколько слов и о таком интересном и ценном полимере, как **полиакриламид**. Прежде всего, это один из немногочисленных полимеров, способных прекрасно растворяться в воде, но в то же время очень устойчивых в среде органических растворителей. Более того, при необходимости водорастворимость этого полимера можно полностью ликвидировать за счет обработки формальдегидом. Основные применения полиакриламида и его сополимеров – флокулянты, усиливающие добавки в бумажную массу, добавки для поверхностной обработки тканей и в качестве структурообразователя почвы. Растворы полиакриламида – хорошие клеи, использующиеся, например, при реставрации кожи и тканей. До сих пор не получила объяснения способность полиакриламида и некоторых других полимеров резко снижать вязкость жидкостей (в частности нефти)⁵⁶ при концентрации всего в несколько тысячных долей процента. Это явление получило название «эффект Томса». Читатель сам может представить, как это важно, особенно в нашей стране с ее очень длинными нефтепроводами, проходящими по холодным регионам.

⁵⁵ Большую роль в необыкновенной термостойкости черного орлона играет низкое содержание в нем атомов водорода (см. 8.1).

⁵⁶ Этим же свойством, только в меньшей степени, обладают добавки в воду сотых долей процента полиокса (полиоксиэтилена); известны и другие аналогичные примеры. Возможно, что эти феномены связаны с подавлением (примерно на 80 %) турбулентных потоков жидкости ассоциатами молекул полимера и растворителя. Такие потоки, как известно, сильно повышают гидродинамическое сопротивление среды. Причиной образования ассоциатов могут быть водородные связи между молекулами воды и оксидными мостиками макромолекул. Вот еще один и очень неожиданный пример «полимерной специфики»!

Полиакриловые клеи – клеи, представляющие собой раствор акрилового полимера в инертном растворителе (клеи ПК-5 и некоторые другие), которые применяются для несилового склеивания разнородных материалов (металл–дерево, оргстекло–другие пластики, металлы⁵⁷).

Еще больший интерес вызывают клеи на основе эфиров цианакриловой кислоты: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$. В молекулах этих веществ имеет место сильное смещение электронной плотности, происходящее под действием электроноакцепторной нитрильной группы $-\text{CN}$. В результате эти вещества исключительно активны в реакции полимеризации, причем инициируются эти реакции самыми малыми количествами, буквально примесями веществ нуклеофильной природы и даже воды⁵⁸. Эфиры цианакриловой кислоты известны в качестве клеев группы «Циакрин» (в торговле они часто носят название – «Суперклей»). «Циакрин» и его аналоги на холоде прочно и практически моментально (1–5 мин⁵⁹) склеивают многие материалы, в частности металлы, пластмассы⁶⁰ и живые ткани⁶¹. На этом основано применение цианакрилатов в хирургии, причем недостаток (он же и преимущество) полимеров, образующихся при отверждении, – гидролитическая нестойкость. Действительно, практика показала, что цианакрилатные полимеры неводостойки⁶², и это надо обязательно иметь в виду при выборе адгезива. Но в то же время это свойство очень ценно с медицинской точки зрения: самопроизвольное рассасывание шва происходит за 1–6 мес. В заключение отметим, что пары цианакрилатных клеев пахнут очень резко, вызывают раздражение слизистых оболочек глаз и органов дыхания, очень вредны, поэтому при работе с этими материалами надо соблюдать соответствующие меры безопасности.

⁵⁷ В то же время существует клей КС-609, представляющий собой раствор полимера в мономере и требующий введения инициатора полимеризации. После нанесения клея на стыки металлических деталей проводят сварку, не дожидаясь отверждения. Прочность шва достигает 150 % прочности сварного соединения того же металла.

⁵⁸ Для отверждения цианакрилатных клеев часто достаточно действия адсорбированного мономолекулярного слоя воды на поверхности склеиваемых изделий. Для предотвращения отверждения при хранении в эти клеи вносят специальные добавки (гидрохинон и другие вещества, особенно кислоты Льюиса), и все равно срок хранения не превышает 6 месяцев.

⁵⁹ Максимальная прочность клеевых соединений достигается через 24–48 ч.

⁶⁰ Положительными свойствами цианакрилатных клеев являются низкая вязкость (значит, легко можно достичь образования тонкого слоя, а следовательно, клей быстро отвердится и образует прочное соединение) и отсутствие существенной усадки при отверждении. В то же время эти клеи не способны заполнять зазоры, поэтому склеиваемые поверхности должны быть хорошо подогнанными.

⁶¹ Кожа рук, например, схватывается цианакрилатными клеями практически мгновенно и почти намертво, что надо иметь в виду при работах, связанных с применением этих веществ.

⁶² Существуют разновидности цианакрилатных клеев, которые, за счет специальных добавок, более стойки к воздействию воды.

Совершенно особенной, оригинальной и чрезвычайно ценной с технической точки зрения группой материалов являются **анаэробные**⁶³ **герметики**, например: «АниTERM», «УниTERM» и «ВАК». Особенностью этих клеев, также имеющих акрилатную природу, является способность к отверждению не под действием влаги воздуха или других реагентов, а, наоборот, в герметичных условиях. Зачем это нужно? Такое свойство востребовано для ликвидации микродефектов и герметизации поверхности пористого металлического литья, сварных швов, прессованных изделий и, особенно, для герметизации и контровки⁶⁴ резьбовых соединений. Анаэробные герметики и клеи используются также для фиксации и герметизации скользящих и фланцевых соединений. Именно в этих случаях доступ воздуха в зону герметизации прекращается, и анаэробные герметики, химическая активность которых ингибируется молекулярным кислородом, полимеризуются с образованием непроницаемого для газов слоя. К тому же в исходном состоянии эти низкомолекулярные вещества невязки и легко проникают в детали рельефа поверхности и в бороздки резьбы.

К недостаткам анаэробных герметиков относится их чувствительность к присутствию масел (резко падает скорость полимеризации и прочность шва) и довольно высокая цена.

Широкое применение нашли также **полиакриловые лаки и эмали**, подразделяющиеся на две основные группы: материалы на основе непревращаемых полимеров и материалы на основе полимеров, имеющих функциональные группы. Покрытия на основе этих лаков и эмалей свето-, водо-, атмосферо- и даже тропикостойки могут быть прозрачными, имеют хорошую адгезию к самым разным веществам, но характеризуются высокой водопроницаемостью, поэтому этими материалами не стоит пытаться защитить корродирующие металлические поверхности.

Преимущество первой группы лаков и эмалей: быстрое (около 1 ч) высыхание, недостаток – размягчаемость при повышенных температурах.

Превращаемые полиакриловые лаки и эмали имеют в составе макромолекул метилольные или эпоксидные группы и отверждаются обычно при 120–150 °С, но некоторые специальные сорта могут и не требовать нагрева. В таком случае перед применением необходимо вводить в них ускорители отверждения различной химической природы. Свойства второго вида полиакриловых лаков и эмалей в целом выше, чем у материалов первого вида. Основное преимущество – неразмягчаемость при нагреве, более высокие эксплуатационные и декоративные показатели. Именно лаки и эмали этого вида часто используют для окраски кузовов автомобилей, сельскохозяйственных машин, алюминиевых конструкций, консервной тары.

⁶³ Анаэробные (в буквальном смысле слова безвоздушные) герметики – герметики, отверждающиеся в условиях отсутствия поступления в зону реакции кислорода воздуха.

⁶⁴ Контровка (англ. термин – locking) – стопорение, блокирование, фиксация, заклинивание резьбовых соединений, предотвращающее их раскручивание, например при вибрации.

7.5. Фторопласты

Повторяющееся звено макромолекулы политетрафторэтилена	Международное обозначение
$\left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$	PTFE

Таблица 7.9

Основные физико-механические, теплофизические и электрические свойства политетрафторэтилена

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	2150–2240
Прочность на разрыв, МПа	14–40
Относительное удлинение при разрыве, %	250–500
Модуль упругости при изгибе, МПа (при 20 °С)	461–834
Температура плавления, °С	327
Ударная вязкость, кДж/м ²	100
Температурный коэффициент линейного расширения, 1/°С, (при 20 °С)	2,5 · 10 ⁻⁸
Интервал температур эксплуатации, °С	–269 ... 260
Водопоглощение за 24 часа (по массе), %	0
Электрическая прочность, кВ/мм	25–27
Удельное электрическое сопротивление, Ом · см	10 ¹⁵ ... 10 ¹⁸
Диэлектрическая проницаемость (1 кГц)	1,9–2,2

Среди довольно многочисленных фторсодержащих полимеров наибольшее значение имеют политетрафторэтилен, политрихлорфторэтилен, поливинилфторид и поливинилиденфторид, однако на практике наиболее часто встречается первый из них. Мы уже обсудили несколько полимеров, каждый раз подчеркивая их уникальность в том или ином отношении. Рассказывать о политетрафторэтилене особенно приятно, потому что он уникален буквально в любом из своих проявлений, необычно даже само его изобретение. Произошло это в 1938 г., т. е. во времена, когда «случайных» полимеров (см. 4.4.1) уже никто не ждал. Просто в баллоне с сжатым тетрафторэтиленом произошла самопроизвольная полимеризация, давление, естественно, упало, и заслугой

первооткрывателя⁶⁵ политетрафторэтилена было, собственно, то, что он не поленился распилить баллон, на внутренних стенках которого отложился белый воскообразный и удивительно скользкий порошок полимера. Фирма Du Pont быстро оценила перспективы применения нового полимера и приобрела права на его производство. Впервые на рынке этот полимер появился в 1954 г. в виде волокна «Teflon» (отечественное название волокна – «Полифен», а монолитного полимера – «Фторопласт-4»).

Чем же уникален политетрафторэтилен? Во-первых, это очень тепло- и термостойкий материал. Политетрафторэтилен неплавок, но вблизи 260 °С все же немного размягчается. Заметный распад этого полимера на воздухе начинается вблизи температуры 425 °С, а в вакууме он разлагается только при 500 °С⁶⁶. По этим причинам монолитный тефлон изготавливается спеканием его частиц, полученных при суспензионной полимеризации, а детали изготавливают в основном механической обработкой полученных таким образом блоков (см. Приложение к главе 7, Технический экскурс № 4). Существующая технология прессования изделий из этого полимера больше напоминает порошковую металлургию и реализуется в диапазоне температур 365–385 °С, т. е. на грани начала термической деструкции⁶⁷. Полимер не только не горюч, но и стоек в чистом кислороде вплоть до 230 °С.

Во-вторых, политетрафторэтилен, в силу особенностей строения макромолекул, имеет исключительно низкую величину поверхностной энергии. Из этого следуют такие важнейшие для эксплуатации свойства, как самый низкий из всех известных коэффициент трения, несмачиваемость водой⁶⁸ и органическими жидкостями, низкая адгезионная способность⁶⁹. Для монолитных тефлоновых изделий коэффициент трения равен 0,05 (для ткани из волокна полифен 0,03–0,06⁷⁰). Этот показатель практически не зависит от температуры, более того, полимер обладает удивительным свойством уменьшения ко-

⁶⁵ Первооткрывателем этого полимера был американский химик Р. Планкетт (Roy J. Plunkett, 1910–1994).

⁶⁶ Политетрафторэтилен необычен также в отношении продуктов термического распада: это исключительно тетрафторэтилен. Таким образом, термический распад этого полимера с полным правом можно назвать деполимеризацией. Подобным свойством обладают, кажется, только полиформальдегид и полиметилметакрилат (см. 7.1.7 и 7.4).

⁶⁷ Вязкость политетрафторэтилена при 380 °С составляет огромную величину – 10^{10} Па · с.

⁶⁸ Краевой угол между тефлоновой поверхностью и каплей воды составляет 107°, что означает ярко выраженную гидрофобность этого материала.

⁶⁹ Сочетание термостойкости и низкого коэффициента трения сделало тефлоновую пленку незаменимым материалом в устройствах для спаивания термопластичных пленок, прежде всего полиэтилена. Этот способ эффективен и в быту, только не у каждого мастера есть под рукой такая пленка. Еще один пример – непригорающее покрытие на сковородах (первоначальная разработка также принадлежит фирме E.I. du Pont de Nemours & Company (см. Приложение к главе 7, Техничко-исторический экскурс № 3).

⁷⁰ Для сравнения: у вязкозного волокна коэффициент трения – 0,43, полиэфирного волокна – 0,58. Интересно, что низкое значение коэффициента трения тефлона сохраняется и на «неприработавшихся» поверхностях, но только до скорости скольжения 0,66 м/мин, а при более высоких скоростях этот показатель быстро и необратимо растет.

эффициента трения по стали при увеличении давления выше 0,5 МПа. Это используется, в частности, при надвигании секций мостов и вообще при передвижении больших грузов. Объяснения этого явления, насколько нам известно, пока не существует.

Все знают, что политетрафторэтилен ни к чему не клеится. В этом отношении полимер превосходит даже полиолефины, что находит применение в самых различных случаях, когда нужно избежать возникновения адгезионных связей.

В-третьих, тефлон является неким стандартом химической инертности, иногда его даже называют «органической платиной». Этот материал более инертен, чем любой другой полимер, керамика, специальный сплав или даже благородный металл. Это свойство политетрафторэтилена очень широко используется в лабораторной практике и в производстве. Каких только деталей и приспособлений не вытачивают из этого полимера: герметизирующие прокладки, подшипники, поршневые кольца, мешалки для химических реакторов, различные втулки, трубки, вставки и пары трения, работающие в агрессивных средах⁷¹, протезы органов движения человека и др.

В-четвертых, тефлон не растворяется ни в одном из известных органических растворителей (набухает в таком экзотическом веществе, как фторированный керосин). Вода не действует на этот полимер ни при каких условиях.

В-пятых, очень важными для тефлона оказались его отличные диэлектрические свойства. Удельное объемное сопротивление от 10^{15} вплоть до 10^{20} Ом · см (это очень много, особенно учитывая нулевое влагопоглощение полимера), велика и электрическая прочность этого полимера. Особенно важно, что эти свойства сохраняются до очень высоких температур (долговременно до 260 °С, а кратковременно и при больших температурах), что оказалось буквально бесценным для космической техники⁷². Что же касается диэлектрической постоянной и тангенса угла диэлектрических потерь, то эти показатели для тефлона имеют минимальное значение среди всех твердых изоляционных материалов. Неудивительно, что большая часть политетрафторэтилена в мире идет на изготовление именно электрической изоляции.

⁷¹ Политетрафторэтилен способен реагировать с расплавленными щелочными металлами, а также с газообразным фтором и трехфтористым хлором при повышенном давлении и температуре выше 150 °С. При 400 °С порошок полимера бурно реагирует с Al, Ni и Mg, эти смеси можно даже использовать в качестве пиррофоров (от греч. *pyr* – огонь и *phoros* – несущий), т. е. мелкодисперсных материалов, прежде всего некоторых металлов (Fe, Ni, Co, Mn, Cr), способных воспламениться на воздухе.

⁷² Позднее, с появлением полигетероариленов, тефлон несколько уступил свои позиции в качестве высокотемпературной электроизоляции, но тут же нашел другое применение: дублирующий слой на полиимидной пленке. Такая двухслойная пленка позволила заплавлять спиралевидную намотку на проводе и создавать таким образом монолитную изоляционную оболочку. А к недостаткам тефлона, особенно в космической и авиационной сферах, можно отнести его довольно высокую плотность – $(2,15\text{--}2,25) \cdot 10^3$ кг/м³.

Вышеописанные сверхценные особенности политетрафторэтилена как бы уравниваются его очень скромными механическими свойствами⁷³. Это вполне объяснимо, т.к. низкие поверхностная энергия и прочность, такие важные для «органической платины», одновременно означают плохое сопротивление материала нагрузке. В чем же тефлон не удался? Полбеда, что он непрочен (всего около 40 МПа при модуле упругости 460 МПа и удлинении 250–500 %), плохо то, что этот материал проявляет высокую ползучесть. По этой причине в герметизирующих узлах приходится создавать условия, препятствующие вытеканию полимера из зоны контакта, иначе со временем герметичность нарушится⁷⁴. Обычный способ борьбы с крипом – сшивка полимера в данном случае осложнена исключительной химической пассивностью политетрафторэтилена. По крайней мере, авторы никогда не слышали об успешных попытках такого рода. Может быть наш читатель, будущий специалист по полимерной химии, справится с этой непростой задачей?

Все области применения тефлона отличаются экстремальностью достигаемого результата. Электрическая изоляция – супертермостойка и водостойка. Сухая смазка на основе порошка этого полимера – чрезвычайно эффективна, особенно при высоких температурах, когда другие смазки разрушают. Иногда, из соображений экономии, порошок просто добавляют в консистентную смазку, и это уже резко повышает ее эксплуатационные свойства. А еще, мелкодисперсный политетрафторэтилен (или дисульфид молибдена) добавляют в каучуки и пластмассы, чтобы резко снизить коэффициент трения этих материалов.

Тефлон всегда был и остается недешев, но, по понятным причинам, применялся и будет применяться в областях, где его просто нечем заменить (см. Приложение к главе 7, *Техникоисторический экскурс №3 и Технический экскурс № 4*).

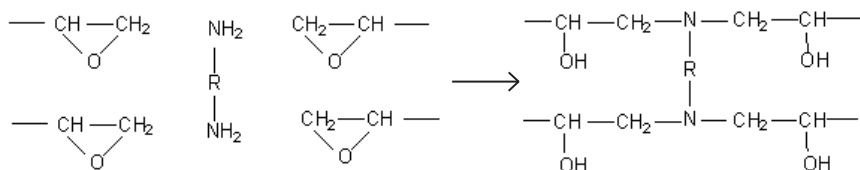
Политетрафторэтилен имеет настолько яркую «индивидуальность», что распознать его очень легко. Правда, этот полимер можно спутать с другими фторсодержащими полимерами – политрифторхлорэтиленом («Фторопласт-3»), сополимером тетрафторэтилена с этиленом («Фторопласт-40») и др. Тефлон отличается от них своей полной негорючестью (и нерастворимостью), в то время как сополимеры очень плохо, но все же горят, быстро самозатухая вне пламени (которое окрашивают в желтый цвет). Все фторопласты при нагреве выделяют неприятный резкий запах.

⁷³ Еще одним принципиальным недостатком тефлона является низкая стойкость к ионизирующим излучениям, в этом отношении он уступает даже полиэтилену. При этом химически агрессивные продукты радиоактивного распада (HF, F₂) способны вызвать коррозию практически всех металлов и сплавов.

⁷⁴ «Нет худа без добра» – говорит мудрая русская пословица. Так и ползучесть политетрафторэтилена нашла применение в замечательном материале ФУМ (фторопластовый уплотнительный материал), который очень удобен для подмотки и уплотнения самых различных соединений, что было бы невозможно, если бы пленка не ползла при растяжении и не прижималась плотно к поверхности трубы или провода.

7.6. Эпоксидные смолы

Эпоксидные смолы (эпоксидка) относятся к одному из наиболее известных широкой публике видов полимерных реактопластов и встречаются, прежде всего, в виде клеев и шпатлевок. Наверное, многим читателям знакомы также эпоксидные компаунды, лаки и эмали. Химия этих полимеров, основанная на высокой активности эпоксидной группы, исключительно разнообразна, но интересующий нас процесс отверждения (сшивки) олигомерных смол можно приблизительно описать следующим уравнением⁷⁵:



Международное обозначение эпоксидных смол – EP

Впервые эпоксидные смолы и отверждающиеся композиции на их основе синтезировали в 1936 г. швейцарский химик Пьер Кастан (Pierre Castan) и американский химик С.О. Гринли (S.O. Greenlee). В то же время известно, что патенты на аналогичные материалы были получены американцами Дж. Макинтошем и Е.И. Волфордом еще в 1920 г.

Несмотря на широчайший диапазон свойств эпоксидных полимеров, можно выделить следующие:

1. Умеренная вязкость жидкой олигомерной смолы (иногда это легкоплавкое твердое вещество).
2. Возможность отверждения в широком диапазоне температур, времени и природы сшивающего агента.
3. Очень хорошая адгезия к поверхностям различной природы (металлы, пластики, дерево, керамика).
4. Хорошие механические свойства (прежде всего прочность, жесткость и твердость).
5. Прекрасная совместимость с наполнителями.
6. Хорошие диэлектрические свойства.
7. Хорошие влагозащитные свойства
8. Химическая стойкость.

А вот недостатки этих полимеров ограничиваются всего двумя пунктами: довольно высокая стоимость и хрупкость отвержденной смолы⁷⁶.

⁷⁵ Эпи... (от греч. ері – на, над, сверх), в случае эпоксидной группы означает «с атомом кислорода сверху», хотя в настоящее время этот атом принято изображать в нижней части формулы (см. рис. 7.13).

⁷⁶ Недостаток этот преодолимый, созданы эпоксидные композиции, которые в отвержденном виде имеют удлинение при разрыве до 750 %.

Таблица 7.10

**Основные физико-механические, теплофизические
и диэлектрические свойства отвержденной ненаполненной диановой
эпоксидной смолы**

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	1160–1250
Прочность на разрыв, МПа	40–90
Относительное удлинение при разрыве, %	0,5–6
Модуль упругости при растяжении, МПа	2500–3500
Ударная вязкость, кДж/м ²	5–25
Водопоглощение за 24 часа (по массе), %	0,01–0,1
Температура стеклования, °С	60–180
Теплостойкость по Мартенсу, °С	55–170
Температурный коэффициент линейного расширения, 1/°С	$(45–65) \cdot 10^{-6}$
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом · см	10 ¹⁴ –10 ¹⁶
Электрическая прочность при 20 °С, кВ/мм	15–35
Усадка при отверждении, %	< 2,3

Как можно судить по данным табл. 7.10, отвержденные эпоксидные смолы действительно обладают удачным сочетанием свойств, что и определило их проникновение буквально во все области современной техники в виде клеев, компаундов, герметиков, лаков, эмалей и конструкционных материалов (пенопластов). Более того, модифицирование химического состава и введение различных добавок дают возможность получать продукты с более высоким уровнем того или иного свойства (термостойкость, водонепроницаемость, гибкость, механическая и электрическая прочность, пониженный коэффициент термического расширения и пр.), предназначенные для специального узкого применения.

Еще несколько слов об эпоксидных полимерных материалах.

На первом месте, безусловно, стоят **эпоксидные клеи и компаунды**. Мало кто еще не пользовался или хотя бы не слышал об «эпоксидке», причем из контекста разговора всегда становится ясно, что это очень надежный и качественный адгезив. Действительно, клеи ЭПО, ЭДП давно стали неким «стандартом качества» хорошего клея. Нужно ли починить стул или временно залатать пробитый радиатор авто, отремонтировать обувь (см. 7.10), склеить разбившуюся вазу или статуэтку, защитить от влаги электронную схему или даже смонтировать железобетонные конструкции мостов, первое, что приходит в голову и инженеру, и домашнему мастеру: надо их «посадить» на эпоксидку. Важнейшим качеством эпоксидных материалов является практически полное отсутствие летучих при отверждении. Это не только дает малодефектный кле-

евой шов, но и позволяет получать толстостенные и объемистые детали, например заливать полые изделия.

Технология приготовления эпоксидных составов хорошо известна: тщательно перемешать смолу и отвердитель в рекомендуемых объемных соотношениях, нанести клей на поверхности, сжать их и оставить под грузом примерно на сутки. Еще очень полезно, с точки зрения прочности склейки, прогреть изделие при 70–80 °С в течение 5–6 ч. Да, клеевой слой хрупковат, да, в воде долго не простоит – отслоится, но в остальном – это очень хороший, универсальный, термостойкий, проверенный временем адгезив⁷⁷. Если уж приклеили, то отделить удастся разве что с помощью молотка и зубила. Для еще большего усиления адгезии (особенно к металлам) умельцы подмешивают в смолу 30–50 % алюминиевой пудры или (для придания клеевому шву гибкости) 10–30 % эластификатора – дибутилфталата.

Еще один совет. Тепловыделение при смешении смолы и отвердителя относительно небольшое, но это можно сказать только в случае хорошей теплоотдачи. Это условие выполняется при большом соотношении площадь / объем сосуда, т. е. для маленьких порций клея. Тепловой эффект можно до некоторой степени ограничить, предварительно заохладив компоненты смеси, поставив емкость с клеем в холодную воду, за счет интенсивного перемешивания смеси и постепенной подачи отвердителя. И все же, иногда (например, при изготовлении крупных стеклопластиковых деталей) требуется готовить довольно большие порции эпоксидного клея. Технологи считают, что при приготовлении эпоксидного компаунда вручную надо использовать не более 500 г компонентов на одну операцию. Практика же показывает, что лучше не рисковать и ограничиться меньшими порциями, иначе произойдет вспенивание и выброс массы из емкости, а это не только потеря довольно дорогого химиката, но и реальная опасность термических травм. При приготовлении небольших порций эпоксидки, особенно в случаях, когда применяются наполнители, эластификаторы и другие добавки, очень полезно предварительно немного подогреть смолу на водяной бане. Таким способом можно существенно повысить текучесть смеси, и, следовательно, облегчить как гомогенизацию, так и дальнейшую работу с ней (заливка, склеивание).

Как уже отмечалось, одно из преимуществ эпоксидных смол – практически полное отсутствие летучих продуктов отверждения⁷⁸. Это качество очень важно для клеев (см. 7.11 и 10.2), но еще важнее для компаундов, образующих гораздо более толстый слой. Эпоксидные компаунды – традиционные и, воз-

⁷⁷ Эпоксидные клеи холодного отверждения (которые обычно и применяет домашний мастер) имеют относительно низкий уровень адгезионных, механических и термических свойств. Гораздо более высокие показатели у промышленных клеев горячего отверждения, например отечественного клея ВК-32.ЭМ. Ограниченная водостойкость (обычно не более 30 сут.) – общий недостаток эпоксидных клеев и не только их.

⁷⁸ В промышленности жидкую смолу перед применением деаэрируют, т. е. удаляют воздух, выдерживая некоторое время в вакууме.

можно, лучшие материалы для защиты электронных устройств от влаги, пыли и механических повреждений. Жидкую смесь смолы с отвердителем просто заливают в твердостенный корпус, в котором уже смонтировано электронное устройство. Очень хороший эффект дает защита эпоксидными компаундами электронных схем или их отдельных частей. Большое значение при этом имеет низкая вязкость смеси, поскольку только так можно обеспечить заполнение всех пустот в изделии. Именно по этой причине во многих случаях применяют довольно низкомолекулярные олигомеры, но это означает, что при сшивке образуется большее количество новых химических связей, следовательно, такой компаунд имеет и большую усадку. Это плохо, т. к. усаживаясь, твердеющий полимер способен смещать элементы схемы и даже вызвать нарушения ее работы. Совершенно нежелательны и образующиеся при этом механические напряжения. Стремление уменьшить величину усадки заставляет либо вводить в смесь наполнитель (хотя это может вызвать увеличение вязкости), либо применять более высокомолекулярные олигомеры (с тем же результатом). В последнем случае смола может представлять собой уже твердое вещество, и для смешения компонентов и заливки компаунда приходится работать при температуре 80–130 °С (компаунды горячего отверждения). Неудобно, но зато получающийся полимер имеет гораздо меньшую усадку, а его термостойкость достигает 200 °С.

Эпоксидные связующие для стеклонаполненных композитов имеют более высокий уровень свойств, чем полиэфирные смолы того же назначения. Это преимущество проявляется, прежде всего, в более высоком уровне прочности, гибкости, термостойкости и адгезии. Недостаток тот же – эпоксидные смолы существенно дороже.

Эпоксидные лаки и эмали представляют собой растворы эпоксидных смол в органических растворителях с рядом добавок. Это двухкомпонентные материалы, требующие смешения перед применением, зато они обладают очень ценными свойствами. Для эпоксидных лаков и эмалей характерна хорошая адгезия, теплостойкость, прочность, но в то же время они выцветают под действием солнечных лучей, поэтому рекомендуются для внутренних работ или для окраски приборов и оборудования, эксплуатирующихся в помещении (холодильники, стиральные машины и т. п.). Некоторые эпоксидные лаки совершенно нетоксичны и применяются для изготовления покрытий консервной тары.

Распознать отвержденные эпоксидные смолы пробой сжиганием довольно трудно, потому что выделяющийся запах определяется не самой смолой, а примененным отвердителем. Тем не менее, можно сказать, что эти вещества горят плохо, с желтым окрашиванием пламени, коптят, самозатухают, часто выделяют запах «жженой кости».

7.7. Полиамиды

Повторяющееся звено	Российское обозначение	Международное обозначение
$\left[\text{—R}_1\text{—NH—}\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}\text{—R}_2\text{—} \right]_n$	ПА	РА

Полиамидами называются полимеры, содержащие в основной цепи амидные группы (–NHCO–)⁷⁹.

Таблица 7.11

Основные физико-механические, теплофизические и электрические свойства алифатического и ароматического полиамидов

Показатель	Значение	
	алифатический полиамид 6,6 (полигексаметиленадипинат, найлон 6,6)	ароматический поли- м-фениленизофтала- мид (фенилон)
Плотность, кг/м ³	1100	1300–1400
Прочность на разрыв, МПа	44–49	78,5
Относительное удлинение при разрыве, %	100	50
Модуль упругости при растяжении, МПа	1100	—
Ударная вязкость, кДж/м ²	98–118	98
Температура плавления, °С	213–221	430
Теплостойкость по Мартенсу, °С	60	—
Теплостойкость по Вика, °С	230	270
Температурный коэффициент линейного расширения, 1/°С	1,1 · 10 ^{–6}	3,4 · 10 ^{–6}
Электрическая прочность, кВ/мм	Не меньше 20	22
Водопоглощение (по массе), %	<0,4	2,7

Материалы на основе полиамидов имели и имеют большое значение для техники, велика их роль и в истории полимеров. Впервые полиамид был синтезирован еще в 1862 г. (типичный «стихийный» полимер) К. Харбордом, но промышленное применение началось только через 70 лет (в середине 30-х гг.

⁷⁹ Полимеры, содержащие амидную группу как заместитель к основной цепи (см. 7.4, полиакриламид), к полиамидам относить не принято, так же как полипептиды, выделенные в силу особенностей строения, происхождения и свойств в отдельный класс.

прошлого века). Вы, наверное, помните (см. 4.4.5), что полиамид, получивший позднее фирменное название найлон, был первым полностью синтетическим полимером со свойствами, кардинально превосходящими свойства природных полимеров (конкретно – натурального шелка). С тех пор полиамиды никогда не уступали конкурентам своего особого места в мире полимеров, изменяясь и совершенствуясь в соответствии с требованиями текущего дня. Так, при появлении потребности в термостойких полимерах, а затем и в сверхпрочных и сверхвысокомодульных волокнах, появились полностью ароматические полиамиды с совершенно особым комплексом свойств, есть и легкоплавкие и растворимые полиамиды (см. ниже)⁸⁰.

Ключом к пониманию свойств полиамидов являются свойства самой амидной группы (см. 7.14). Как можно видеть, в этой группе присутствуют сильнополярная амидная связь (CO–NH), нуклеофильный центр (атом азота с неподеленной электронной парой) и электроотрицательная карбонильная группа (C=O). Соответственно, от этой связи можно ждать активности по отношению и к электронофильным, и к нуклеофильным реагентам. Кроме того, амидная группа способна образовывать водородные связи с молекулами воды, спиртов и с такими же группами соседних макромолекул. Сильное взаимодействие между амидными группами и является причиной замечательных прочности, жесткости, плохой растворимости, высоких степени кристалличности и температуры плавления, характерных для этих полимеров. С другой стороны, эти же группы, до некоторой степени, снижают химическую устойчивость и вызывают повышенное водопоглощение полиамидов. Что касается углеводородных участков макромолекул, разделяющих амидные группы, то их роль противоположна: они снижают интенсивность межцепного взаимодействия, повышают гибкость материала, снижают температуру плавления и склонность к водопоглощению. Увеличение размера углеводородных участков усиливает перечисленные эффекты, а уменьшение – ослабляет. В целом свойства полиамидов различного строения можно до известной степени прогнозировать как результат баланса этих двух противоположно действующих факторов.

Итак, к наиболее характерным особенностям полиамидов относятся: высокая механическая прочность (в т. ч. при ударных нагрузках), гибкость, свойство самосмазываемости⁸¹ (уступают в этом отношении только фторопластам, но имеют при этом гораздо большую износостойкость и несущую способность), прекрасные волокнообразующие свойства, нерастворимость в органических растворителях⁸², хорошая совместимость с силовыми, в т. ч. волокнистыми наполнителями, неплохая формоустойчивость, хорошая адгезия к металлам

⁸⁰ Большую роль в изучении и развитии применения полиамидов в нашей стране сыграл Л.Б. Соколов.

⁸¹ Способность к самосмазыванию особенно ярко проявляется в полиамидах, наполненных графитом или дисульфидом молибдена.

⁸² Полиамиды растворимы в концентрированных минеральных кислотах и в муравьиной кислоте, в фенолах и в апротонных амидных растворителях с солевыми добавками.

и ряду других материалов. Основные недостатки полиамидов: ограниченная стойкость к окислению и гидролизу (особенно при высоких температурах), довольно большое водопоглощение, сопровождающееся падением механических свойств и нестабильностью размеров изделий. Например, полиамид 610 (продукт поликонденсации себаценовой кислоты и гексаметилендиамина) способен поглощать до 3,3 % влаги, а капрон – до 10–11 %. Водопоглощение и ослабление связей полимер-наполнитель отрицательно влияет и на свойства композитов, особенно если последние наполнены гигроскопичным веществом. Были случаи, когда патроны с гильзами из очень прочного стеклонеполненного полиамида после хранения просто не полезли в патронник⁸³! Подобные казусы происходили всегда, когда конструктор, малоосведомленный в области свойств полимеров, опирался на отличные механические свойства, взятые в таблице, и выбирал полиамид для изготовления деталей, работающих в воде или во влажной атмосфере. Впрочем, кристаллические полиамиды с длинными углеводородными фрагментами и, особенно, ароматические полиамиды (арамиды) гораздо меньше подвержены этому нежелательному процессу.

Надо также отметить устойчивость полиамидов к действию минеральных масел, жиров, грибков, микроорганизмов и плесени.

Перечень приведенных свойств позволяет заключить, что полиамиды находятся в ряду лучших современных конструкционных материалов, поэтому из них изготавливают шестерни, подшипники и множество различных деталей. Другие области применения – пленки и покрытия, пропиточные составы, клеи, трубы и... искусственная кожа.

Как же так, удивится внимательный читатель. Вы же утверждали, что полиамиды типичные жесткие пластики и убедительно доказывали это, опираясь на свойства амидной связи? Все правильно, но, повторим еще раз, полимеры многолики и изменчивы, нельзя подходить к ним с абсолютными мерками. Особая прочность водородных связей между амидными группами? Несомненно, это так, но что будет, если затруднить образование этих межмолекулярных связей? Каким образом? Довольно просто – нарушением регулярности чередования углеводородных участков в макромолекулах, т. е. применением статистических сополимеров. В этом случае амидным группам будет гораздо труднее «найти» друг друга, вот материал и приобретет повышенную гибкость, растворимость, некоторую эластичность и даже иногда прозрачность. Упадет также температура плавления, например, поликапролактама имеет $T_{пл} = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$, а сополимер капролактама с другими мономерами (полиамид марки П-54) – всего $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁸⁴.

⁸³ Полиамиды неустойчивы также к совместному действию влаги и УФ-излучения.

⁸⁴ Отсюда прямой путь к получению отличных полиамидных клеев-расплавов (см. ниже и 7.11). Нарушение регулярности строения приводит еще к растворимости сополиамидов. Полиамид П-54 хорошо растворяется в спирте (а попробуйте-ка растворить в спирте капроновый чулок!).

Особенно выдающуюся роль полиамиды сыграли в промышленности синтетических волокон. Про волокна на основе алифатических полиамидов мы уже рассказывали (см. 4.4.5), а в 60–70-х гг. прошлого века появились и прочно заняли место в передовых областях техники волокна на основе полностью ароматических полиамидов. Оказалось, что жесткоцепная структура этих полимеров придавала им уникальные прочность и жесткость, наряду с очень высокой тепло- и термостойкостью. У инженера-технолога и конструктора при получении такой информации реакция будет однозначной: этим волокнам суждено быть силовыми наполнителями композиционных материалов. Так и случилось, правда дело осложнялось неразмьгчаемостью и нерастворимостью ароматических полиамидов, а это не позволяло их переработать. Далеко не сразу, но решение было найдено. Имя изобретателя – Стефани Кволек (Stephany Kwolek, 1923–2013), сотрудница «Дюпон», создатель известного свехпрочного волокна «Кевлар» (см. *Приложение к главе 7, Техничко-исторический экскурс № 3, п. 1.7*). Теперь любой полимерщик-синтетик знает, что полностью ароматические полиамиды на удивление легко и быстро растворяются в амидных растворителях, содержащих от 1 до 7 % некоторых солей щелочных или щелочноземельных металлов, обычно это LiCl или CaCl_2 ⁸⁵. А ведь если бы не эта, вероятно, случайная находка, то не было бы ни «Кевлара», ни многих других современных полиамидных материалов. Из таких растворов как «сухим», так и «мокрым» способом и получают полиамидные пленки и волокна⁸⁶.

Со временем было обнаружено, что использование в качестве мономеров некоторых диаминов, содержащих гетероциклы, дает особенно высокопрочные волокна. Такие волокна, получившие названия СВМ^{87,88}, «Армис», «Русар», «АРУС» и др., стали использовать для изготовления корпусов летательных аппаратов по оригинальной технологии. Метод заключается в намотке волокон, пропитанных связующим (например, эпоксидной смолой), на оправку соответствующей формы и размера. Намотка производится в автоматическом режиме таким образом, чтобы волокна лежали преимущественно в направлении доминирующих нагрузок. В результате получается очень прочное и легкое изделие из композиционного материала, а выигрыш в весе поз-

⁸⁵ При растворении ароматических полиамидов в амидно-солевых системах наблюдается редкое явление: полимеры не только растворяются очень быстро, но растворение происходит практически без набухания.

⁸⁶ О некоторых замечательных волокнах на основе ароматических полиамидов («Кевлар», «Номекс», «Фенилон») – см. *Приложение к главе 7, Техничко-исторический экскурс № 3*.

⁸⁷ Волокно СВМ (сверхвысокомодульное) имеет прочность на разрыв 4000 МПа, модуль упругости 120 ГПа и удлинение при разрыве от 3 до 5 %.

⁸⁸ Нежелательной особенностью сверхвысокомодульных волокон является плохая их устойчивость к знакопеременным нагрузкам. Говоря обычным языком, эти волокна очень прочны на разрыв, но быстро разрушаются, ломаются при резких перегибах в противоположных направлениях. Ниткой из таких волокон вряд ли удастся что-нибудь сшить, а если и удастся, то шов долго не прослужит.

воляет увеличить полезную нагрузку летательного аппарата и/или дальность его действия.

В промышленности нашли применение и полиамидные клеи. Это в основном алифатические полимеры или сополимеры, и используются они как клее-расплавы для скрепления металлов (в т. ч. цветных). Такие клеи незаменимы также для склеивания кож и тканей светлых цветов, т. к. присутствие растворителей приводит в этих случаях к образованию ореолов. Другой вид клеев – метилольные производные полиамидов (см. ниже), которые выпускают как в виде растворов, так и в пленочной форме. Клеи отличаются очень высоким качеством, применяются для скрепления не только металлов, но и стекла, керамики, тканей, кожи, бетона и некоторых пластмасс.

В быту полиамиды встречаются не очень часто⁸⁹: нейлоновые рубашки давно вышли из моды, многочисленные полиамидные детали применяются преимущественно в промышленности. Что касается дамских чулок и колготок, то в этой области серьезную конкуренцию нейлону и капрону составляет лайкра (см. Приложение к главе 7, *Технико-исторический экскурс № 3*). Тем не менее, для домашнего мастера могут быть интересными следующие три бытовых применения полиамидов.

1. Склеивание металлических и других деталей полиамидными клеями-расплавами⁹⁰. Эти клеи можно размягчить уже вблизи 100 °С⁹¹, и если затем их быстро нанести на чистые и подогретые детали, а затем сильно сжать последние, то буквально через минуту-другую получается очень прочное клеевое соединение. Подогрев деталей нужен для замедления роста вязкости расплава, в этом случае клей глубже проникает в детали рельефа поверхности, а у мастера появляется некоторый запас времени. Полиамиды обладают ограниченной эластичностью, но если удастся обеспечить образование достаточно тонкого клеевого слоя, то вполне можно ремонтировать обувь даже в местах многократных перегибов.

2. Старые нейлоновые чулки можно использовать для заливки расплавом полимера полых металлических и пластиковых деталей, например тех же ка-

⁸⁹ Меньшее, чем «Найлон-6,6», но все же определенное распространение получили синтетические полиамидные волокна типов «Найлон-6,10», «Найлон-472» и нейлоны с цифровыми показателями 3, 4, 5, 7, 8, 9, 11 и 12. Некоторые из них демонстрируют интересные свойства, например «Найлон-472» – шелкоподобные и хорошо окрашивающиеся ткани, «Найлон-4» – гигроскопичное волокно, «Найлон-12» – наоборот, волокно с выраженными гидрофобными свойствами (костюмы для подводников), «Найлон-7» – немнущиеся ткани.

⁹⁰ Широкое применение нашли также клеи-расплавы (иногда их называют полимерными припоями) на основе полибутилметакрилата низкой вязкости, иономеров – сополимеров этилена с непредельными карбоновыми кислотами и СЭВА – сополимера этилена с винилацетатом. Иономеры являются универсальными клеями; СЭВА очень удобен для соединения кож, тканей, деревянных деталей, брошюрования журналов.

⁹¹ Удобно это делать в старой чайной ложке из алюминия, используя для нагрева кухонную газовую горелку. Ложку надо держать на высоте 10–20 см над пламенем, не допуская перегрева, заметного по потемнению расплава, появлению дыма и неприятного запаха «паленого рога».

блуков обуви, которые для уменьшения веса и с целью экономии часто изготавливают пустотелыми. Когда в результате естественного износа нижний слой каблука протирается, ботинки совершенно неожиданно становятся промокающими. В этом, как и в предыдущем случае, надо иметь в виду, что полиамид в виде расплава быстро окисляется и еще довольно неприятно пахнет, поэтому соответствующие операции надо проводить по возможности быстро или при наличии приточно-вытяжной вентиляции.

3. Есть и более изощренная технология склеивания, основанная на придании полиамидам (тому же нейлону» или капрону) растворимости в обычном этиловом спирте⁹². Как ни странно, это довольно легко сделать, сказывается химическая активность связи азот–водород в амидной группе. Смесь полимера (лучше в виде стружки, волокна или пленки – площадь поверхности больше) и спирта обрабатывают формалином в присутствии небольшого количества фосфорной кислоты. Все операции можно проводить в обычной «майонезной» банке вместимостью 0,25 дм³, поставленной в подогретую водяную баню. Условия: температура – около 60 °С, время – 2–3 часа, но до полного растворения, периодическое перемешивание, добавление полимера по частям (что исключает возможность его слипания в комки). Склеивание таким клеем проводят по обычной методике, но желательно дополнительно прогреть клеевой шов при температуре 100–120 °С, т. к. полимер обладает способностью к сшивке^{93,94}.

Некоторые умельцы использовали самодельное метилольное производное поликапролактама не для склеивания, а в качестве пленкообразующего для косметического ремонта старой обуви черного цвета. Для этого они вводили в разбавленный раствор полимера некоторое количество технического углерода (сажи), тщательно перемешивали смесь, наносили ее на очищенную и обезжиренную кожаную поверхность и сушили при комнатной температуре или при небольшом нагреве. Ботинки выглядели некоторое время как новые, их можно было чистить, носить в сырую погоду, но примерно через полгода покрытие все же начинало отслаиваться.

Несмотря на разнообразие полиамидных материалов, общим в их поведении при воздействии огня являются: медленное горение голубым с желтой каемкой пламенем, выделение дыма белого цвета, но обычно без сажи, плавление, иногда со вспениванием, нитеобразное течение расплава, который при застывании образует твердую каплю, а также неприятный запах «жженого рога».

⁹² Хорошей растворимостью в спирте обладает также сополимер капролактама марки АК 60/40, но применяется он в виде спиртовых лаков, т. к. адгезия его невелика.

⁹³ В промышленности применяются клеи на основе метилольных производных полиамидов марок ПФЭ-2/10 и МПФ-1, но в продаже их никогда не было. Может быть, из-за содержащегося в них спирта?

⁹⁴ Прочный, эластичный, и почти универсальный клей-расплав получают из смеси спирторастворимого полиамида (68 %), канифоли (10 %) и гидрофобизированного стеарином мела (22 %). Длительное время схватывания (7–10 с) позволяет склеивать таким составом тяжелые ткани и даже войлок (прочность склеивания до 2,5 МПа).

7.8. Фено- и аминопласты

Полимерные материалы на основе фено- и аминопластов рассматриваются совместно, в силу общих закономерностей синтеза и близких свойств. В то же время области применения этих материалов различаются существенно.

Фенопласты. Международное обозначение PF или Phenolic. Полимеры этого типа уже неоднократно упоминались на страницах этой книги. Причиной распространенности и долговечности фенопластов является удивительно удачное сочетание важнейших для материалов качеств: дешевое сырье, технологичные методы синтеза и переработки, комплекс прекрасных эксплуатационных характеристик (при широчайшем диапазоне последних). Фенопласты (и аминопласты) являются типичными реактопластами, т. е. процессы формования и полимерообразования протекают в них одновременно, а это дает существенные преимущества. Имеется в виду, что, с одной стороны, исходные вещества плавки и растворимы, что делает возможным низкотемпературное формование, а с другой – сформованные изделия плавкость и растворимость теряют, становятся прочными, высоко тепло-, термо- и химстойкими.

В главе 8 рассказывается о том, что термо- и теплостойкие полигетероарилены приходится формовать через стадию растворимых форполимеров (см. Полимерный словарь), а конечный материал удастся получить только в виде тонких пленок или волокон. А вот из фенопластов делают довольно массивные изделия без каких-либо ухищрений. Очень важно при этом, что при отверждении летучие практически не выделяются, а значит, монолитное изделие будет иметь низкую пористость (это тоже важный фактор прочности конечного изделия).

Старшее поколение помнит, а молодежь может увидеть в старых фильмах, что до и послевоенный быт был небогат яркими красками. Электрические штепсели, розетки, патроны электроламп, телефонные аппараты, корпуса и крышки радиоприемников, граммофонов, различных технических приборов, раций, рукоятки, ручки, рамки для фотографий, чернильницы и почти весь ширпотреб имели черный или темно-коричневый цвет⁹⁵. В этом были «виноваты» именно фенопласты, которые, при всех своих достоинствах, не могут быть окрашены в светлые тона, т. к. имеют собственную темную окраску. Такая особенность полимеров и наложила специфический оттенок (в буквальном смысле) на быт тех времен.

Развитие всей радио-, электро- и телетехники могло бы сильно задержаться, если бы Бакеланд и Петров не сделали в свое время своих замечательных изобретений (см. 4.2.2). Но время идет, и сегодня фенопласты давно вытес-

⁹⁵ До сих пор на проходных некоторых предприятий с богатой историей можно увидеть очень старые телефонные аппараты, изготовленные из массивного фенопласта. Дань ли это традициям, экономия или просто учитывается еще одна выигрышная сторона этих материалов – антивандальные свойства?

нены из электро- и радиотехники, приборостроения и т. п. более дешевыми и красивыми изделиями из ПВХ, полипропилена, полиэтилена, АБС и некоторых других пластиков. Но, отступив в этом отношении, фенопласты усилили свои позиции в других областях⁹⁶. Достаточно упомянуть о ДСП и ДВП – очень распространенных материалах, использующихся в строительстве и мебельной промышленности. При минимальном расходе полимерного сырья удастся изготавливать довольно прочный материал на основе в буквальном смысле отходов деревообрабатывающей промышленности. Правда, мебель из ДСП легко ломается, пахнет фенолом, и гвоздь в этот материал не забьешь, но зато его много и он дешевый, а идеала на этом свете нет. Не правда ли?

Есть довольно много сохранившихся традиционных сфер применения фенопластов. Это кислотостойкие бакелитовые лаки, фаолит – наполненный асбестом химически стойкий фенопласт и множество изделий промышленного назначения.

Свою особую нишу занимают фурановые реактопласты (вместо формальдегида используются циклические непредельные альдегиды, кетоны и спирты). Эти полимеры дороже, но обладают большей текучестью при формовании, поэтому лучше пропитывают наполнители.

Поликонденсаты фурфурола термостойки и образуют при деструкции коксовый остаток (см. Полимерный словарь) до 85–90 %, поэтому они применяются в качестве абляционных материалов и для изготовления литевых форм.

Фенопласты можно распознать по их поведению в пламени горелки. Эти материалы горят плохо, пламя желтое с голубыми кромками, при горении растрескиваются, быстро самозатухают, запах смешанный: некоторые распознают в нем и формальдегид, и фенол (см. также *Приложение к главе 7, Технический экскурс № 8*).

Аминопласты. Международное обозначение – MF (для меламинаформальдегидной смолы) и UF – (для мочевиноформальдегидной смолы).

Аминопласты получают поликонденсацией формальдегида не с фенолом, а с меламином, мочевиной⁹⁷, реже с анилином и некоторыми другими азотсодержащими соединениями. Заслуга исследования закономерностей синтеза и создания технологии производства аминопластов (первый завод стал действовать еще в начале 20-х гг. прошлого века) принадлежит австрийскому ученому Ф. Поллаку. Работы по созданию производства отечественных аминопластов вели уже знакомые нам Г.С. Петров и А.А. Ваншейдт.

Все сказанное об удачном сочетании потребительских, технологических и экономических параметров производства и применения фенопластов применимо и к аминопластам, но есть у этих материалов и существенные отличия. Мы всегда старались дать читателю наиболее яркое, образное представ-

⁹⁶ В СССР выпускалось до 200 видов различных фенопластов.

⁹⁷ Мочевино-формальдегидные полимеры принято называть карбамидными (карбамид, т.е. амид угольной кислоты – правильное название мочевины).

ление о роли данного полимера в повседневной жизни. Иногда это сделать легко, иногда не очень, но что касается аминопластов, то с этими материалами мы встречаемся в быту настолько часто и в столь привычных обстоятельствах, что давно перестали обращать на них внимание. Существенными преимуществами аминопластов по сравнению с фенолформальдегидными полимерами являются их прозрачность, светостойкость и возможность окрашивания в светлые и яркие тона, к тому же у них нет запаха и они недороги. Поэтому из аминопластов изготавливают очень красивые и практичные слоистые отделочные материалы. Стены вагонов метро и поездов, кают теплоходов, троллейбусов и лифтов, наружный слой столешниц в столовой – все это композиционные листовые материалы, полученные отверждением продукта конденсации меламина (или мочевины) с формальдегидом, который наносят в виде водной эмульсии на ткань или бумагу с рисунком. Распространены также слоистые имитации керамики или ценных пород дерева для облицовки мебели, стен помещений и корпусов приборов. К тому же аминопласты достаточно водостойки, и их можно мыть теплой водой, а это очень удобно и гигиенично.

Из меламиноформальдегидных пресс-порошков делают довольно много посуды и вообще дешевого ширпотреба. Очень удачным оказался мелалит⁹⁸ – аминопласт, наполненный оксидом титана и целлюлозой. Изделия из мелалита красивы, легки и прочны; из него формуют множество предметов домашнего обихода, очень привлекательные телефонные аппараты, разного рода фурнитуру, детали электрических машин. В последние годы, в связи с распространением низкокачественного китайского ширпотреба, распространилось мнение о вредности следов меламина в подобных материалах.

Есть у аминопластов немало и чисто технических применений. Например, широко распространено электроизоляционное и дугостойкое оборудование, изготовленное с применением этих полимеров. Именно с их помощью склеивают шпон и изготавливают фанеру. Наполненный асбестом и вспененный карбамидный полимер – это отличный легкий, негорючий тепло- и звукоизоляционный материал мипора, широко применяющийся при изготовлении холодильного оборудования и в строительстве⁹⁹. Слабые растворы аминопласта применяются для пропитки тканей, приобретающих после этого свойство несминаемости.

Неплохой способ распознавания аминопластов – их негорючесть и выделение при термическом разложении запахов аммиака и формальдегида.

⁹⁸ Существует отечественный аналог мелалита – т. н. аминопласт класса Б.

⁹⁹ Коэффициент теплопроводности мипоры $0,023 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$ близок к значению этого показателя для воздуха, а плотность (20 кг/м^3) в 10 раз меньше, чем у пробки. Материал обугливается в пламени, но не горит. Недостатки мипоры – низкая водостойкость и хрупкость.

7.9. Композиционные материалы

We must all hang together, or assuredly we shall hang separately¹⁰⁰.

*Бенджамин Франклин (1706–1790),
американский ученый
и государственный деятель*

Существует легенда о том, как был установлен основной философский принцип дзю-до. Было это очень давно. Некий сенсей гулял в глубокой задумчивости по саду. Шел снег. Мудрец размышлял о давно интересующих его принципах боевого искусства. Вдруг ветка сакуры, сильно согнувшаяся под весом лежащей на ней шапки снега, прогнулась еще больше, но не сломалась, а наоборот, сбросив груз, упруго выпрямилась. Мастер застыл, пораженный простотой и очевидностью мысли: «Поддаться, чтобы победить»^{101,102}!

Эта красивая история приведена здесь только для того, чтобы читатель понял: в дзю-до, как и в природе, как и в мире полимеров, гораздо лучше работают материалы, сочетающие в себе прочные (даже жесткие) и гибкие, эластичные элементы. Такие материалы, содержащие две или больше фазы, называются композиционными или просто композитами (см. Полимерный словарь).

В этом разделе мы коснемся только основных свойств и закономерностей, характерных для полимерных композиционных материалов, наука о которых достигла в наше время больших успехов.

Типичным примером композитов является древесина, в которой ориентированные волокна целлюлозы скреплены лигнином и смолами. Клеящая прослойка заставляет волокна работать согласованно, следовательно, материал в целом гораздо более эффективно противостоит и растяжению, и изгибу. Действительно, лигнин без гибких и прочных волокон быстро бы разрушился при деформациях, но и волокна без лигнина не смогли бы составлять монолитное тело.

Другой пример – тело самого человека и различных животных. Основную нагрузку несет жесткий скелет, но этот скелет скреплен подвижными суставами, защищен каркасом эластичных мышц, мягкими тканями и кожей (также, между прочим, представляющей собой композит из прочных полипептидных

¹⁰⁰ Афоризм непереводим, но общий смысл фразы: «Мы должны помогать друг другу, иначе пропадем». Главная «соль», однако, заключается в игре слов, основанной на возможности понимания словосочетания «hang together» или как идиоматического выражения, означающего «поддерживать друг друга», «помогать друг другу», или как двух отдельных слов, означающих «висеть вместе (или рядом)». В последнем случае вторую часть фразы можно перевести буквально: «...иначе нас, без сомнения, перевешают по одному».

¹⁰¹ В другой форме эта же мысль выражена в английской пословице: «The most rigid trees are the first to be snapped off when wind blows», т. е. «Ветер раньше всего ломает самые негибкие деревья». Жизненная мудрость такого подхода не вызывает сомнений.

¹⁰² Кстати, дзю-до в переводе с японского означает «мягкий путь».

волокон и более податливых тканей). Впрочем, и сами кости – исключительно совершенный по молекулярной структуре и эксплуатационным свойствам композиционный материал, состоящий из прочно связанных между собой фибрилл (волокнистых образований) белка коллагена и ориентированных кристаллов гидроксиапатита в весовом соотношении 1/2. Эти элементы конструкции расположены спиралеобразно и всего в этом чуде природы специалисты насчитывают до 5 уровней организации. В результате этих особенностей строения кость не только очень прочна, но и механически анизотропна: модуль упругости вдоль и поперек различается в три раза.

Вот еще один пример из природы. Вы никогда не задумывались, почему раковины моллюсков при такой незначительной толщине так трудно разбить? Ведь это обычный карбонат кальция, т. е. тот же хрупкий известняк или мел. Оказывается, внутренний перламутровый слой раковин нужен вовсе не для красоты, а является силовым элементом. Этот слой состоит из множества уложенных параллельными слоями чешуек арагонита (кристаллическая форма известняка), причем все чешуйки сцементированы в единое целое тонкими слоями белка конхиолина. Это тоже композиционный материал, к тому же очень эффективный, и именно поэтому некоторые животные, для которых моллюски – деликатес, даже были вынуждены научиться использовать «орудия труда» (камни), чтобы разбивать раковины.

Наши предки давно интуитивно применили принцип композиционных материалов в «самане»¹⁰³ – строительном материале, состоящем из глины, смешанной с соломой (до четверти от общего объема). Пластичная глина позволяла формировать кирпичи или даже сразу целую стену дома, обеспечивая монолитность и прочность материала. Но высушенная глина слишком хрупка, поэтому множество гибких соломинок, пронизывающих конструкцию и берущих на себя ударные и вибрационные нагрузки, резко повышает эксплуатационные свойства строения.

Гораздо дальше пошли изобретатели древнего лука, в котором присутствовали не только жесткие детали из корня лиственницы, кости и рога, но также эластичные сухожилия животных и шелковые нити. Разнородные по механическим свойствам детали были скреплены природными смолами, а это заставляло их «сотрудничать», т. е. деформироваться согласованно, внося в конструкцию присущие им свойства и обеспечивая дальнобойность оружия.

Смешение полимера с различными добавками применялось с самого начала развития полимерных технологий. Цель подобных операций была сначала предельно простой: снизить себестоимость материала. Использовались соответствующие наполнители: песок, древесные опилки, сажа, цементная, слюдяная и эбонитовая мука, каолин, мел и т. п.

¹⁰³ Интересно, что «саман» – слово татарского происхождения и означает мелко истертую солому. В английском языке саман – adobe, слово хорошо знакомое пользователям компьютеров по названию фирмы-разработчика программ.

Постепенно приходило осознание того, что подобные смеси не просто суммируют или усредняют свойства компонентов, но способны вывести эти свойства на качественно другой уровень. Обратили внимание на то, что особенно высокую прочность имеют комбинации полимеров с волокнистыми наполнителями: хлопковыми очесами, текстильными волокнами, стекловолокном, тканями, позднее и с неткаными материалами. Значит, одновременно с удешевлением можно повысить эксплуатационные свойства материала. Это же прекрасно! Были и трудности, прежде всего недостаточный выбор полимерных связующих: каучук, каменноугольный пек, битум, некоторые природные смолы, позднее – эфиры целлюлозы. Но затем, с началом эры синтетических полимеров, возможности для создания композитов резко расширились.

Развитию композиционных материалов очень способствовали растущие потребности техники. Вскоре сообразили, что в качестве наполнителя можно использовать не только твердые вещества, но и обычный воздух (а что может быть дешевле и проще?!). Так появились пенопласты, которые, хотя и не обладают высокой прочностью, но зато очень легки и дешевы, имеют отличные тепло и звукоизолирующие свойства (см. *Приложение к главе 7, Технический экскурс № 5*). Существуют также композиты, наполненные жидкостями, например гидрогели (см. 5.5.1 и гл. 9) и полимеры с нерастворимыми пластификаторами. Новая эра сверхпрочных композитов началась с применением сверхвысокомодульных волокон; на очереди перспективнейшее направление – нанокомпозиты, т. е. применение наполнителя в виде частиц наноразмеров.

Итак, по порядку. В чем основные преимущества композитов? Их несколько, и все очень важные.

1. Как уже говорилось, наполнители могут удешевить полимерный материал. Это преимущество относится, прежде всего, к недорогим смесям, применяющимся в большом количестве: строительные и дорожные материалы, упаковка и т. п.

2. Наполнители часто существенно упрочняют полимер. Это особенно наглядно на примере волокнистых и тканевых наполнителей (т. н. армированных пластиков). Так, стеклопластик гораздо прочнее и устойчивее к изгибам, чем отвержденный неопределенный полиэфир. Текстолит или гетинакс прочнее фенолформальдегидной смолы. Армированные стальной проволокой или полиамидными нитями покрышки гораздо более износоустойчивы, чем неармированные покрышки (последние, впрочем, давным-давно не выпускаются). Только надо иметь в виду, что прочность композита – это не просто суммарная прочность наполнителя и связующего. Представьте себе, что происходит при растяжении наполненного волокном материала (волокнита). Знатоки сопромата наверняка помнят, что образец, растягиваясь, одновременно уменьшается в поперечных размерах¹⁰⁴. Только в нашем случае волокно не изолировано, а

¹⁰⁴ Это явление учитывается с помощью коэффициента Пуассона, приведенного в соответствующих справочниках для всех материалов.

«замуровано» в полимерной матрице, поэтому для того, чтобы его растянуть, придется еще растянуть (в поперечном направлении) полимерный слой, прилегающий к поверхности ориентированного волокна. Очевидно, что описанное явление вносит существенный вклад в прочность композита только при условии хорошей адгезии полимер–наполнитель.

3. Наполнитель может повысить тепло- и термостойкость полимера. Почему? Причин сразу несколько. Сам наполнитель обычно более термостоек, чем полимер (стекловолокно, песок). Более того, наполнитель часто имеет довольно высокую теплопроводность, а это значит, что тепло будет распространяться по композиту гораздо равномернее, и менее вероятными становятся местные перегревы, а именно с них и начинается термодеструкция. И, наконец, осколки макромолекул деструктирующего полимера могут реагировать с поверхностью частиц наполнителя, образуя систему трехмерных химических связей, что также повышает термостойкость материала.

4. Композиты малочувствительны к надрезу. Любая царапина или, тем более, крупное повреждение на поверхности изделия автоматически становится слабым местом, потому что при деформации в устье этого дефекта концентрируется механическое напряжение. Мы уже знаем, что полимеры отличаются от других материалов тем, что становятся прочнее именно в местах таких напряжений (см. гл. 1 и 5), но еще лучше, если на пути растущей трещины встретится частица наполнителя. Ведь эта частица окружена полимером, причем (это очень важно) полимер вблизи поверхности частицы находится в ориентированном, «пленочном» состоянии, а значит, это уже упрочненный материал. По этим причинам велика вероятность, что трещина на этом месте остановится, и деталь сохранит целостность.

5. По тем же причинам (см. пп. 2 и 4) композиты обладают высокой ударной вязкостью, виброустойчивостью и усталостной прочностью, часто превосходя в этом отношении даже титановые сплавы.

6. Соотношение прочность / удельный вес (удельная прочность) у композитов достигает рекордных величин (до 2–5-кратных по отношению к обычным конструкционным материалам), что особенно важно в самолето- и ракетостроении.

7. Из композитов относительно легко изготавливать изделия сложной формы, в т. ч. крупногабаритные.

8. Многие композиты радиопрозрачны, поэтому военные объекты становятся менее уязвимыми для систем обнаружения.

9. Полимерное связующее защищает наполнитель от прямого действия внешней среды, что резко повышает коррозионную устойчивость последнего и всего материала в целом.

10. Применение композитов часто позволяет существенно сэкономить на трудозатратах.

Немало преимуществ, не правда ли? Теперь вам понятно, почему композиты так популярны. И все же, наиболее важным из свойств композитов в практическом отношении является прочность. Естественно, что ученых заин-

тересовало: от чего зависит этот показатель, а главное, как добиться максимального его увеличения. Для этого были разработаны различные гипотезы и теории, сводящиеся, в конечном счете, к тому, что прочность композиционных материалов тем выше, чем сильнее связь (адгезия) между наполнителем и связующим. Чего только не придумали, чтобы усилить адгезию: очищали наполнитель от жировых и других загрязнений, тщательно сушили его и полимер-связующее, применяли особые температурные режимы обработки и перемешивания. Результаты были налицо, но в деле прочности конструкционного материала никогда нет удовлетворения: надо больше, еще больше и еще-еще больше! Пришлось заняться «тонкостями», а именно молекулярными явлениями, происходящими на границе фаз. Адгезия тем больше, чем больше поверхностная энергия частиц наполнителя. У стекла, графита и металлических «усов» (нитевидных монокристаллов, обладающих очень высокой прочностью и модулем упругости) эта энергия очень большая, а вот полимерные волокна в этом отношении уступают. Собственно, по этой причине (низкая цена и неограниченность сырьевой базы тоже имеют значение) стекловолокониты гораздо больше распространены, чем органоволокониты.

Итак, если мы хотим добиться сверхвысоких, рекордных значений прочности композитов, то надо использовать волокна, подобные стеклянным, и максимально усилить их связь с наполнителем. С этой целью стали применять аппретирование (см. Полимерный словарь). Аппреты во многом близки к поверхностно-активным веществам (их, кстати, тоже активно применяют для упрочнения композитов, ведь ПАВ улучшают смачивание поверхности наполнителя связующим, а адгезия начинается со смачивания). Молекулы аппретов тоже дифильны. То есть одна часть молекулы имеет сродство или даже химически реагирует с веществом наполнителя, а вторая часть имеет аналогичные свойства по отношению к полимеру-связующему. Огромное количество химических связей между молекулами разнородных частей материала, что может быть лучше для достижения его прочности и монолитности? В настоящее время выпускаются самые разные аппреты, но наибольшее применение нашли вещества, молекулы которых одновременно содержат ту или иную активную группу ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOMe}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, эпоксигруппа, комплексные соединения хрома и алюминия) и кремнийорганическую группировку. Роль последней заключается в способности легко вступать во взаимодействие с силанольными группами (SiOH), имеющимися в изобилии на поверхности стекловолокна, причем образуется прочная и устойчивая к гидролизу химическая связь $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. В ряде случаев, например при использовании в качестве связующего композита уже знакомых нам непредельных полиэфиров (см. 7.1.3), большой эффект дает применение аппретов, содержащих не кремнийорганическую, а винильную группу ($-\text{CH}=\text{CH}_2$).

Вот, пожалуй, то главное, что надо знать о композиционных материалах. Это, однако, не значит, что в этой области уже все сделано. Наоборот, в тонкостях физико-химических взаимодействий наполнитель–аппрет–связующее, во влиянии технологических операций на свойства конечного материала и,

конечно, в особенностях применения нанонаполнителей еще очень много проблем. Есть основания полагать, что скоро будут получены композиты с совершенно новым, кажущимся сегодня фантастическим уровнем прочности и других свойств.

7.10. Что и как можно склеить с помощью полимеров

Склеивание, вероятно, является одним из наиболее насущных вопросов, возникающих у домашнего мастера (и не только у него) в связи с применением высокомолекулярных соединений. Несмотря на обилие существующих книг, инструкций, техпроцессов и теорий, посвященных клеям и склеиванию, в этой области все равно остается множество вопросов и неясностей. Технологам легче – они ориентируются на техническую документацию, но реальная жизнь часто ставит задачи, далеко выходящие за рамки такого подхода. В таких случаях привлекаются советы друзей, личный опыт и то самое вечное «авось». Не беря на себя непомерно амбициозной задачи поставить в этом необъятном вопросе все точки на *i*, мы, тем не менее, надеемся дать читателю ряд небесполезных, а может быть и новых для него советов, связанных с применением полимерных клеев. При этом исходить будем из известной максимы: «Если хочешь накормить человека – дай ему рыбу, если хочешь его обеспечить надолго – дай ему удочку». Это в данном случае надо понимать, как стремление авторов не следовать догме, а научить мыслить творчески, что касается, конечно, далеко не только проблем, связанных со склеиванием.

Широко распространено мнение, что успех склеивания определяется исключительно качеством клея. Это справедливо только отчасти. И дело не только в необходимости подготовки поверхности (шерохование, обезжиривание, сушка), о чем осведомлены даже люди, далекие от специальных технических знаний. Важно и грамотное использование «полимерной специфики», т. е. особых свойств конкретного полимера. Объясним это на примерах.

Широко распространены и пользуются большой популярностью клеи типа БФ, 88-й, «Момент» (БФ-2, 88Н, 88НП, «Дубок» – клей на основе поливинилбутираля, «Момент-1», «Момент универсальный», «Резиновый», «Феникс»). Все эти клеи – эластичные¹⁰⁵ (т. е. после отверждения они образуют гибкий и до некоторой степени способный обратимо растягиваться клеевой слой),

¹⁰⁵ Эластичные клеи ценны не только возможностью скрепления деталей, подвергающихся значительному изгибу, растяжению или кручению. Этими клеями целесообразно соединять детали из материалов, имеющие различные коэффициенты теплового расширения и работающие в условиях изменения температуры. Поэтому, в частности, 88-й, БФ и резиновые клеи можно использовать для скрепления древесины, пластика и металлов в самых различных сочетаниях.

имеют отличную адгезию к резине, тканям, металлам, многим пластикам и поэтому широко применяются в промышленности и в быту. В то же время не все знают и используют скрытые возможности этих адгезивов. Так, клей БФ-2 (а также «Момент» и «Дубок») кроме раствора поливинилбутирала¹⁰⁶ в этиловом спирте содержит фенолформальдегидную смолу¹⁰⁷, которая отверждается только при нагреве примерно до 100–130 °С. В идеале, если позволяет термостойкость детали, надо применять прогрев при 140–160 °С под давлением до 2 МПа (20 кгс/см²) в течение 1 часа. А это значит, что прочность и водостойкость (при сохранении эластичности) клеевого шва будут гораздо выше, если перед склеиванием обувь подогреть в сушильном шкафу, а после нанесения клея выдержать ее в горячем состоянии, с усилием стянув склеиваемые детали струбциной. Очевидно, что поливинилхлоридные подошвы¹⁰⁸ греть до такой температуры нельзя – они просто расплавятся, ведь температура течения пластифицированного ПВХ вполне может быть ниже 100 °С, а разлагаться он начинает уже при 110–120 °С. При этом деформацию пластика очень ускоряет механическая нагрузка (помните про вынужденную высокоэластичность и крип?). Полиуретановые или кожаные подошвы более термостойки, но осторожность при нагреве не помешает и в этом случае. Умельцы, не имея сушильного шкафа и даже термометра, умудряются, тем не менее, качественно ремонтировать обувь с помощью клея БФ-2. Для этого они предварительно наносят на обе склеиваемые поверхности и полностью высушивают первый слой клея, наносят и подсушивают тонкий второй слой, нагревают обувь над горячей газовой плитой и ловят момент, когда пластик хорошо разогревается, но еще не плавится. Особенно мастеровитые умельцы затем подвешивают на некоторое время сжатые струбциной¹⁰⁹ ботинки над огнем на высоте, обеспечивающей максимально допустимую степень прогрева. Последняя определяется визуально, по поведению пластика, а лучше сказать – интуитивно.

Что касается 88-х клеев (88Н, 88 НП и др.), то, во-первых, стоит клеить ими только летнюю или демисезонную обувь: у полихлоропрена, составля-

¹⁰⁶ Про отличную адгезию этого полимера уже упоминалось в связи с изобретением безосколочного стекла триплекс (см. 4.2.3).

¹⁰⁷ Этот факт отражен в самом названии клеев: **Б** – бутираль и **Ф** – фенолальдегидная смола. Чем больше цифра в названии марки клея (БФ-2, БФ-4, БФ-6), тем больше содержание полиацетала, тем больших гибкости и адгезии можно ожидать от клеевого слоя.

¹⁰⁸ Как узнать, что подошва на ваших ботинках именно из ПВХ? Очень просто: срежьте с незаметного места тонкую полоску пластика и подожгите ее. ПВХ горит, выделяя обильный черный дым и характерный резкий запах, всем знакомый по запаху сгоревшей при коротком замыкании изоляции электропроводки. Сейчас, правда, провода часто изолируют полиэтиленом.

¹⁰⁹ Сильное стягивание склеиваемых изделий является важным требованием уже потому, что в общем случае, чем тоньше клеевой слой, тем он прочнее, при этом, конечно, этот слой не должен быть тоньше, чем максимальные по высоте детали рельефа поверхностей. Термическое или происходящее под действием растворителя размягчение полимера способствует его растеканию и уменьшению толщины слоя, к тому же под нагрузкой полимер глубже проникает в детали рельефа поверхности склеиваемых изделий.

ющего основу этого клея, высоковата температура хрупкости, всего около -4°C , и на морозе при изгибе подошвы клеевой слой может разрушиться. Во-вторых, сшивающийся компонент в этом клее более активен, поэтому прогревать детали до такой высокой температуры, как в случае БФ, необязательно. Правда, прогрев клеевого шва под нагрузкой все же целесообразен с точки зрения достижения максимального контакта клея с поверхностью изделия, но поскольку в данном случае применяются летучие растворители (бензин и этилацетат), то температуру можно ограничить $70-80^{\circ}\text{C}$ (кстати, это означает, что можно клеить и детали из ПВХ). Стоит еще отметить замечательную способность клеевых швов на основе клея 88 НП долговременно работать даже в морской воде.

Для того чтобы добиться максимальной прочности склеивания 88-ми клеем (это целиком относится также к клеям БФ-2, «Момент» или любому резиновому клею), можно воспользоваться способом, хорошо известным бывалым туристам. Надежность и долговечность тканерезиновой заплатки на дефекте в надувном матрасе (лучше резиновом, но можно и из ПВХ) или резиновой заплатки на резиновом же борте байдарки (надувном плоту, резиновом сапоге и т. п.) сильно увеличится, если применить следующую последовательность действий.

1. Нанести на обработанные наждаком и обезжиренные поверхности заплатки и изделия (участок вокруг дефекта) тонкий слой 88-го клея и полностью его высушить, что будет достигнуто при комнатной температуре примерно за 1 час.

2. Нанести еще один слой клея и также частично его подсушить. Степень сушки придется определить интуитивно (это может быть 10–15 мин и более, можно также использовать подогрев вблизи костра, не допуская вспенивания полимера парами растворителя). Важно, чтобы после подсушки клей имел резиноподобную консистенцию и уже не проявлял липкости, т. е. прижатый к слою полимера палец должен легко отделяться без остаточных следов клея на коже (технологи это состояние так и называют – «до отлипа»). Цель второй подсушки – удалить из полимера как можно больше растворителя, потому что в случае, если досыхание будет происходить уже в сборке, пары растворителя образуют в клеевом слое поры и пузыри, ослабляющие адгезионную связь. Но в то же время некоторое количество остаточного растворителя все же желательно, т. к. обеспечивает пластификацию полимера, полезную для процедуры, описанной в следующем пункте. Таким образом, как и во многих других технологических операциях, оптимум находится где-то между крайними условиями, и нащупать его зачастую можно только опытным путем (а часто и немалым трудом)¹¹⁰.

¹¹⁰ Ситуация поиска оптимума, «золотой середины», характерна далеко не только для технологических операций, но и для любого явления и процесса. Любознательному читателю советуем прочитать замечательный роман И.А. Ефремова «Лезвие бритвы», где этот интересный вопрос рассматривается гораздо глубже.

3. Совместить заплатку с ремонтируемой поверхностью, плотно их сжать (туристы для этого с усилием катают по месту склейки цилиндрическую часть бутылки), а затем осторожно, но очень тщательно, простучать клеевое соединение молоточком или округлым камнем, стараясь не пропустить ни одного, даже самого маленького участка. Цель этой операции, занимающей до 10–15 мин и более, – обеспечить максимально плотный контакт уже нетекучего, но еще пластичного клеевого слоя с поверхностями изделия и заплатки.

Еще один, казалось бы, очевидный, но, как показывает практика, нелишний совет. Не стоит клеить хрупкими после отверждения клеями детали, работающие на изгиб. Эпоксидные смолы (ЭПО, ЭДП, эпоксидная шпатлевка) – прекрасные и почти универсальные клеи, но приклеенная ими подошва обуви или расслоившаяся деревянная лыжа, скорее всего, скоро снова потребуют ремонта. Дело в том, что при эксплуатации, а именно при изгибе, возникают настолько большие напряжения¹¹¹, что или адгезионная связь, или прочный, но хрупкий клеевой слой их не выдерживают.

Несмотря на хрупкость, эпоксидные клеи все же можно использовать для скрепления работающих на изгиб деталей. Есть два варианта: во-первых, можно ввести в клей 10–30 % дибутилфталата, что придаст ему некоторую гибкость, но снизит адгезионную прочность соединения (да и где взять домашнему мастеру этот дибутилфталат?). Во-вторых, можно нанести клей не сплошным слоем, а полосками, направленными перпендикулярно линии изгиба изделия. В этом случае возникающие в клеевом слое напряжения будут гораздо ниже по чисто геометрической причине, но прочность склеивания также снизится пропорционально уменьшению площади клеевого контакта.

А вообще-то, расслоившиеся лыжи лучше клеить «Дубком» или казеиновым, столярным или поливинилацетатными клеями (ЭПВА, ПВА-М, ПВА-А, «Поливинилацетатный»). Последние, правда, обладают невысокой водостойкостью¹¹².

Читатель, возможно, удивится, но клеить можно не только клеями. Последние представляют собой (чаще всего) растворы полимеров в летучем растворителе с добавками, увеличивающими гибкость и эластичность (пластификаторы, эластификаторы), липкость (т. н. тэкайферы¹¹³, или липкогены), а также сшивающие агенты, наполнители, противостарители и т. п. Безусловно, отработанные на практике клеевые составы предпочтительней в тех условиях, для которых они предназначены, но такие клеи не всегда есть под рукой, а бывает

¹¹¹ Большие напряжения возникают в результате приложения к месту склеивания «рычага», в который превращаются соседние участки при изгибе длинномерного изделия.

¹¹² Водостойкость казеинового клея можно существенно увеличить, если приготовить его не на воде, а на натуральной (льняной) олифе.

¹¹³ О тэкайферах и липкости – см. Полимерный словарь и Приложение к главе 5, Технический экскурс № 6.

и так, что нет условий для их правильного применения. Зато в хозяйстве нашлась, например, целлулоидная пленка или порошок повинилового спирта, или раствор какого-то полимера, предназначенного вовсе не для склеивания, а для пропитки или нанесения покрытий, или вообще неизвестно для чего. А может быть, что вообще есть только растворитель, но зато известно, что он очень хорошо растворяет полимер, а значит, что на поверхности изделия, возможно, удастся создать набухший слой, способный сработать как клей.

Итак, как же поступать в подобных ситуациях? Если известна природа высокомолекулярного соединения, то по справочнику можно определить его основные температурные характеристики, следовательно, и ориентировочную температуру склеивания (для лучшей адгезии очень полезно разогреть полимер до некоторого размягчения, а иногда можно его прямо использовать как клей-расплав). Если мы имеем дело с раствором полимера, то во многих случаях по запаху удастся предположительно определить примененный растворитель, а это значит, что известна температура, при которой этот растворитель можно удалить из клеевого слоя¹¹⁴. Не помешают и кое-какие знания о химических и физических свойствах задействованных веществ и материалов. Далее – дело ума и рук.

Например, мы имеем раствор некоего полимера и подлежащие ремонту кожаные кроссовки: подошва отслоилась от кожного верха. Из сохранившейся этикетки известно, что полимер представляет собой какой-то (сложный) полиэфир. Химическая структура полимера неизвестна, но можно предположить, что это алифатический продукт, ведь ароматика (или даже полуароматика, подобно лавсану) малорастворима, а если и растворима, то только при подогреве¹¹⁵, а тут устойчивый вязкий раствор в (судя по запаху) этилацетате. Возьмемся склеить? Стоит попробовать! Проведем (как и всегда) основные операции подготовки поверхности, затем нанесем и полностью высушим первый слой клея (т. е. в данном случае даже не клея), нанесем второй слой, подсушим его и... положим кроссовки в сушильный шкаф, разогретый до 100 °С – большинство алифатических полиэфиров размягчатся вблизи этой температуры. Внимательно наблюдаем за поведением полимерного слоя: не стекает ли, не вспенивается ли, не становится ли хрупким или (береги нас Бог и служба спасения) не возгорается ли? В это время полимер постепенно теряет растворитель, но соответствующее повышение вязкости может компенсироваться

¹¹⁴ Надо иметь в виду, что полностью удалить растворитель из полимера путем испарения, в т. ч. при нагреве, вряд ли удастся, т. к. последний очень прочно удерживает небольшие количества близких по природе низкомолекулярных веществ. Может идти разговор об удалении основного количества растворителя, что обычно достаточно для отверждения клеевого слоя и образования прочных адгезионных связей. К тому же, как уже отмечалось, остаточный растворитель может пластифицировать полимер, и тогда клеевой шов будет более морозостойким и устойчивым к изгибам.

¹¹⁵ Есть, конечно, и исключения. Это прежде всего полиэфиры с искривленной цепью (см. 8.3). Искривление достигается, например, использованием в качестве мономера фталевого ангидрида.

за счет подогрева. Вынимаем кроссовки из шкафа и стягиваем склеиваемые поверхности с помощью струбцины через плоские и жесткие прокладки (деревянные рейки или металлические пластины), что необходимо для равномерности приложения нагрузки. Остужаем изделие вместе со шкафом, а проверку прочности соединения стоит отложить на денек: адгезионные связи со временем только упрочнятся. Возможно, хороший результат будет достигнут не с первой попытки, что ж, это цена за недостаток информации и интуиции. Методом проб и ошибок обязательно удастся подобрать условия, обеспечивающие прочное склеивание. Вот так «неклеи» можно сделать отличным клеем. По крайней мере, в этих кроссовках вы еще ходите и, может быть, не один сезон.

Выше упоминалась пленка поливинилового спирта (ПВС). В настоящее время маловероятно, что такой материал попадет в руки домашнего мастера, но сам пример его применения может представлять интерес. В силу строения (большое количество гидроксигрупп) этот полимер – прекрасный адгезив, к тому же он водорастворим. Говорят, что недостатки – это продолжение достоинств, это в полной мере справедливо и для ПВС. За возможность готовить раствор поливинилового спирта просто в воде приходится платить неводостойкостью клеевых слоев. Поэтому ремонтировать обувь с помощью этой пленки точно не стоит, а вот металлические детали, не работающие в водной среде, но, что очень важно, работающие в среде большинства органических растворителей – пожалуйста! До какой же температуры надо прогревать клеевое изделие? Будем ориентироваться на температуру плавления полимера – 220–240 °С, только необходимо учитывать, что начало разложения полимера также лежит в этой области, поэтому лучше не нагревать сушильный шкаф выше 190–200 °С. Читатель удивится, зачем греть так сильно, ведь вода кипит уже при 100 °С? Верно, но между молекулами воды и гидроксигруппами полимера обязательно образуются довольно прочные водородные связи, поэтому удалить этот растворитель из клеевого поливинилспиртового слоя особенно трудно. К тому же очень хотелось бы добиться размягчения системы полимер–вода.

Другой пример. Есть целлулоидная пленка (т. е., фактически, пленка нитроцеллюлозы), надо склеить металлические и деревянные детали (с достаточно гладкой поверхностью¹¹⁶). Получится? Почему же нет, ведь мы знаем (см. 4.2.1), что температура размягчения этого полимерного материала всего 80–90 °С, а разложения – около 100 °С, что макромолекула полимера содержит большое количество полярных нитрогрупп и способна, подобно коллоидию, приклеиваться чуть ли не к любой поверхности, что полимер растворим в концентрированной уксусной кислоте и в ацетоне. Отсюда и рецепт склеивания. Разогреть металлические детали до 90 °С (но не выше, не забывайте об опас-

¹¹⁶ Этот метод склеивания будет успешным только при достаточно выровненных поверхностях склеиваемых деталей и достаточной толщине пленки. Иначе неровности поверхностей не будут заполнены полимером, и реальная площадь клеевого контакта резко уменьшится.

ности возгорания!), проложить между ними целлулоидную пленку, закрепить струбциной и дать остыть до комнатной температуры¹¹⁷.

При этом, как и в других случаях применения клеев-расплавов, надо иметь в виду еще одно обстоятельство. Размягчение и реализация текучести высокомолекулярных соединений требует некоторого времени. Поэтому детали должны нести «запас тепла», т. е. должны быть не только достаточно горячими, но и достаточно массивными. Иначе возможна ситуация, когда вследствие быстрого остывания клеевой шов слишком быстро потеряет текучесть, и полимер образует недостаточно плотный контакт с поверхностями склеиваемых деталей.

Деревянные детали можно склеить пленкой целлулоида и без нагрева, ведь в дереве есть множество пор, через которые пары растворителя легко удаляются, не нарушая сплошность клеевого слоя. Поэтому достаточно ненадолго поместить пленку целлулоида в ацетон, так, чтобы последняя слегка набухла и приобрела некоторую липкость, проложить пленку между деталями и сжать на несколько часов. В уксусной эссенции пленку нитроцеллюлозы достаточно просто смочить и повторить те же операции, только подогреть сборку до 80–90 °С было бы все же полезно, но еще надолго останется этот резкий запах уксуса...

Не столь часто, но встречаются случаи, когда изделия из высокомолекулярных соединений можно склеить с помощью только растворителя. Более того, такой вариант склеивания имеет то существенное преимущество, что в системе не появляется поверхность раздела фаз, существование которой всегда оставляет некоторую возможность ослабления адгезионного соединения за счет взаимодействия с третьим веществом (с водой, например). Для склеивания растворителем необходимо, чтобы последний вызывал быстрое набухание полимера, иначе испарение произойдет быстрее и материал не приобретет текучести в поверхностном слое¹¹⁸. При сжатии набухших поверхностных слоев соединяемых фрагментов происходит образование одного гомогенного

¹¹⁷ Кстати, аналогичным образом можно использовать полиэтиленовую или полипропиленовую пленку, только температуры предварительного разогрева будут 130–140 °С и 170–180 °С соответственно. Зато теплостойкость клеевого соединения также будет существенно выше, чем в случае нитроцеллюлозы, меньше опасность возгорания и нет необходимости применять растворитель. Клеи-расплавы имеют массу технологических преимуществ, и в качестве последних довольно широкое применение нашли алифатические сополиамиды и, особенно, сополимеры этилена. Этот материал в виде эластичных клеевых стержней очень удобно использовать в специальных термопистолетах, которые не только разогревают полимер, но и обеспечивают удобство подачи расплава точно в область склеивания. Таким способом можно скреплять и герметизировать стыки изделий из полиэтилена и полипропилена, склеивание которых вообще очень проблематично. Технология и физико-химические закономерности такого процесса ближе к сварке, чем к склеиванию.

¹¹⁸ В ряде случаев целесообразно между склеиваемыми деталями помещать не сам растворитель, а смоченную им тряпочку. В таких условиях больше шансов достичь набухания материала и хорошо склеить детали. Таким способом удавалось даже склеить тетрафторэтаном этроловую оправу очков, а она подвергается многократным изгибам и работает в изменяющихся в широких пределах температурных условиях.

слоя концентрированного раствора (или студня) полимера, отверждающегося после улетучивания растворителя. Время набухания и сушки, сила прижатия подбираются опытным путем. В умелых руках получается не только прочное и герметичное, но и малозаметное клеевое соединение. Очень хорошо склеивать полиметилметакрилат дихлорэтаном – довольно широко распространенный в войсках и в лабораторной практике растворитель (осторожно, это вещество ядовито!). Прочность клеевого шва не уступает прочности самого полимера. Отлично склеивается толуолом полистирол и, что менее широко известно, очень прочное клеевое соединение образуется между деталями из пластика АБС с помощью обычного ацетона.

Что еще можно посоветовать для достижения прочного склеивания? Хотя вы это уже знаете, стоит повторить.

Следует позаботиться о том, чтобы поверхность контакта клей–субстрат была максимальной. Любая трещинка, пора или царапина – это фактор увеличения прочности клеевого соединения. Значит – необходима предварительная обработка поверхности наждаком или напильником – шерохование.

Понятно, что присутствие на поверхности посторонних веществ, особенно веществ с низкой поверхностной энергией, крайне нежелательно. Значит – необходимо обезжиривание поверхности перед склейкой. Для этого применяют обычные жирорастворяющие растворители: углеводороды, ацетон и т. п., кстати, ацетон хорош еще тем, что эффективно удаляет с поверхности следы влаги, т. к. образует с водой легколетучий азеотроп.

Возможно, внимательный читатель задастся вопросом: а почему все время говорят именно об обезжиривании, а не об удалении каких-то других загрязнений, препятствующих склеиванию, – пыли, ржавчины, например? Просто жироподобные вещества обладают на редкость неблагоприятным для склеивания сочетанием свойств: а) низкая поверхностная энергия; б) пластичность, способность легко растекаться, размазываться по любой поверхности; в) обилие источников этого загрязнения: топлива и смазки, самые различные технические продукты, в которых содержатся масла и, наконец, сам человек, с постоянно присутствующим на коже и волосах жиром. Пыль и другие загрязнения, конечно, тоже нежелательны, но не столь вездесущи, как жиры, к тому же от них можно избавиться одновременно с обезжириванием. Правда, для удаления продуктов окисления железа надо принимать специальные меры, преобразователи ржавчины, например.

А еще, надо всегда стремиться к максимальному удалению растворителя из клеевого слоя. Мы уже знаем, что для этого перед контактом клей подсушивают, а после соединения деталей еще и подогревают. Очень помогает в этом отношении пористая структура склеиваемого материала: дерево, бумага, ткань, пенопласт. С газонепроницаемыми материалами дело обстоит гораздо сложнее. Вот, например, замечательная ткань хлорин, изготовленная из перхлорвинилового волокна, кроме своих полезнейших свойств¹¹⁹, обладает

¹¹⁹ См. 6.3.

частичной растворимостью в ацетоне. Мелкие детали клеить хлорином очень удобно. Надо вырезать кусочек ткани необходимой формы, смочить ткань ацетоном (с помощью старого медицинского шприца или лабораторной промывалки), проложить между склеиваемыми фрагментами, сжать их тем или иным способом и дать время для испарения растворителя. После высыхания образуются отличные клеевые соединения с большинством материалов. Но были случаи, когда сотрудники, не давшие себе труда осознать сущность происходящих процессов, пытались с помощью хлорина приклеить декоративные листы аминопласта к столешнице или к стене. Площадь этих листов достигала 1 м² и более, поэтому вполне предсказуемо, что образующиеся пузыри сводили реальную площадь контакта клей–поверхность на нет, соответствующим был и результат склеивания. А вот крупные куски фанеры, ткани или пенопластов можно этим способом клеить «на ура»¹²⁰.

В общем случае при склеивании очень полезно помнить о необходимости обеспечения условий подвижности (пусть временной) сегментов макромолекул. Это может сильно улучшить прочность клеевого шва. Способы известны: присутствие в полимере остаточного растворителя-пластификатора, подогрев полимера до (или, если можно, немного выше) температуры стеклования (плавления), использование сравнительно низкомолекулярных и, соответственно, менее вязких марок полимера, использование гибкоцепных полимеров, обеспечение тесного контакта склеиваемых поверхностей, вплоть до применения «простукивания» (см. выше).

Что еще посоветовать? При работах, включающих склеивание, очень полезно держать под рукой антиадгезионные листовые или пленочные материалы, прежде всего пленки политетрафторэтилена, полиэтилена или полипропилена. Используйте их в качестве прокладок от потеков клея, для защиты мест, в которых склеивание не нужно и т. п.

В случае вибрационной и вообще циклической нагрузки клеевого шва, целесообразно учитывать релаксационные свойства полимера. Чем выше частота нагрузки, тем более гибкоцепной полимер надо использовать.

И последний совет: склеивание, как можно видеть, процесс непростой, требующий знаний, умений, аккуратности и творческого подхода. Как и в любом деле при этом можно получить худо-бедно, прямо-криво держащиеся детали, а можно добиться и по настоящему прочного, долговечного и даже красивого клеевого шва, а что красиво, то, как правило, и работает хорошо.

¹²⁰ Надо сказать, что клеи на основе перхлорвинила (более правильное название: хлорированный поливинилхлорид) имеют массу ценных свойств. Это, прежде всего, широкая гамма склеиваемых материалов, стойкость полученных соединений к воздействию других веществ, в т.ч. воды и масел. В продаже, к сожалению, не встречаются, но предприимчивый человек всегда сможет достать прекрасные клеи из этой группы – «Перхлорвиниловый» и ХВК-2а. Перхлорвиниловую основу имеют также клеи «Марс», «ПВХ», «МЦ-1» и «Уникум».

ПРИЛОЖЕНИЕ К ГЛАВЕ 7

Технико-исторический экскурс № 1

1. Стимулом для внедрения судов со стеклопластиковыми корпусами стала в свое время необходимость массового разминирования акватории многих портов и побережий после окончания Второй мировой войны. Дело в том, что в те времена широко применялись бесконтактные магнитные взрыватели мин, поэтому гораздо больше шансов на успех имели суда с минимальным собственным магнитным полем. Позже обнаружились и такие преимущества нового материала, как трудность обнаружения радаром, низкая плотность, следовательно, большой полезный объем судна, ударостойкость, стойкость к коррозии и обрастанию водорослями. По этим причинам уже в конце 40-х и начале 50-х гг. XX в.в США и Европе было произведено большое количество пластмассовых судов с длиной корпуса до 60 м (!).

2. Подсознательная уверенность в превосходстве металла над пластмассами терпит фиаско в случае стеклопластиков. Известен случай, когда в результате столкновения двух судов стеклопластиковый нос одного из них пробил стальной корпус второго и прочно застрял в последнем.

3. Не следует думать, что стеклопластиковые суда не имеют своих специфических проблем. Это, прежде всего, водопоглощение. Стекло является материалом, прекрасно смачиваемым водой, т. е. этот процесс энергетически выгоден. Медленное, но неуклонное проникновение воды в пространство между стеклянными и полимерными поверхностями приводит к вздутию материала подводной части корпуса и потере им механической прочности. Одним из наиболее удачных решений этой проблемы стало применение олигомеров с концевыми акрилатными группами, что резко повысило водостойкость материала.

4. Другие недостатки стеклопластиков: постепенное разрушение стекловолокна под действием воды и разрушение полиэфирной смолы под действием солнечных лучей. А еще есть такое негативное свойство, как очень маленькая, но реальная ползучесть композита при долговременном растягивающем усилии. Ползучестью еще можно пренебречь для малогабаритного катера, поскольку удлинение ограничится несколькими миллиметрами, но для крупного судна искажение размеров может достичь сантиметра и более, а это уже совершенно недопустимо.

5. Ярким примером преимуществ стеклопластиков и вообще композиционных материалов являются фибerglassовые (от англ. fiber – волокно и glass – стекло) шесты для прыжков в высоту. Выдающиеся механические свойства этого матери-

ала очевидны из того факта, что рекорд 1942 г. (4,77 м), установленный с бамбуковым спортивным снарядом и почти не изменившийся за 20 лет, был превышен сразу на 30 см в 1962 г., когда появился т.н. «банан» – шест из стеклопластика.

6. Полиакриламид имеет и другие, более экзотичные, применения. Например, пожарные достигают существенного увеличения дальности струи брандспойта, а спортсмены – увеличения скорости движения яхты за счет добавок в воду этого полимера (в последнем случае раствор ПАМ непрерывно подливают в воду непосредственно перед носовой частью судна).

7. Как в промышленности, так и в мастерской народного умельца сильную конкуренцию непредельным полиэфирам составляют эпоксидные смолы. Значение имеют не только большая доступность и низкая температура отверждения последних. Непредельные полиэфирные смолы содержат значительное количество растворителя-сомомера, а именно стирола. Это вещество довольно летучее, имеет резкий запах, вызывает раздражение слизистых оболочек глаз, носа, глотки (см. 7.1.3). Но дело не только в неприятных эмоциях или проблемах экологического характера: испарившийся стирол (а его количество может сильно колебаться в зависимости от внешних условий) нарушает подобранное соотношение сомомеров и не лучшим образом влияет на конечные свойства композита. Остроту проблемы удастся ослабить введением в смолу воска, образующего пленку на поверхности полимерного слоя и задерживающего испарение стирола.

Технический экскурс № 2

1. Кислородный индекс поликарбоната 24–26, т. е. это самозатухающий полимер, причем введение в него стекловолокна улучшает этот показатель еще больше. При использовании бромсодержащего сомомера (всего 15 %) кислородный индекс вырастает до 36–38 (!).

2. Очень ценно, что при термодеструкции поликарбоната выделяются нетоксичные газы, в основном это диоксид углерода.

3. При контакте поликарбоната с кровью полимер заряжается отрицательно, а это вызывает отталкивание молекул гемоглобина и препятствует тромбообразованию. Раздробленную головку берцовой кости покрывали слоем этого полимера, и у больного полностью восстановилась подвижность сустава уже через 6 месяцев.

4. Были удачные примеры применения стеклонаполненного поликарбоната для изготовления зубных протезов.

Технико-исторический экскурс № 3

В науке и технологии полимеров, как в любой другой отрасли, есть особенно выдающиеся деятели, многих из которых мы вспоминали на страницах этой кни-

ги. Но, кроме этого, бывают и выдающиеся организации, среди которых особенно выделяется американская корпорация E.I. du Pont de Nemours & Company. В начале XIX в. первый известный нам представитель семьи Дюпон, французский эмигрант-роялист Элевтер Ириней Дюпон де Немур (Eleuthère Irénée Du Pont de Nemours, 1771–1834)¹²¹, основал в США предприятие по производству пороха. Финансовый успех пришел к фирме в конце XIX в., но настоящий расцвет, который вывел du Pont в мировые лидеры химической и, в частности, полимерной химии, произошел после Второй мировой войны, когда фирме достались разработки знаменитой немецкой химической компании I.G. Farbenindustrie. Du Pont никогда не экономил на научных исследованиях и в настоящее время обладает, возможно, крупнейшим в мире научным потенциалом в химической области. Компания производит широкую номенклатуру химических продуктов – от взрывчатых веществ до удобрений и от химволокна до компонентов ядерного оружия. Тем не менее большой сегмент интересов компании всегда составляли высокомолекулярные соединения. Начиная с конца XIX в. и по наше время именно эта компания разработала и довела до коммерческого применения большое количество инновационных, а лучше сказать революционных, продуктов. Каждый из этих материалов уникален и реально повлиял на нашу жизнь, подтверждением чему является тот факт, что многие из этих разработок известны не только специалистам, но и широкой публике. Назовем некоторые из них.

– Водостойкий вариант целлофановой пленки (сам целлофан был разработан швейцарским химиком Ж.Э. Бранденбергером, см. 4.2.3).

– Неопрен, 1934 г. (он же полихлоропрен, в РФ – наирит), один из первых промышленных синтетических каучуков и первый масло-, бензостойкий эластомер, компонент клеев. Производится по настоящее время и не имеет конкурентов в отдельных областях применения.

– Найдон, 1935 г. Первый полностью синтетический волокнообразующий полимер, искусственный шелк. Существенно превосходит природный аналог (натуральный шелк), имел и имеет широкое применение для изготовления канатов, сетей, технических и текстильных тканей и (пожалуй, наиболее известное применение) женских чулок. Разработка найлона, так же как неопрена, связана с именем американского ученого У.Х. Карозерса (см. 4.4.5).

– Лайкра является общеизвестным материалом на основе т.н. спандекс-волокон – сополимера, имеющего в своем составе эфирные, мочевиновые и уретановые группы. Сочетание в макромолекуле жестких и гибких участков придает материалу прочность и в то же время высокоэластичность. Изделие из лайкры можно растянуть на 500–600 %, после чего оно быстро восстанавливает свой размер. Ткани, содержащие спандекс-волокна, широко применяются для шитья спортивной одежды и одежды для отдыха, т. к. очень тесно облегают тело, что является, по мнению части публики, весьма привлекательным. В конце 90-х гг. «Дюпон» выпустил новую модификацию, т. н. мягкую лайкру (LycraSoft), отличающуюся меньшим растягивающим усилием и, соответственно, большей комфортностью одежды¹²².

¹²¹ Э.И. Дюпон де Немур изучал химию в лаборатории великого французского ученого Антуана Лавуазье (Antoine Laurent Lavoisier, 1743–1794), который был казнен во время Великой Французской революции. Сохранился ответ одного из вождей того времени на просьбу об отмене казни: «Революции ученые не нужны» (вам это ничего не напоминает?).

¹²² В 2004 г. торговая марка «Лусга» была продана компании Koch Industries.

– Каптон (Н-пленка) – термостойкая пленка, наиболее известный материал на основе полипиромеллитимида. Наряду с некоторыми другими полиимидными материалами особенно востребована в передовых областях: ядерная, космическая и авиатехника, военное производство. Каптон давно уже стал своеобразным стандартом, с которым сравнивают другие термостойкие полимерные материалы (см. 8.3).

– Тефлон (политетрафторэтилен), 1938 г. (см. 7.5).

– Кевлар (поли-п-фенилентерефталамид), 1971 г. Полимер для изготовления сверхпрочных и сверхвысокомодульных волокон. Наиболее известное применение: композиционные материалы для изготовления ответственных деталей ракетных двигателей, бронежилеты, костюмы и оборудование для альпинистов, горнолыжников, пожарных, очень легкие и прочные каски для военнослужащих¹²³.

– Номекс (Nomex) – поли-м-фениленизофталамид (возможно, содержит также поли-п-бензамид) известен как в качестве термостойкого высокопрочного волокна, так и в виде термостойкой бумаги для изоляции электрооборудования (см. 4.2.2).

– Майлар (Mylar) – полиэтилентерефталат (и это тоже Du Pont!), синтезирован в 1950-х гг., а уже в 1960-х вытесняет целлофан из большинства областей применения благодаря прочности, теплостойкости и водостойкости. Широко известно применение этого полимера в качестве упаковочного материала, электроизоляционных пленок, для изготовления емкостей для напитков и пр. (см. 7.1.1).

– Тайвек (Tyvek) – нетканый материал из полиэтилена высокой плотности. Широко применяется для изготовления защитной одежды, заменителей бумаги и в тех областях, где требуется сочетание водо- и паронепроницаемости, прочности, механической и химической стойкости, низкой плотности в сочетании с низкой ценой.

– Дельрин (Delrin) – полиформальдегид, используется как заменитель цветных металлов для изготовления формоустойчивых, самосмазывающихся нагруженных деталей, а также волокон с необычными свойствами (см. 7.1.7).

– Фреоны, 1931 г. (неполимерные продукты) – многочисленные алифатические соединения, содержащие атомы фтора, часто хлора и водорода, редко – брома. Агрегатное состояние – газы или летучие жидкости. Фреоны с 30-х гг. прошлого века применяются в качестве негорючих, не вызывающих коррозии, малотоксичных хладагентов и пропеллентов (см. Полимерный словарь) для аэрозольных упаковок. Фреоны имеют довольно большую теплоту испарения, низкие вязкость и поверхностное натяжение, химически стабильны. Если у вас есть холодильник или кондиционер, то почти наверняка они работают на фреоне.

– Тетраэтилсвинец (неполимерный продукт) – известнейший антидетонатор моторных топлив в карбюраторных двигателях внутреннего сгорания. Широко применялся с 20-х гг. прошлого века. В Евросоюзе т. н. этилированный бензин был запрещен с 2000 г., в России – с 2004 г., но он применяется до сих пор в странах третьего мира. Изобретатель ТЭС Томас Мидгли (Thomas, Jr. Midgley, 1889–1944) и фирма-производитель отлично знали об ядовитости этого вещества, но коммерческий интерес оказался, как всегда, важнее. Продукт производился под названием «Ethyl» (отсюда и термин «этилированный»), т. е. слова «свинец» и связанных с ним негативных ассоциаций намеренно избегали.

¹²³ Применяется также аналог кевлара – тварон (Twaron) фирмы «Тейджин Арамид». Материал имеет ту же химическую структуру и близкие свойства.

Технический экскурс № 4

1. Последние годы все большее распространение получает МИМ-технология – Metal Injection Molding (пер. с англ. – литьевое формование металлов). Литью в данном случае подвергается не сам металл, а его мелкодисперсная смесь с порошком полимера, в качестве которого применяется полиформальдегид. Сформованная деталь отмывается и прокаливается в печи для удаления полимера, а затем подвергается высокотемпературному прогреву для сплавления частиц металла. Естественная усадка может быть рассчитана с высокой точностью и, таким образом, можно получать детали с отклонением в размерах, не превышающим нескольких микрон. Этим методом изготавливают детали со сложным профилем, которые очень трудно или невозможно выточить с помощью современных методов металлообработки.

2. Уже вскоре после изобретения тефлон был использован в рамках «Манхэттенского проекта» (ядерный проект США 1942–1946 гг.). Именно из этого полимера была выполнена футеровка всей арматуры установки получения химически агрессивного гексафторида урана – вещества, используемого для разделения изотопов этого элемента.

3. В 1954 г. французский инженер Марк Грегор, большой любитель рыбалки, изготовил тефлоновое покрытие на своей телескопической дюралевой удочке. Результат был замечательным – удочка стала гораздо легче складываться и раскладываться. Тогда супруга инженера попросила мужа защитить от пригорания алюминиевую кухонную посуду. Так появился всемирно известная марка «Тефаль» (патент 1956 г.) представляющая собой аббревиатуру из начала двух слов «тефлон» и «алюминий».

4. Имея минимальный коэффициент трения скольжения среди органических полимеров ($k_{тр}$ – от 0,05 до 0,1), тефлон не является таковым среди материалов неорганических (хотя, возможно, тоже полимерных). На первом месте по этому показателю находится композиционный материал на основе борида титана (70 %) и борида алюминия-магния – материал ВАМ ($k_{тр} = 0,02$, испытание алмазом в присутствии смазки). На втором месте т.н. алмазоподобный углерод – материал DLC ($k_{тр}$ – от 0,05 до 0,2 по стали). В то же время политетрафторэтилен – единственное вещество, на вертикально расположенном листе которого не может удержаться ящерица геккон (она же «цепкопала»), то же относится и к насекомым, для поминки которых используют ловушки с тефлоновыми стенками.

5. Тефлоновую пленку изготавливают механическим способом из монолитных (спеченных) блоков, ее так и хочется назвать стружкой, и эта «стружка» – весьма ценный материал. В промышленности ее используют для защиты оборудования от химически агрессивных сред и для изготовления термостойкой электроизоляции¹²⁴.

¹²⁴ Кстати, стружку-пленку, только узкую и тонкую, современные «левши» приспособились изготавливать и из капролона – продукта поликонденсации капролактама в массе. Оказалось, что моток такой стружки можно использовать в качестве (правда, очень жесткой) банной мочалки. Воистину, «голь на выдумки хитра»!

6. Известный водоотталкивающий мембранный материал GoreTex, используемый в легкой и теплой (несмотря на отсутствие утеплителя) обуви и одежде, изготавливается именно из тефлоновой пленки. Эффект GoreTex связан со способностью пропускать через микропоры молекулы воды. Дело в том, что вследствие испарения кожей влаги во внутреннем пространстве ботинка быстро устанавливается высокая относительная влажность воздуха (70–80 % и более). Влажный воздух сам хорошо проводит тепло, а конденсат придает это свойство и утеплителю, поэтому позитивная роль паропроницаемой мембраны вполне очевидна. Интересно, что на морозе такую обувь советуют надевать на тонкий носок из синтетических нитей (по опыту российской зимы – весьма опрометчивый поступок). Объясняется это тем, что чем тоньше и менее гигроскопичен слой между кожей и мембраной, тем меньше в нем удерживается влага, тем меньше будет и теплоотдача. Опыт ношения обуви с мембраной GoreTex показывает, что даже при сильном морозе, даже в течение всего дня, ноги действительно не замерзают.

7. Бывают случаи, когда необходимо клеить и тефлон. Для активации поверхности этого полимера некоторые авторы рекомендуют обрабатывать изделия в растворе металлического натрия в расплавленном нафталине. Действие этой «адской смеси» вызывает потемнение поверхности полимерного изделия и некоторое улучшение его адгезионных свойств. Операции отмывки, сушки и склеивания обработанных таким образом изделий надо проводить как можно быстрее. В качестве клея неплохие результаты показали эпоксидные смолы.

Известная немецкая фирма Loctite рекомендует для склеивания тефлона свой праймер в сочетании со своим же цианакрилатным клеем (см. 6.1.3), который, по нашему опыту, показывает худшие результаты, по сравнению с применением для склеивания полиэтилена.

8. Упомянем об еще нескольких интересных материалах на основе фторированных углеводов. Эпиламы и флактониты представляют собой перфторированные низкомолекулярные или олигомерные полиэферы с полярными (чаще всего карбоксильными или солевыми) концевыми группами. Обладая свойствами высокоэффективных ПАВ (поверхностно-активных веществ), эпиламы прекрасно смачивают поверхности как с высокой энергией (металлы), так и с низкой (например, пластики). Эти вещества впоследствии крайне трудно удалить, а образовавшийся слой не только модифицирует поверхностные свойства изделий, но и увеличивает их стойкость к коррозии, резко снижает коэффициент трения, а также аэро- и гидродинамическое сопротивление среды.

9. Очень удачными материалами оказались перфторолигоэферы и лаки на основе фторэпоксидных полимеров (ООО «НПФ ФЫЮЛЭК» – С.-Петербург). Первые – в качестве высокоэффективных термостойких смазок, способных к работе в агрессивных средах. Вторые – в качестве исключительно надежных и долговечных антикоррозионных покрытий. Эти покрытия (лак марки ФЛК) могут одновременно нести антиадгезионную и антивандальную функции (на покрытии невозможно сделать надпись даже маркером).

Технический экскурс № 5

Один случай из туристского опыта дает наглядное представление о возможностях пенопластов. Вечером, на привале, когда все заботы, связанные с приготовлением ужина были позади, кто-то бросил в костер большой гриб чаги (возможно, что это был и какой-то другой древесный гриб). Сделано это было баловства ради, но, как оказалось, не совсем бесполезно. Гриб пролежал в самом жару, на углях часа 2–3, уменьшился в размере наполовину, но не было видно, чтобы он горел. Действительно, когда заинтересовавшийся феноменом турист вытащил остатки гриба из костра, то оказалось, что он только тлел. Главное, однако, не в этом. Опять же, от нечего делать, турист разрубил обуглившийся гриб топором, и как удивительно! Внутри он был светлый, пористый и... только немного теплый (!!!). О техническом применении подобных материалов мы предоставляем возможность подумать читателю.

Технический экскурс № 6

1. Существует своеобразный вид композитов – норпласты. Появление этих материалов было связано с естественным стремлением ввести в полимерное связующее как можно больше наполнителя. Практика показала, что содержание последнего ограничено определенным пределом, при достижении которого уже не удастся предотвратить контакт твердых частиц и образование их агломератов. Механические свойства композитов при этом резко падают. Академик АН СССР Н.С. Ениколопов еще в 70-х гг. прошлого века предложил совершенно новую технологию изготовления композитов, сущность которой – полимеризация мономера в присутствии частиц наполнителя, несущих на своей поверхности активные центры полимеризации¹²⁵. В результате реакции получался гетерогенный материал, в котором полимер химически привит к частицам наполнителя, а это позволило резко поднять содержание последнего. На практике нашли применение дешевые и прочные норпласты¹²⁶ на основе полиэтилена и высокодисперсных туфа и кальцита.

2. Липкость качественно определяют растиранием капли клея между пальцами, оценивая затем легкость разъединения последних и длину образующейся нитевидной перемычки в момент разрыва. Способность клея вытягиваться в нить называют дуктильностью (от англ. ductile – пластичный, поддающийся переработке); чем больше дуктильность, тем длиннее и прочнее эти нити. Дуктильность определяется способностью макромолекул высокомолекулярного соединения к ориентации при растяжении (см. 5.3.1.), а способность последних к восстановлению исходной свернутой конформации определяет тенденцию нитей к сокраще-

¹²⁵ Подобные процессы называются полимеризационным наполнением.

¹²⁶ Норпласт – аббревиатура, означающая «наполненный органический пластик»; норпласт на основе полиэтилена имеет собственное название – «Компонор».

нию. Сочетание липкости, дуктильности и эластичности битумов привело в еще доисторические времена к гибели в битумных кратерах множества животных. Пытаясь вырваться из липкой массы, животные вытягивали множество эластичных нитей дуктильного вещества, которые затягивали их обратно.

3. Клеить оргстекло можно и его же собственным мономером – метилметакрилатом, а добывать последний – термодеструкцией полимера. Лучше использовать для этого обычный прибор для перегонки (колба Вюрца и холодильник Либиха), учтите только, что это вещество имеет довольно резкий запах.

4. Оригинальные и чрезвычайно полезные в практическом отношении разработки в области клеящих составов и связующих композитов выполнил еще в советские времена д. х. н. Р.А. Веселовский. Его подход заключается в расчете термодинамических параметров полимерного клея и склеиваемых материалов, а также в использовании реакционноспособных ПАВ. Эти вещества на начальном этапе склеивания действуют обычным образом, т. е. снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз и улучшают смачивание поверхностей. Отличие заключается в том, что в процессе отверждения клея молекулы ПАВ вступают в химическое взаимодействие с веществами обеих фаз, что приводит к образованию удивительно прочных и, главное, долговечных и водостойких соединений. Некоторые составы (с очень удачным названием «Спрут») способны работать непосредственно под водой (например, ремонт подводных трубопроводов), вытесняя последнюю из зоны контакта, а также клеить не просто без обезжиривания, а прямо по замасленным поверхностям¹²⁷.

5. Лучшим существующим в настоящее время клеем является, возможно, т. н. «клей морских желудей». Морскими желудями называют моллюсков вида *Bulanus hemmeri* из отряда усовоногих. Эти вредоносные существа прикрепляются к корпусам морских судов и к подводным сооружениям так прочно, что отделить их удается только пневматическим молотком или с помощью пескоструйной обработки. При этом моллюски отрываю от обшивки судна слой металла. Клей морских желудей не только очень прочен, но не размягчается вплоть до 327 °С и не растрескивается даже при температуре –231 °С, не действуют на него и агрессивные реагенты. Более того, этот клей представляет собой редкий случай неподвластности самому времени: найдены ископаемые породы с прочно приклеенными моллюсками, возраст которых достигает 20 миллионов лет. По химической структуре клей представляет собой сложный полисахарид, содержащий также эпоксидные группы. Поскольку этот клей отлично работает в водных средах, то его аналог, синтетический или генномодифицированный, мог бы использоваться в стоматологии и офтальмологии.

6. Кроме клея морских желудей существуют и другие биоклеи с уникальными свойствами, упомянем только о двух из них: клей термитов и паучий клей. Первый из них используется насекомыми вида *Macrotermes* для строительства термитников – сооружений весьма прочных и долговечных. Размер термитника может достигать 100 м в ширину и до 6 м в высоту, а срок их службы – многие годы. Клей термитов характеризуется сочетанием сразу четырех ценнейших свойств:

¹²⁷ Бывает легенда (впрочем, некоторые утверждают, что это чистая правда), что Р.А. Веселовский однажды на спор соединил прочным клеевым слоем два куска свиного сала.

близкий к нулю угол смачивания на поверхностях самой разной природы, высокая прочность и одновременно (это удивительно!) эластичность и незначительная величина необходимого усилия прижимания.

Паучий клей используется насекомыми для соединения паутинок в прочную и эластичную сеть, его прочность достигает 2000 кгс/см^2 ! О химическом составе этих биоклеев известно пока немного. Клей термитов содержит повторяющиеся звенья изопрена (вот откуда эластичность!), а свойства паучьего клея во многом определяются содержащимся в нем белком – серицином, скрепляющим также шелковую нить. Можно также сказать, что сверхпрочность биоклеев во многом объясняется равномерностью нагрузки на клеевые соединения, которая обеспечивается самой конструкцией сооружений.

7. Кроме склеивания пластмасс используется также их соединение с помощью сварки. Сварка термопластов обычно не вызывает особенных затруднений – почти всем приходилось сваривать полиэтилен (см. также 6.3). Необычнее т.н. «химическая сварка» неразмягчающихся и нерастворимых реактопластов. Как это возможно? Дело в том, что при отверждении таких пластиков всегда остается некоторое количество непрореагировавших групп, есть они и на поверхности изделий. Если поднять температуру материала несколько выше температуры, применявшейся для его отверждения, и придать этим группам повышенную подвижность за счет, например, воздействия ультразвука или токов высокой частоты, а также сжать детали с достаточной силой, то произойдет химическое «довзаимодействие» этих групп и полноценное соединение деталей.

Технический экскурс № 7

Бутылки из полиэтилентерефталата – яркий пример почти безграничных возможностей применения не только самого полимера, но и даже конкретных изделий из него. Были бы только доступны эти изделия и работало бы воображение. Что только не делают из этих бутылок! Кормушки для птиц, искусственные цветы на газонах, самодельные спасжилеты для водного туризма, защитные колпаки на столбах и замках, микротеплицы для рассады, совки и воронки для сыпучих веществ, приспособления для прикрепления web-камеры к мониторам и пр.

Другой пример полимерного материала, имеющего много «нештанных» применений, – старые капроновые чулки. Это и материал для мытья посуды, и фильтр для бульонов, киселей, соков (после тщательной стирки, конечно) и красок, и материал для заливки полых каблучков обуви, и сетки внутри которых можно выращивать картошку, а затем осенью с удобством доставать ее из земли и т.п.

Технический экскурс № 8

Иногда возникает необходимость идентификации бакелита. Сделать это можно погружением испытуемой детали в горячую воду на 10 с. Отвержденные фе-

нолформальдегидные смолы выделяют в этих условиях довольно сильный запах «аптеки». Другой, более простой, более универсальный, но и менее надежный способ – просто энергично, до ощущения тепла потереть поверхность изделия подушечкой большого пальца и понюхать последний. Бакелит запахнет той же «аптекой». А еще стружка или пыль от истирания этого материала имеет желтый или коричневый цвет, независимо от цвета самого изделия.

Технический экскурс № 9

1. Поливиниловый спирт (ПВС), уже неоднократно упоминавшийся на страницах этой книги, – полимер необычный. Обилие гидроксигрупп роднит его в химическом отношении с целлюлозой, а гибкость цепи придает совершенно особые свойства. Прежде всего, отметим, что ПВС физиологически безвреден и водорастворим (при подогреве), но очень стоек по отношению к органическим растворителям. В то же время при необходимости растворимость можно регулировать: чем больше остаточных ацетатных групп, тем меньше способность полимера к растворению в воде. Ликвидировать или изменить в нужную сторону растворимость ПВС можно и за счет химической обработки полимера.

Необычно также, что ПВС не только не плавится (деструктирует одновременно со сшивкой вблизи 200 °С), но и не воспламеняется.

Поливиниловый спирт – безапельляционно кристаллическое вещество (еще никому не удалось получить его в аморфной форме), а его относительные пластичность и гибкость, столь важные для практического применения, объясняются тем, что полимер всегда пластифицирован водой, которую поглощает из воздуха.

С точки зрения синтеза, ПВС необычен и тем, что не имеет мономера: его получают омылением поливинилацетата.

2. Характерна для поливинилового спирта очень хорошая адгезия к самым различным материалам. Именно этим во многом объясняются отличные свойства клеев на основе поливинилбутираля, ведь этот полимер всегда содержит остаточные гидроксигруппы.

3. Теперь о применении ПВС. Прежде всего, это водонерастворимые или, наоборот, водорастворимые волокна марки «Винол». Первые используются для производства канатов, сетей и т.п. Вторые имеют некоторые экзотические применения. Например, если сделать объемную вышивку на поливинилспиртовой ткани полиэфирными нитями, а затем растворить эту ткань в горячей воде, то получится очень красивое «воздушное» кружево – гипюр.

Можно сделать водорастворимую пленку для пищевых продуктов или, например, для дозированных количеств стирального порошка (содержимое можно класть в кастрюлю или в стиральную машину прямо в упаковке). Но та же пленка – отличный материал для упаковки технических масел и многих органических жидкостей.

Важная область применения ПВС и его производных – клеи, краски, дисперсии. Например, поливинилацетат – неперенный компонент переплетных клеев.

Технический экскурс № 10

1. Несколько слов о вододисперсионных (правильнее – дисперсионных) красках. Преимуществ у них много: экологичность (ведь нет органических растворителей), дешевизна, быстрота высыхания, легкость удаления засохшей краски в ненужных местах (с кистей, например), хорошая адгезия к различным поверхностям, в т.ч. окрашенным, в т.ч. влажным, негорючесть, воздухо- и водопроницаемость. У пытливого читателя, однако, может возникнуть вопрос: а как же образуется пленочное покрытие из дисперсии полимера в воде, ведь полимер находится в форме отдельных твердых частиц? Да, механизм этого явления не совсем обычен. По мере высыхания дисперсии частицы полимера сближаются, а далее под действием сил, возникающих при усадке, буквально «вдавливаются друг в друга до полного слияния. В коллоидной химии такой процесс называется коалесценцией (от лат. *coalesce* – срастаюсь, соединяюсь). Очень немногие полимеры имеют настолько низкую жесткость, что способны претерпевать подобные изменения при комнатной температуре, ПВА – один из них.

2. И все же нельзя отрицать, что у ПВА-дисперсий великовата укрывистость (количество краски, расходуемой на 1 м² поверхности) и маловата водостойкость покрытий. Правда, дело это поправимое: добавка на 1 кг краски 5 г жидкого стекла (обычного конторского силикатного клея) или 20–30 г этилсиликата марок 32 или 40, соответственно, существенно улучшат эти показатели.

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Большой практический интерес к термостойким полимерам вызван тем, что развитие новой техники и интенсификация процессов во всех отраслях современной промышленности создает необходимость в таких материалах.

*Академик В.В. Коршак
(1909–1988)*

Термостойкие полимеры? Какие такие термостойкие полимеры, зачем они нужны? – спросит наш читатель. Действительно, это требует объяснений.

На заре полимерных технологий проблема термостойкости полимеров не стояла, не было такого термина и в послевоенное время. Термостойкие полимеры, как ответ на вызов времени, появились только в середине 60-х гг. прошлого века. Вызов же заключался в том, что к этому времени развитие техники объективно привело к росту механической и электрической нагрузки на функциональные элементы самых разных устройств и механизмов, к увеличению скорости их движения. Где больше сила тока и скорость движения, там больше тепловыделение и, с неизбежностью, выше рабочая температура. Здесь-то и потребовались тепло- и термостойкие полимеры. Примеров множество. Так, развитие авиа-, космической и многих других отраслей промышленности объективно поставило задачу уменьшения габаритов и веса электротехнического оборудования и, одновременно, увеличения его мощности. Первое требовало уменьшения диаметра проводов, а первое и второе вместе означало увеличение количества выделяющегося тепла¹ и, как следствие, повышение термической нагрузки на изоляцию. В качестве последней ранее фигурировали в основном эфиры целлюлозы, гуттаперча, резина, битум, парафин и его

¹ Тепло, выделяющееся в проводнике при прохождении по нему электротока, до сих пор иногда называют «джоулевой теплотой» по имени английского ученого Джеймса Джоуля (James Prescott Joule, 1818–1889), изучившего в 1837–1840 гг. это явление (закон Джоуля–Ленца). Этот ученый нашел также механический эквивалент тепла и сделал много открытий в области молекулярной физики и акустики.

сплав с каучуком, промасленная бумага и нити, слюда, асбест и керамика, а после войны (в разное время): поливинилхлорид, полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат. Кроме неорганической изоляции со всеми присущими ей недостатками² и, до некоторой степени, полиэтилентерефталата, остальные полимеры оказались несостоятельными в качестве изоляции проводов уже при температурах выше 150–180 °С (рассматривается, прежде всего, гибкая изоляция, поэтому не упомянуты эбонит, фено- и аминопласты, являющиеся довольно термостойкими материалами). Что, собственно, не устраивало специалистов? Эти полимеры либо плавились и теряли необходимую форму, либо просто разлагались, т. е. имели недостаточные тепло и термостойкость (см. Полимерный словарь).

С появлением реактивной авиации возникли проблемы с перегревом элементов обшивки летательных аппаратов: при двухкратном превышении скорости звука температура внешних поверхностей достигала 150 °С, а при трехкратном – уже 300 °С. При этом требования снижения веса самолета заставляли конструкторов переходить к слоистым и сотовым конструкциям, следовательно, стали необходимы термостойкие пластики, клеи, герметики и пропиточные составы. Появился также запрос на термостойкую резину для шин и на теплостойкое оргстекло.

Развитие ракетной техники потребовало создания абляционных материалов (абляция – см. Полимерный словарь), способных кратковременно защитить металл, из которого изготовлено сопло, корпус и некоторые другие детали ракеты, от действия быстродвижущегося потока раскаленных газов (2000 °С и выше). От таких материалов требуется: хорошая адгезия, высокое значение теплоты деструкции, низкие плотность и истираемость, совместимость с наполнителями, возможность формования (обычно это прессование), механическая прочность (в том числе на всех стадиях термодеструкции) и высокий коксовый остаток (см. Полимерный словарь). Очевидно, что способность сочетать эти свойства делает полимеры незаменимыми материалами, но только при условии их термостойкости.

Термостойкая изоляция оказалась необходима даже в микроэлектронике (см. 10.2) как из-за разогрева схем во время их работы, так и по чисто технологическим причинам. При изготовлении современных микроэлектронных устройств применяются такие операции, как «групповое облуживание» и напыление металлических проводящих слоев, протекающие при нагреве до 360 °С, иногда в условиях глубокого вакуума. Сохранять свои механические и диэлектрические свойства компоненты схем способны только в том случае, если они изготовлены из полимеров, стабильных при высоких температурах.

² Недостатки керамической изоляции хорошо известны: высокая плотность, хрупкость, отсутствие пленкообразующих свойств. Единственный «подаренный» природой пленочный неорганический изоляционный материал – слюда, тоже слишком хрупкая, и именно поэтому так положительно было воспринято появление его синтетического полимерного заменителя – полифениленоксида (см. ниже).

Термостойкие полимеры потребовались на скоростном наземном транспорте для изготовления тормозных колодок и стекол, при бурении нефтяных скважин, скоростной механической обработке металлов. Остро необходимы были термостойкие смазки, гидравлические жидкости, теплоносители и другие материалы.

Подобные проблемы «дружно» возникали в самых разных областях техники, тормозили ее развитие и требовали незамедлительного решения. При этом было очевидно, что без полимеров с присущим им комплексом свойств решить их никак не удастся (см. Приложение к главе 8, Технический экскурс № 1).

Итак, сложившаяся в технике в 60-х–начале 70-х гг. прошлого века ситуация диктовала необходимость создания полимерных материалов с повышенными тепло- и термостойкостью. Это была принципиально новая, нестандартная, многоплановая и очень сложная задача, затрагивающая глубинные и во многом еще неизвестные свойства материи³. Сначала надо было понять, от чего вообще зависит термостойкость полимеров и какие химические структуры способны эту термостойкость обеспечить. Затем надо было разработать методы синтеза и исследования свойств таких полимеров. После этого вставали вопросы обеспечения сырьевой базы и разработки технологии производства мономеров, методов переработки высокоплавких, а иногда и вообще неразмягчающихся и нерастворимых высокомолекулярных соединений. И еще много разных «надо» и «необходимо». А вот подсказок от природы в данном случае не было – нет в природе термостойких полимеров, не понадобились они эволюции в отличие от каучука, полипептидов и полисахаридов...

В целом решение проблемы создания термостойких полимеров для науки, передовой техники и оборонной промышленности, а также по сложности и оригинальности следует считать одним из важнейших достижений XX в. Заслуга решения этой проблемы в немалой степени принадлежит российским (советским) ученым. Вот только длительная и плотная завеса секретности вокруг этого вопроса, специфичность созданных подходов и методов и даже то обстоятельство, что новые полимеры имеют «многоэтажные», сложные даже для химиков названия, сделали это направление науки и техники малоизвестным и отпугивающе непонятным. Имеется в виду не только широкая публика, но и значительная часть специалистов, работающих в областях, связанных с применением термостойких полимеров.

Предлагаем нашему уважаемому читателю ликвидировать сложившийся пробел в знаниях, поскольку такая уникальная, важная и интересная отрасль, как химия и технология термостойких полимеров, не должна оставаться *terra incognita*⁴ для современного образованного человека, тем более для специалиста в области химии.

³ Как писал академик В.В. Коршак: «...решение проблемы синтеза термостойких полимеров связано с разработкой самых общих проблем полимерной химии, объясняющих зависимость между свойствами полимеров и их строением» (Предисловие к кн. В.В. Коршака «Термостойкие полимеры». М., 1969).

⁴ Terra incognita (лат. – неизвестная земля), в общем случае – непознанное, неизвестная область знания.

8.1. Как сделать макромолекулу прочнее

Если нагреть полиэтиленовую пленку примерно до 150–160 °С, то она начнет коробиться и сокращаться (см. Полимерный словарь) под действием напряжений, возникших в процессе формования изделия (см. 5.3). С точки зрения механики, эта температура является границей теплостойкости материала, т. е. границей возможности эксплуатировать материал под определенной нагрузкой, но это еще не предел его термостойкости, т. к. в полимере не произошли химические изменения, отразившиеся на его свойствах. Действительно, ведь испорченную пленку можно, в принципе, сформовать заново.

Если поднять температуру примерно до 200 °С, то капли расплавленного полиэтилена начнут темнеть и выделять дым. Это уже проявление деструкции полимера, сопровождающееся распадом макромолекул и окислением их осколков. Очевидно, что мы достигли предела термической (более точно – термоокислительной, см. ниже) стабильности данного материала. Аналогичным образом распадаются полистирол и поливинилхлорид, только полистирол дымит еще сильнее, а поливинилхлорид выделяет при этом особенно большое количество неприятно пахнущих и опасных газов.

Термоокислительной деструкции подвержен и полиэтилентерефталат, только размягчается и распадается он при более высоких температурах, а сам распад происходит не так быстро.

А вот политетрафторэтилен, известный под фирменной маркой «Тефлон» (в СССР и РФ – «Фторопласт-4»), ведет себя совсем иначе. Этот белый, тяжелый и скользкий полимер, из которого изготавливают непригорающие покрытия сковородок, подшипники и сальниковые уплотнения, вообще нельзя расплавить в общепринятом смысле этого слова. Только при температуре выше 260 °С этот материал становится немного более мягким и податливым, а заметный распад на воздухе начинается вблизи температуры 425 °С (в вакууме – при 500 °С).

Что касается фенолформальдегидных или эпоксидных смол, то эти трехмерные полимеры с густой сеткой химических связей вообще не способны плавиться, а только разлагаются – медленно при 230–250 °С и гораздо быстрее при более высоких температурах.

Из этих примеров вы можете сделать вывод о том, как сильно отличаются термические свойства полимеров.

Итак, первый вопрос, вставший перед будущими создателями термостойких полимеров, формулировался примерно так: что происходит при термической и термоокислительной деструкции полимеров и как противостоять разрушению макромолекул путем изменения их состава и структуры? Термоокислительная деструкция будет рассмотрена отдельно (см. Приложение к главе 8, *Технический экскурс № 1*), а что касается чисто термической деструкции, т. е. распада полимера без участия кислорода, то ее механизм в первом приближении вполне очевиден. Так как же отражается нагрев на состоянии макромолекул? По мере роста температуры плавно увеличиваются скорости

и амплитуды колебаний сегментов, групп атомов и отдельных атомов. Все это так, но надо помнить, что температура отражает только усредненную меру кинетической энергии молекул, т. е. в любой момент времени существуют атомы и группы с энергией, более высокой, чем уровень, отвечающий данной степени нагрева. Именно с таких групп и начинается разрыв наиболее слабых связей в цепи. И еще надо иметь в виду ту особенность высокомолекулярных соединений (еще одно проявление «полимерной специфики»), что разрыв даже небольшого количества связей приводит к быстрому уменьшению молекулярной массы и резкому ухудшению эксплуатационных свойств материала. Такова картина термической деструкции полимера в первом приближении⁵.

Первым и вполне логичным подходом к созданию термостойких полимеров был поиск структур с более прочными химическими связями. Известно, что обычная (одинарная) связь углерод–углерод в алифатических соединениях имеет энергию 83–85 ккал/моль (между фенильной и метильной группами в толуоле – 89 ккал/моль, двумя фенильными группами – уже 98 ккал/моль), связь углерод (ароматический)–кислород – 107 ккал/моль, кремний–кислород – 106, бор–кислород – 113, бор–азот – 114, двойная связь $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ – 163, а тройная связь углерод–углерод – даже 230.

Давайте испытаем на термостойкость полимеры с наиболее прочными, т. е. с двойными и тройными связями. Среди наиболее термостабильных линейных карбоцепных полимеров (так называют полимеры, основная цепь которых состоит только из атомов углерода) можно назвать поливинилена, карбин и поликумулена:

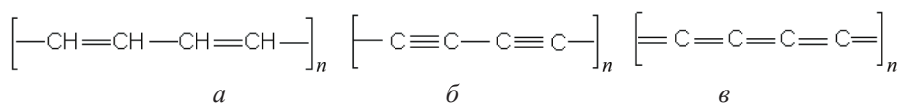


Рис. 8.1. Повторяющиеся звенья: а – поливинилена; б – карбина; в – поликумулена

Да, эти вещества обладают исключительно высокой термостойкостью в инертной среде (поливинилена – до 600 °С, карбин – до 2300 °С), но вы когда-нибудь слышали о карбиновых клеях или поливиниленовых герметиках? И мы не слышали, потому что их просто не существует. Дело в том, что эти полимеры даже при относительно небольшом нагреве подвергаются быстрой и глубокой сшивке, что не дает возможности сформовать изделия, вот поэтому высокомолекулярные соединения с кратными связями не нашли применения в качестве термостойких материалов⁶.

Мы выяснили между делом еще одно важное требование к термостойким полимерам: обязательно должна быть возможность их переработки, т. е. рас-

⁵ Кроме разрушения химических связей имеет место и обратный процесс их восстановления (рекомбинации). Рекомбинации способствует т. н. «эффект клетки» (см. Полимерный словарь).

⁶ Полимеры с полисопряженными связями обладают полупроводниковыми свойствами, кроме того, сохраняется надежда выйти через подобные структуры на высокотемпературные сверхпроводники.

творимость или плавкость материала, пусть даже временно, пусть даже только для какой-то промежуточной формы. Как вы думаете, какие химические структуры обеспечат нам выполнение этого требования? Наверное, придется обратиться к более гибкоцепным гетероцепным полимерам. Под этим названием известны высокомолекулярные соединения, в цепи которых присутствуют не только атомы углерода, но и атомы других элементов: Si, O, N, B (рис. 8.2). Такой подход логичен, ведь связи между некоторыми из этих атомов очень прочны (см. выше), а химическое взаимодействие между цепями маловероятно, если только в них нет кратных связей или каких-либо других активных групп⁷.

Практика полностью подтвердила теоретические выводы, и линейные гетероцепные полимеры стали «первой ступенькой на лестнице термостойкости». Полимеры этого класса очень многочисленны, но ожидалось, что наиболее термостойкими среди них будут полисилоксаны (основная цепь состоит из чередующихся атомов кремния и кислорода), полибороксаны (бор и кислород) и полиборазолы (бор и азот). Последние две структуры, правда, реализовать так и не удалось, но зато полиорганосилоксаны – кремнийорганические полимеры с органическим обрамлением основной цепи – были синтезированы еще в конце 30–40-х годов и сразу стали востребованы в специальных областях техники. Полисилоксаны способны длительно выдерживать нагрев примерно до 300 °C⁸, но этим их ценные свойства далеко не исчерпываются (см. 7.2 и Приложение к главе 8, *Технико-исторический экскурс № 2*). В настоящее время эти замечательные материалы стали неотъемлемой частью полимерного мира и проникли буквально во все отрасли человеческой деятельности⁹.

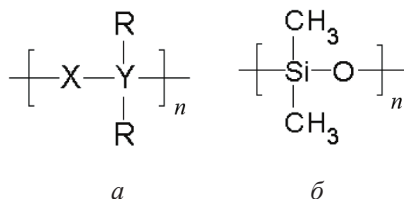


Рис. 8.2. Принципиальная химическая (а) структура повторяющегося звена гетероцепного полимера, где X чаще всего кислород, углерод или сера; Y – кремний, азот, фосфор; R – углеводородный (алифатический или ароматический) заместитель, чаще всего –CH₃ или –C₆H₅ и повторяющееся звено типичного представителя гетероцепных полимеров – полидиметилсилоксана (б)

⁷ Есть еще один, относительно простой путь увеличения термической стабильности полимеров. Это исключение присутствия в полимере боковых атомов или групп атомов (особенно соседних), способных отщеплять вещества с низкой внутренней энергией: H₂O, HCl, CO₂ и др. При нагреве такие превращения происходят в первую очередь, т. к. выгодны с энергетической точки зрения, но это может быть только началом дальнейшей более глубокой деструкции полимеров.

⁸ Дополнительным фактором, повышающим термостойкость кремнийорганических полимеров, является то, что конечным продуктом распада является твердый и нелетучий оксид кремния – SiO₂, способный к тому же функционировать как усиливающий наполнитель полимера. В этом кардинальное отличие от органических полимеров, часто распадающихся до летучих веществ, покидающих зону реакции, что делает деструкцию в принципе необратимой.

⁹ Применений у полисилоксанов множество, но шире всего, пожалуй, эти полимеры используются в качестве герметиков и каучуков, а также разного рода имплантантов и других изделий, имеющих отношение к медицине и пластической хирургии.

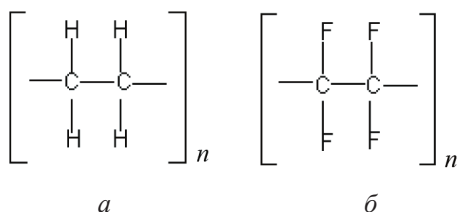


Рис. 8.3. Повторяющиеся звенья:
a – полиэтилена, *б* – политетрафтор-
 этилена

Здесь нам придется сделать небольшое отступление от последовательного рассказа о развитии науки и технологии термостойких полимеров. Необходимо упомянуть об одном уникальном материале, плохо укладывающемся в общую логику этого процесса, впрочем, это вещество уникально во всех своих проявлениях. Быть может, вы уже догадались, что разговор о политетрафторэтилене (см. 7.5).

Особенность тефлона заключается в том, что он представляет собой редкий пример повышения термостойкости не за счет прочности связей основной цепи полимера, не за счет термостойкости обрамления цепи, не за счет особенностей геометрического строения макромолекул (см. ниже), а за счет специфического влияния обрамления на свойства цепи¹⁰. Оказалось, что углерод-углеродные связи становятся гораздо прочнее под действием мощного электроноакцепторного действия атомов фтора, а плотная «шуба» очень коротких, очень полярных, но малополяризуемых связей (C–F) защищает макромолекулы от атак окисляющих агентов¹¹.

Итак, замена чисто углеродной макромолекулы на макромолекулу гетероцепную позволила поднять долговременную термостойкость полимеров до 250 °С и даже иногда (кратковременно) до 300 °С, но... никак не выше. В чем же дело? Расчеты показывали, что в этих условиях гетеросвязи должны еще сохранять свою прочность. Много сил и времени ушло у исследователей на то, чтобы найти разгадку. Как оказалось, при эксплуатации в реальных условиях, т. е. на воздухе, основным виновником деструкции полимеров становятся уже не столько тепловые колебания групп атомов, а присутствие кислорода, также как «слабым местом» – не основная цепь, а связи углерод–водород в боковом ее обрамлении. Процесс этот называется термоокислительной деструкцией, и лаконичное его описание дано в *Приложении к главе 7, Технический экскурс № 1*. Здесь скажем только, что активнейшим агентом цепного процесса разрушения макромолекул является радикал HO^* .

Когда выяснили механизм термоокислительной деструкции, то стал ясен путь дальнейшего повышения термостойкости полимеров: необходимо либо уменьшить количество алифатических групп (и атомов водорода) в обрамле-

¹⁰ По образному выражению одного полимерщика: у тефлона алмазное сердце и шкура носорога.

¹¹ Влияние связей C–F на свойства полимера можно проиллюстрировать на примере «белого графита». Это своеобразное вещество получают фторированием обычного графита элементарным фтором при повышенной температуре. Вещество имеет структуру, приблизительно соответствующую формуле $(\text{C}_2\text{F})_n$, и является, в отличие от графита, плохим проводником электрического тока, потому что подвижность π -электронного облака блокирована сильным электроноакцепторным действием атомов фтора.

нии основной цепи, либо, лучше, полностью заменить их на ароматические циклы¹². Принципиальных проблем синтез таких структур не предполагал. Проще всего это можно сделать, построив основную цепь из максимального количества прочных ароматических циклов, вообще не имеющих заместителей. Такие полимеры называли циклоцепными, и их изобретение, давшееся ученым «большой кровью», будем считать второй «ступенькой на лестнице термостойкости».

Одним из первых термостойких полимеров нового типа стал поли-*p*-фенилен (рис. 8.4), макромолекула которого состоит исключительно из бензольных ядер (вернее, из *p*-фениленовых групп).

Практика, с одной стороны, вполне подтвердила теоретические выкладки: этот полимер действительно оказался высокотеплостоек (температура плавления выше 500 °С) и термостоек (не разлагается на воздухе ни при 300 °С, ни при 400 °С, ни даже при 450 °С¹³). Но... как в любом большом и новом деле, не обошлось без неудач. Невозможно предусмотреть все и сразу, никто не подумал о том, что в полифениленовой структуре вращение цепи вокруг связей будет крайне затруднено из-за взаимодействия соседних бензольных циклов, т. е. полимер получится очень жесткоцепным, а это означает, что он будет неплавким, нерастворимым и хрупким. Так и оказалось^{14,15}.

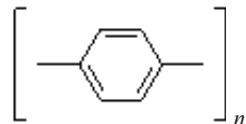


Рис. 8.4. Повторяющееся звено циклоцепного полимера – поли-*p*-фенилена

¹² Теоретически возможен еще один путь борьбы с термоокислительной деструкцией полимеров: применение антиоксидантов, но в этом направлении исследователи потерпели неудачу – не работали привычные противостарители при таких высоких температурах. Если в случае синтетических каучуков подсказка пришла сама собой (или от индейцев, придумавших сушить каучук в дыму костра, см. 4.3), то в данном случае совета спросить было не у кого. Кстати, проблема создания высокотемпературных стабилизаторов полимеров остается актуальной и сегодня.

¹³ При нагреве до 850 °С в инертной атмосфере полимер карбонизируется с коксовым остатком до 90 % (это очень много, см. 78).

¹⁴ Из-за сильного взаимодействия фениленовых групп макромолекула поли-*p*-фенилена похожа на... штопор. Дело в том, что из-за отталкивания каждое бензольное кольцо вынуждено повернуться на некоторый угол по отношению к соседу и может колебаться только в ограниченных пределах. Это и является причиной жесткости макромолекулы. Помните неплавкую и трудно растворимую жесткоцепную целлюлозу? Так вот, поли-*p*-фенилен имеет еще более жесткую цепь, к тому же в ней отсутствуют полярные или другие специфические группы, которые могли бы взаимодействовать с молекулами растворителя. Поэтому подобрать растворитель для поли-*p*-фенилена так и не удалось, а его переработка сводится к методам, близким к порошковой металлургии.

¹⁵ Макромолекулы, подобные поли-*p*-фенилену, называют еще стержнеподобными (англ. – godlike – подобные стержню), подчеркивая их негибкость. Стержнеподобными свойствами обладают макромолекулы многих тепло- и термостойких полимеров, например, полностью ароматических полиамидов, полиакрилонитрила и, особенно, лестничных полимеров (см. ниже).

Недаром говорят, что на ошибках учатся и что нет худа без добра. Сам поли-*п*-фенилен оказался малополезным в практическом отношении¹⁶, но он подсказал путь к получению полимеров, сочетающих термостойкость с плавкостью (и/или растворимостью). Читатель, наверное, уже догадался, что для этого между бензольными циклами надо поместить гетероатомы или небольшие по размеру термостабильные группы атомов. В этом случае взаимодействие циклов ослабляется и становится возможным вращение или, хотя бы, значительные колебания соседних участков цепи относительно друг друга. Такие группы получили полуофициальное название «молекулярных шарниров» или просто «шарниров»¹⁷.

И вот, вскоре был синтезирован первый циклоцепной полимер с атомами кислорода в качестве шарниров между бензольными циклами. Сегодня любой специалист знает о поли-*п*-фениленоксиде (международное обозначение – PPOX или PPE, рис. 8.5) и о том, что он стал большой, давно заслуженной учеными и технологами удачей, имевшей уже не только научное, но и прямое практическое значение. Термостойкость применяемой в настоящее время модификации этого полимера – материала «Арилокс» (см. Приложение к главе 8, Технический экскурс № 3) – достигает 400 °С (кратковременно), и он плавок, что позволяет перерабатывать его экструзией (240–300 °С) и литьем под давлением (320–340 °С).

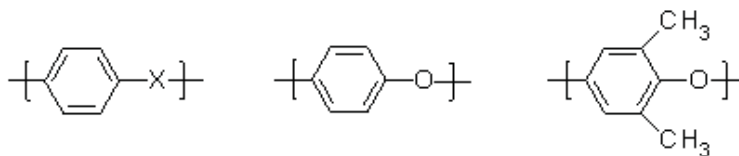


Рис. 8.5. Принципиальная химическая структура повторяющегося звена циклоцепного полимера, где X чаще всего кислород, сера, сульфоновая (SO₂) и другие группы (или X отсутствует), и его представителей – поли-*п*-фениленоксида и поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (материал «Арилокс»)

Циклоцепные структуры, содержащие «молекулярные шарниры», оказались исключительно удачными с точки зрения практического применения

¹⁶ Используя общие подходы к повышению плавкости и растворимости полимеров (см. 8.3), а также возможности современного органического синтеза, полифенилен все же удается перерабатывать, но только в том случае, если его цепь имеет разветвленное и искривленное строение. Для этого вместо бензола в качестве мономера используют *м*-терфенил (*м*-дифенилбензол) или его смесь с дифенилом. Такой полимер уже поддается переработке и применяется для изготовления подшипников, антифрикционных и абляционных материалов, электроизоляции (до 240 °С), а также (в олигомерной форме) как высокотемпературный теплоноситель. Впрочем, с 1967 г. в США выпускается и чистый поли-*п*-фенилен под торговым названием «Эймак», отличительные свойство которого – исключительно высокая стойкость к ионизирующим излучениям, т. е. к радиации, отсюда легко угадать и назначение материала, и причину реализации его производства.

¹⁷ В англоязычной литературе для таких групп принят термин «linker», что можно перевести как «связывающее звено».

термостойких полимеров. В качестве «шарниров» были использованы самые разные атомы и группы атомов: сера (S, полифениленсульфиды), сульфоксидная группа ($-\text{SO}-$, полифениленсульфоксид), сульфоновая группа ($-\text{SO}_2-$, полифениленсульфоны), кетогруппа ($-\text{CO}-$, полифениленкетон), метиленовая ($-\text{CH}_2-$, полибензилы) и др. Тот же принцип используется в ароматических поликарбонатах (группа $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$), полиамидах ($-\text{NH}-\text{CO}-$), полиэфирах ($-\text{CO}-\text{O}-$) и полимочевинах ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$) (см. Приложение к главе 8, Технический экскурс № 4).

Большинство из перечисленных полимеров хорошо изучено и производится в промышленном масштабе. Все эти полимеры термостойки и размягчаемы (и/или растворимы), но в то же время каждому из них присущи собственный уникальный комплекс свойств и собственная область применения. Ароматические полисульфиды – термо-, огне- и химстойкие термопласты с хорошей адгезией к металлам; полисульфоны – прекрасные конструкционные материалы, поли-*p*-ксилилены – полимеры с уникально низкой проницаемостью для газов и жидкостей; ароматические полиамиды – материалы для изготовления сверхпрочных и сверхвысокомодульных волокон и т. п. (см. гл. 7). Особенно быстро в последние годы растет производство поликарбоната – прекрасного конструкционного материала, одним из выдающихся свойств которого является высокая ударная вязкость (см. 7.1.5). В то же время поликарбонат на основе дифенилолпропана (он же бисфенол А, он же диан) – довольно тепло- и термостойкий полимер ($T_{\text{пл}} = 223\text{--}225\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{разл}} > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), неплохо растворяющийся (или набухающий) в широком круге растворителей (хлористый метилен, тетрахлорэтан и др.).

Итак, циклоцепные полимеры были огромным шагом в развитии теории и технологии термостойких полимеров и вообще в полимерной химии, но жизнь не стоит на месте, появились новые вызовы, и на них надо было отвечать. Прежде всего, хотелось бы облегчить условия переработки этих полимеров, очень уж трудно некоторые из них размягчались. Сама необходимость высокотемпературной переработки связана с жесткоцепной природой ароматических полимеров, с небольшим числом «шарниров», но ведь к этому и стремились, нам же и были нужны именно тепло- и термостойкие полимеры! Вот если бы уменьшить межцепное взаимодействие при сохранении жесткой и прочной цепи полимера... Что ж, теоретически это возможно, если увеличить расстояние между макромолекулами с помощью объемистых боковых заместителей, конечно, стойких к термоокислительной деструкции. Алкильные заместители (см. материал «Арилокс», Приложение к главе 8, Технический экскурс № 3) в данном случае не годились, поэтому использовали ароматические циклы, что, однако, проблемы в целом не решило. Более того, объемистые боковые группы вполне предсказуемо вызвали снижение гибкости цепи, что сразу отрицательно отразилось на механических свойствах полимеров, да и синтез таких полимеров сложнее (см. Приложение к главе 8, Технический экскурс № 5).

Постепенно пришло осознание того факта, что предел термостойкости и других ценных свойств циклоцепных полимеров уже достигнут, но новая тех-

ника продолжала настоятельно требовать еще более термостойких волокон, композитов и покрытий. Для следующего шага в этом направлении было необходимо найти принципиально новый подход, совершить качественный прорыв, а открытия такого масштаба появляются нечасто...

Ждать пришлось лет десять, и выход, наконец, появился. Ученые так долго бились над этой проблемой, что теперь вряд ли удастся выяснить, кому же именно впервые пришла мысль, что «эффект клетки» (см. Полимерный словарь) можно сделать... внутримолекулярным. Ведь как просто: если препятствием для удаления друг от друга обрывков разрушившей макромолекулы будут служить не только межмолекулярные, а более прочные внутримолекулярные, т. е. химические, связи, то и разрушения «задержится» до более высокой температуры. Немало бумаги было исписано, немало копий сломано в спорах, пока не пришло решение, которое сейчас кажется ясным как день (так всегда бывает с гениальными идеями: когда они найдены, то кажутся всем очевидными). Нужна лестничная или, хотя бы, полулестничная структура полимера. Сущность идеи проиллюстрирована на рис. 8.6, из которого видно, что если в «лестнице» или в спирополимере (см. Приложение к главе 8, Технический экскурс № 5) порвалась ступенька или боковина или даже несколько ступенек или несколько боковин, но в разных местах, то это не приведет к разрыву всей макромолекулы, ведь соседние участки сохраняют ее как целое. Некритичным будет даже разрушение нескольких соседних ступенек, ведь боковины-то сохранились! А вот при разрыве двух боковин одного звена макромолекула действительно порвется, но по чисто вероятностным причинам такое событие происходит очень редко. Ситуация с вероятностью разрыва цепи несколько хуже в циклоцепных полимерах, где присутствуют одинарные связи, и еще хуже в полимерах с линейной структурой макромолекул.

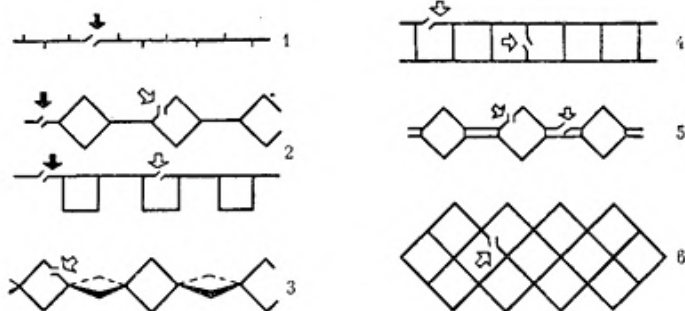
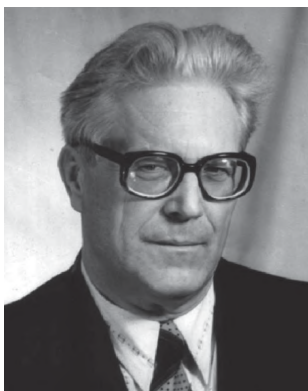


Рис. 8.6. Схематическое изображение влияния разрывов отдельных связей на целостность макромолекул линейных (1), циклоцепных (2), спиро (3), лестничных (4 и 5) и паркетных (6) полимеров (из кн. В. В. Копылова «Штурм теплового барьера». М., 1977)

Большой вклад в создание, развитие и практическую реализацию термостойких полимеров, в частности полигетероариленов (см. ниже и Полимерный словарь), внесли замечательные ученые А.Н. Праведников и Б.В. Котов.



Андрей Никодимович
Праведников (1923–1985),
чл.-кор. АН СССР, д. х. н., соз-
дал физико-химические основы
синтеза полигетероариленов
и выявил роль свободно-ради-
кальных процессов при их тер-
моокислительной деструкции,
внес большой вклад в теорию
эмульсионной полимеризации



Борис Валентинович Котов
(1935–2001), д. х. н., внес
большой вклад в развитие
химии полигетероариленов,
в частности растворимых
и фотопроводящих поли-
имидов

Сложность разрушения лестничной структуры полимеров обусловлена еще и высокой вероятностью восстановления разрушенных связей. Так же, как это происходит при обычном «эффекте клетки», со временем создается ситуация, благоприятствующая соединению разорванных связей, ведь они не могут далеко разойтись, об этом «позаботятся» соседние ступеньки и боковины лестницы. Избыточная энергия будет рассеяна во внешнюю среду, а макромолекула снова станет «как новенькая». Отсюда вполне логично следует следующий шаг повышения термостабильности полимера: не «лестница», а «паркет», ведь чем больше «поперечин», тем меньше вероятность разрыва цепи как целого (рис. 8.6). На языке науки это звучит примерно так: лестничная и паркетная структуры полимера резко увеличивают вероятность рекомбинации разорванных химических связей в основной цепи макромолекулы¹⁸, в результате полимер приобретает повышенную термическую стабильность, причем деструкция, даже начавшись, протекает гораздо медленней, чем в полимере циклоцепной или линейной структуры.

Лестничные и паркетные структуры стали еще одной, последней на сегодняшний день «ступенькой на лестнице термостойкости» полимеров, если не считать полимеров неорганических (см. гл. 9), но не все так просто... Отложим в сторону уравнения и схемы, а в руки возьмем колбы и весы. Проверим на практике стройную и красивую теорию. А вот практика внесла свои коррективы. Не случайно классик сказал полушутя, но и вполне серьезно: «Было

¹⁸ Интересно, что волокнистый и термостойкий минерал асбест тоже имеет лестничную, т. н. амфиболовую структуру.

гладко на бумаге, да забыли про овраги, а по ним идти...». Чтобы объяснить сущность возникших проблем, нам придется сделать небольшое отступление.

На практике идея лестничной структуры термостойких высокомолекулярных соединений наиболее удачно реализуется полимерами, носящими «простое» название – полигетероарилены (см. Полимерный словарь и рис. 8.7). Этот выбор был продиктован как логикой синтеза, так и удачным комплексом специфических свойств этих материалов (см. ниже). И вот, в лабораториях, на страницах научных журналов, а затем и на химических заводах появились полимеры с непривычными названиями: полиимиды, полибензимидазолы, полихиноксалины, а затем даже полиимидазобензфенантролины и полибензоилендибензимидазолы (непроизносимость последнего термина заставила даже химиков подобрать упрощенное название – пирроны) и др.

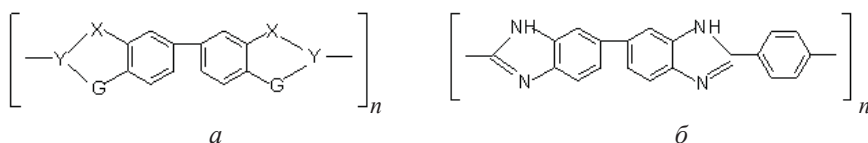


Рис. 8.7. Повторяющиеся звенья: *a* – полигетероарилена; *б* – одного из представителей этого класса полимеров – полностью ароматического полулестничного полибензимидазола (где X, Y и G – гетероатомы или группы, содержащие гетероатомы)

Сразу скажем, что большинство полигетероариленов относятся не к лестничным или паркетным, а к полулестничным структурам (рис. 8.6, структура 2 и рис. 8.7), которые, как легко догадаться, заведомо не обещают ни максимального «эффекта клетки», ни максимальной термостойкости. Тем не менее, наибольшее распространение получила именно «полулестница». Вы спросите, чем объясняется такая несправедливость? Оказывается, что при попытке синтезировать полимеры с полностью лестничной (а тем более паркетной) структурой 100 % циклизации добиться все равно не удастся. Почему? Вот что мы наблюдаем при термической циклизации линейного, промежуточного к «лестнице», полимера. Сначала процесс идет быстро и достигает 60–70 % или даже более высокой степени замыкания циклов. Но затем скорость процесса вдруг резко уменьшается, а потом быстро падает до нуля, не дотянув до полной циклизации нескольких процентов. Эти недостающие проценты все и портят, поскольку именно на незациклизованных участках цепи происходит впоследствии распад, инициированный термическим, гидролитическим или механическим воздействиями.

И все же непонятно, почему процесс циклизации полимера останавливается, ведь на модельных низкомолекулярных объектах ничего подобного не происходит. Опять «полимерная специфика»? Именно так, только на этот раз специфика работает против нас. Все дело в стерических факторах, цепном строении и жесткости макромолекул. Представим реакцию циклизации как процесс превращения гибкой цепи с незациклизованными звеньями в жесткоцепную систему циклов. Не забывайте, что макромолекула имеет вид свернутого клубка,

постоянно меняющего свою форму вследствие теплового движения¹⁹. В процессе этого движения цепь все время изгибается, причем изгиб, пришедшийся на конкретный ее участок, может как сблизить, так и отдалить реагирующие группы друг от друга. Реагируют же, прежде всего, те группы, которые в данный момент имеют пространственное расположение (конформацию цепи), наиболее благоприятное для образования цикла (имеется в виду геометрическая близость реагирующих атомов или групп). Когда такие «удобные» группы исчерпаются, дальнейший процесс можно стимулировать подъемом температуры: это придаст подвижность еще какому-то количеству участков цепи, в которых активные группы имеют менее благоприятное расположение. Только надо иметь в виду, что изменить положение этих групп стало уже труднее: ведь жесткость цепи выросла! Аналогичный, но все более ослабленный эффект будет достигнут на последующих, еще более высокотемпературных, ступенях циклизации полимера, и, наконец, мы достигнем положения, когда жесткость цепи очень велика, а все способные встретиться в пространстве реагирующие группы уже исчерпаны. Дальнейшее замыкание циклов становится стерически невозможным, группы, оставшиеся к данному моменту незаиклизованными, оказываются «запертыми в клетке» соседних жестких звеньев, а реакция остановится в положении, довольно далеком от 100 % конверсии.

Описанные явления проиллюстрированы на рис. 8.8 (см. также Приложение к главе 8, Технический экскурс № 6).

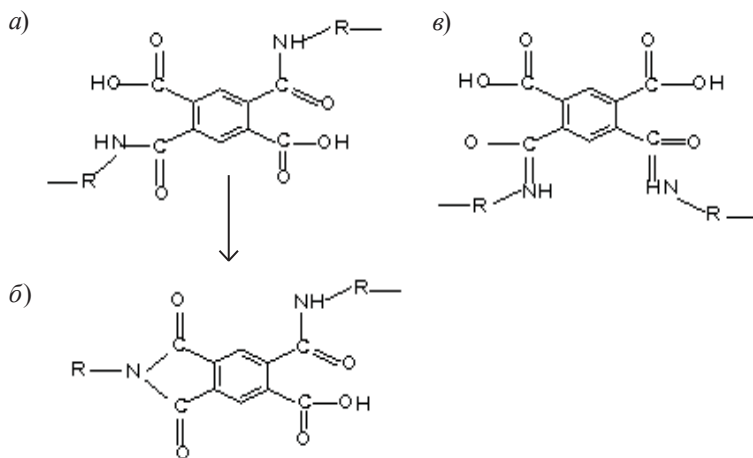


Рис. 8.8. Некоторые из возможных конформаций повторяющегося звена полиамидо-кислоты – форполимера при синтезе полиимидов: а – демонстрируются два варианта взаимного расположения реагирующих амидной и карбоксильной групп: слева – наиболее благоприятная для замыкания гетероцикла (нуклеофильный атом азота находится вблизи карбонильной группы), справа – наименее благоприятная, б – в структуре присутствует замкнувшийся имидный цикл (слева); в – структура является промежуточной к образованию изомерных, т. н. «изоимидных» циклов

¹⁹ Такое поведение макромолекул более характерно для растворов и расплавов полимеров, а в твердофазном состоянии их подвижность ограничена.

Вот по этой причине и был сделан выбор в пользу полулестничных полимеров: в силу большей гибкости цепи их можно заиклизовать²⁰ до более глубокой, по сравнению с лестничными структурами, степени, поэтому они демонстрируют очень неплохой комплекс термических, механических и других свойств.

8.2. Зачем нужно растворять термостойкие полимеры

Термостойкие полимеры, за редким исключением, перерабатывают из растворов, т. е. для того, чтобы изготовить покрытие, пленку или волокно, необходимо сначала полимер растворить, а затем, после формования, удалить из изделия растворитель. Здесь необходимо дать уточнение: хотя большинство полигетероариленов перерабатываются только из растворов, есть существенная технологическая разница между полимерами, растворимыми в заиклизованной форме, и полимерами, растворимыми только в промежуточной, незаиклизованной форме (см. рис. 8.9). Причина использования именно такой технологии вполне очевидна: на то они и термостойкие полимеры, чтобы не плавиться при высоких температурах, а если нагреть их еще сильнее, то эти полимеры просто разрушаются. Использование для переработки полимеров их растворов – мера вынужденная и имеющая ряд существенных недостатков.

1. С помощью «растворной» технологии можно изготовить только тонкослойные изделия, те самые пленки, покрытия и волокна. Это ограничение связано со следующими обстоятельствами. В исходном растворе содержится обычно не более 20–25 % полимера, остальное – растворитель. По мере удаления жидкой фазы, что обычно происходит при повышенной температуре, на поверхности раствора сначала образуется т. н. «воздушный» слой – это слой раствора с повышенной концентрацией полимера. Очевидно, что эта часть раствора обладает более высокой вязкостью, и в силу этого обстоятельства концентрация полимера не может самопроизвольно выровняться по всему объему. Далее степень гетерогенности формирующейся пленки нарастает²¹, и в определенный момент «воздушный» слой становится недостаточно проницаемым для паров растворителя. Понятно, что рано или поздно пары или образуют в пленке многочисленные пузыри, или просто прорывают наружный слой с образованием раковин, или образуют множественные микроотверстия

²⁰ При термической твердофазной полициклизации достичь 100 % замыкания циклов все равно не удастся, но можно добиться глубоких степеней циклизации полимеров, обладающих растворимостью в циклизованной форме (см. 8.2).

²¹ Образование в пленке труднопроницаемого для паров растворителя слоя в случае полигетероариленов усугубляется быстрой потерей способности раствора к пластической деформации: ведь идет полициклизация, сопровождающаяся ростом жесткости цепи (см. 8.1 и 10.2).

(поры), по которым и происходит дальнейшее удаление растворителя²². Процесс испарения продолжается вплоть до окончания сушки, и в уже сформированном, механически прочном покрытии (пленке, волокне) содержится еще значительное количество растворителя, прочно удерживаемого полимером²³. Последнее явление совершенно естественно, т. к. является прямым следствием самой способности полимера к растворению, т. е. наличия выраженного сродства к растворителю. Из вышесказанного совершенно очевидно, что толстостенные, массивные и монолитные полимерные изделия получить таким способом невозможно.

2. Формование полимеров из растворов связано с выделением в атмосферу большого количества растворителя (до 75–90 % от массы раствора). Это неэкологично и энергозатратно.

3. Неэкологичность растворной технологии формования термостойких растворимых полигетероариленов усугубляется тем, что технология их получения включает высаживание в воду или другой «нерастворитель», а затем многократную отмывку гранул полимера. После этого полимер сушат, снова растворяют и только из этого раствора изготавливают изделие. Количество вредных выбросов таким образом удваивается²⁴.

4. Даже тонкостенные изделия (покрытия и пленки), полученные по растворной технологии, содержат большое количество дефектов, в том числе сквозных. При хранении и эксплуатации таких изделий неизбежна адсорбция в этих дефектах воды и различных, в том числе ионогенных²⁵, веществ из окружающей среды. Этот процесс может привести к снижению качества электрической изоляции.

5. Существует ряд проблем, связанных со стабильностью растворов полигетероариленов. Незациклизованные форполимеры нестабильны термодинамически и гидролитически, поэтому их растворы могут храниться только ограниченное время и при охлаждении. Даже если мы имеем дело с растворимыми полигетероариленами (а это скорее исключение), то их растворы очень склонны к студнеобразованию и/или образованию микрогеликов, отрицательно влияющих на диэлектрические и другие свойства покрытий.

6. Остаточный растворитель, содержащийся в покрытии (пленке, волокне), изготовленном из термостойкого полимера (см. п. 1), часто сам гигроскопичен, что ускоряет негативные явления, описанные в п. 4.

²² Проникновение растворителя через воздушный слой формирующейся пленки может происходить и диффузионным путем, но это требует очень большого времени.

²³ Это свойство – способность субстрата прочно удерживать растворитель, иногда называют ретенционной способностью (от лат. retention – удержание). Термин пришел из биологии, где он имеет значение, близкое к атавизму организма.

²⁴ Разработанный авторами вариант улучшения технологических и экологических параметров подобных процессов описан далее (см. 10.2).

²⁵ Ионогенные вещества – вещества, образующие (генерирующие) в определенных условиях заряженные частицы. Типичные ионогенные вещества – электролиты, способные к диссоциации на ионы в присутствии воды или других полярных растворителей. Присутствие ионогенных веществ может снизить качество электроизоляции.

Несмотря на перечисленные недостатки растворной технологии, термостойкие полимеры перерабатывали и перерабатывают через раствор, потому что другой возможности просто нет²⁶ (см. Приложение к главе 8, Технический экскурс № 7).

8.3. Как сделать термостойкие полимеры растворимыми

Осознав плюсы, минусы и особенности «растворной» технологии формирования термостойких полимеров, нельзя забывать, что для ее осуществления высокомолекулярные вещества должны быть, как минимум, растворимыми, а вот это как раз не гарантировано. Напротив, химическая структура этих веществ (см. 8.1) говорит о жесткоцепном характере и мощном межмолекулярном взаимодействии, что самым непосредственным образом ведет к нерастворимости полимеров. Действительно, большинство полигетероариленов удастся перевести в раствор только с помощью концентрированных серной или азотной кислот, но это сопровождается быстрой деструкцией макромокул. Однако не слишком-то щедрая природа в этом случае сделала химикам неожиданный подарок. Дело в том, что синтез полигетероариленов технологически протекает в две стадии²⁷: а) собственно поликонденсация мономеров и б) замыкание циклов в цепи полученного промежуточного полимера, т. н. форполимера (рис. 8.9). Такая структура имеет гораздо более гибкую цепь, к тому же активные функциональные группы гораздо сильнее взаимодействуют с молекулами растворителя, чем это имеет место в циклической форме полимера. По этим причинам форполимеры хорошо растворимы, а после формования их можно превратить в целевой термостойкий и прочный полигетероарил.

²⁶ Варианты безрастворной переработки термостойких и неразмывающихся полимеров все же существуют. Это, прежде всего, олигомерная технология (см. 3.2). Олигомеры, содержащие ароматические и/или гетероциклы и имеющие концевые группы с кратными связями, можно расплавить и сформовать в массивную деталь. Затем, при более высокой температуре, эту композицию полимеризуют по концевым группам, причем процесс протекает без выделения летучих. Отверждение необходимо осуществлять при высоком давлении (100–300 атм), т. к. при температуре отверждения (более 300 °С) даже следы адсорбированной влаги и воздуха образуют крупные дефекты в объеме полимера. Наиболее известный пример таких полимеров – полибисмалеимиды, получаемые из олигомеров с концевыми малеимидными группами. Немаловажно, что цена таких пресс-порошков удивительно мала, а именно сравнима с ценой фенолформальдегидных смол.

²⁷ Двухстадийную схему синтеза полигетероариленов на примере полибензимидазола разработал в конце 1950-х гг. американский химик-полимерщик К.Ш. Марвел (Carl Shipp Marvel, 1894–1988).



Рис. 8.9. Схематическое изображение форполимера I и его превращение через замыкание циклов в полигетероарилен II

Именно эта схема и позволила создать двухстадийную технологию производства одного из наиболее ценных в техническом отношении термостойких полимеров – полиимида на основе диаминодифенилового эфира и диангидрида пиромеллитовой кислоты. Впервые на рынке этот полимер в форме пленки «Kapton»²⁸ был представлен фирмой E.I. du Pont de Nemours & Company еще в 60-х гг. прошлого века.

Как известно, «нет бриллианта без изъяна». Тем более, не лишена недостатков описанная двухстадийная схема изготовления изделий из термостойких нерастворимых полигетероариленов. Назовем (отчасти повторим) основные из этих недостатков.

Во-первых, форполимеры нестабильны и требуют специальных условий хранения (обычно это охлаждение до 0–4 °С).

Во-вторых, процесс циклизации (вторая стадия) довольно капризен по отношению к условиям и часто сопровождается падением молекулярной массы и, соответственно, свойств конечного полимера.

В-третьих, процесс циклизации (вторая стадия) трудно довести до 100 % конверсии, что негативно отражается на свойствах полимера.

В-четвертых, по мере протекания циклизации полимер обычно теряет растворимость и размягчаемость, что приводит к фиксации в объеме изделия пузырьков и других дефектов, образованных парами растворителя. Нарушение сплошности изделий негативно отражается на их свойствах, например механических и диэлектрических (см. 10.2).

Поэтому уже очень давно появилась и вынашивалась идея синтеза полигетероариленов, растворимых в конечной, циклизованной, форме. Как же можно сделать растворимыми эти жесткоцепные полимеры? Очевидно, что этого можно достичь только ослаблением межмолекулярных связей.

Как же так, вправе воскликнуть читатель, ведь вы утверждали, что сильное межмолекулярное взаимодействие необходимо для того, чтобы полимер приобрел хорошие физико-механические свойства? Это действительно так, но природа (и жизнь) устроены так, что почти всегда, чтобы добиться необходимого результата, приходится чем-то жертвовать. К счастью, существует множество применений, в которых умеренные прочность и эластичность полимера либо совсем не важны, либо с лихвой компенсируются технологическими преимуществами или какими-то особыми специфическими свойствами полимера данной химической структуры. Так что применение растворимым полигетероариленам найдется.

²⁸ Советские пленки-аналоги назывались ПМ-1 и ПМ-1Э.

Теоретически и в результате эксперимента ученые пришли к пониманию факторов, повышающих растворимость полимеров. Первый подход – повышение гибкости основной цепи макромолекулы полимера. Это, пожалуй, наиболее очевидный и легкорезализуемый подход, но он же обычно дает наименьший эффект. Почему гибкоцепной полимер лучше растворяется? Да по определению! Если цепь гибкая, значит (в частности) в ней нет или мало фрагментов, склонных к образованию прочных межмолекулярных связей. Отсюда следует, что для придания полимеру растворимости надо избегать присутствия в макромолекуле подобных групп или связей. Имеются в виду водородные и вообще высокополярные связи, группы с сильным электроноакцепторным или, наоборот, электронодонорным эффектом, жесткие, особенно конденсированные, углеродные и гетероциклы и т. п. А желательными становятся «молекулярные шарниры», неполярные группы и линейные структуры²⁹.

Второй подход – это любой прием, «разрыхляющий» существующие межмолекулярные связи за счет увеличения расстояния между макромолекулами. Особенно это важно в случае присутствия в составе макромолекул сильно взаимодействующих групп. Чаще всего это реализуется введением в структуру полимера объемистых, но неполярных боковых групп: бензольной, нафталиновой, трифторизопропиленовой, антраценовой, карбазольной и т. п.³⁰

Третий подход – введение в структуру полимера связей и групп, имеющих высокое сродство к растворителю. В случае применения типичных для нашего случая апротонных амидных растворителей (N,N'-диметилформамида, N-метилпирролидона и др.) полезным будет присутствие в полимерной цепи карбонильных, карбоксильных, amino- и амидных групп и т. п.³¹

Еще один подход к увеличению растворимости полимеров – это введение в макромолекулу групп, искривляющих цепь. Этот подход, пожалуй, самый эффективный в отношении ослабления межмолекулярных связей, но применяется он довольно редко. Причина заключается даже не в трудности синтеза, а в слишком сильном ухудшении механических свойств полимера. Впрочем, в 10.2 описано интересное исключение из этого правила, когда удалось «искривить» полимерные цепи только временно.

На этом мы заканчиваем рассказ о термостойких полимерах, но некоторые дополнительные материалы по этой тематике представлены в гл. 10.

²⁹ Внимательный читатель, конечно, заметил, что способ повышения растворимости полимеров за счет увеличения гибкости его макромолекул противоречит некоторым из условий термостойкости. Меньше циклов, меньше межмолекулярное взаимодействие, меньше жесткость цепи – все это означает уменьшение «эффекта клетки», облегчение разрыва цепи и, в результате, снижение термостойкости. Поэтому таким подходом следует пользоваться с осторожностью.

³⁰ Этот способ повышения растворимости полимеров находится в противоречии с 1-м способом. Действительно, объемистые заместители не только ослабляют межмолекулярное взаимодействие, но и понижают гибкость цепи, следовательно, снижают растворимость. В преодолении подобных противоречий и заключается талант исследователя: вычислить или прочувствовать, угадать, какой фактор важнее в данном случае; помните «чувство вещества» (см. Приложение к главе 4, *Технико-исторический экскурс № 17*, п. 8).

³¹ Совместное применение 2-го и 3-го способов повышения растворимости полимеров привело к созданию «кардовых» полимеров (см. Приложение к главе 8, *Технический экскурс № 5*).

ПРИЛОЖЕНИЕ К ГЛАВЕ 8

Технический экскурс № 1

1. Любой полимер – вещество в принципе неустойчивое термодинамически уже потому, что при его образовании существенно уменьшается энтропия. Мономерные звенья удерживаются вместе за счет энергетического фактора (образование высокомолекулярного вещества – это экзотермический процесс), но макромолекула всегда имеет некоторую тенденцию к распаду, которая и реализуется при соответствующих условиях, например при подъеме температуры или просто при длительном хранении.

2. Еще одним фактором, снижающим стабильность высокомолекулярного вещества, является электромагнитное излучение. Видимый свет (длина волны 400–800 нм) полимерам не опасен. Коротковолновое излучение примерно до 200 нм поглощается молекулами газов, содержащихся в атмосфере, но в условиях космоса эта часть спектра будет наиболее разрушительной. Интервал длин волн 200–280 нм интенсивно поглощается озоном и некоторыми примесями в воздухе (может быть опасным в районе т. н. «озоновых дыр»). Таким образом, в реальных условиях эксплуатации деструкцию полимеров вызывают волны ближней УФ-области, а именно волны в диапазоне примерно 280–380 нм. Для борьбы с этим явлением служат добавки в полимерный материал светостабилизаторов, простейшим и далеко не худшим из которых является обычная печная сажа.

3. Строго говоря, первыми тепло- и термостойкими высокомолекулярными веществами были фенопласты и черный орлон (см. 7.4), только, подобно первым синтетическим полимерам (см. 4.4.1), это были «стихийные», случайные находки. Фенопласты появились еще в начале прошлого века (см. 4.4.2), а черный орлон – в 1950 г. (английский химик Хоутц). Присутствие большого количества бензольных циклов, трехмерная структура с большой плотностью «сшивки», мощный «эффект клетки» обуславливают стабильность фенопластов вплоть до 250 °С в течение нескольких суток.

4. Высокую термостойкость продукта частичного пиролиза, окисления и циклизации полиакрилонитрила (черного орлона), часто иллюстрируют способностью этого вещества выдерживать в течение нескольких секунд действие расплавленной стали или даже кратковременное воздействие температуры 9900 °С. При температуре 400 °С этот материал может эксплуатироваться в течение 10 тысяч часов. Термостойкость черного орлона была объяснена на базе теории

термостойкости полимеров гораздо позже его открытия и оказалась связана с весьма своеобразной реакцией внутримолекулярной циклизации, сопровождающейся образованием «лестничной» структуры (см. 7.5 и 8.1). В настоящее время черный орлон применяется для изготовления углеродного волокна.

5. С необходимостью повышения огнестойкости полимерных материалов (прежде всего, древесины и тканей) люди столкнулись гораздо раньше, чем с необходимостью повышения их термостойкости. Еще в древности огнезащита военных судов и штурмовых башен для осады городов достигалась пропиткой дерева растворами и суспензиями неорганических веществ (глина, бура, хлориды, сульфаты металлов и аммония), позднее была осознана необходимость создания более изощренных подходов к борьбе с огнем. В настоящее время для этих целей применяются добавки в полимерный материал т. н. антипиренов и ловушек радикалов (см. Полимерный словарь).

6. Необходимо различать устойчивость полимера к термической и к термоокислительной деструкции. Присутствие кислорода (воздуха) кардинально изменяет механизм и течение процесса разрушения полимера в сторону увеличения его скорости и снижения температуры, необходимой для инициирования. Сущность механизма термоокислительной деструкции заключается, прежде всего, во взаимодействии молекул кислорода со связями С–Н в обрамлении основной цепи полимера (это касается в основном алифатических связей, ароматика более устойчива). При этом образуются гидроперекисные группы –С–О–О–Н, легко распадающиеся на радикалы –С–О* и *О–Н. Инициированный этими радикалами цепной процесс вызывает деструкцию полимера:



7. Интересно, что даже такой, казалось бы, негативный процесс, как термоокислительная деструкция, может приносить пользу. Например, при пластикации каучука, имеющей целью снизить и усреднить молекулярную массу полимера, процесс упрощается и ускоряется за счет добавления в смесь специальных веществ (промоторов окисления), способных присоединяться к осколкам макромолекул, образовавшихся в результате механодеструкции. Эти аддукты (см. Полимерный словарь) легко окисляются и подвергаются дальнейшей деструкции, генерируя свободные радикалы, вызывающие, в свою очередь, уменьшение длины все новых и новых макромолекул.

8. А теперь об одном казусе, связанном с термостойким полимером. Было это в 70-х гг. XX в. в одном из химических НИИ в г. Тула. В этой организации был разработан мономер сложного химического строения. На основе этого вещества был синтезирован термостойкий полиамид, а из него в специализированной организации изготовили волокно, получившее название «Туллен». Из нитей «Туллена» умелые сотрудницы тульского института связали довольно привлекательный на вид галстук. Работа была выполнена для экстравагантного директора организации, который счел уместным выступить в этом галстуке на коллегии министерства химической промышленности СССР с публичной демонстрацией несгораемости нового материала. Демонстрация была выполнена с помощью зажигалки, имела немалые успех и резонанс.

Технико-исторический экскурс № 2

1. Правильное химическое название наиболее распространенного типа кремнийорганических полимеров – полиорганосилоксаны, но за рубежом утвердился не вполне корректный термин – силиконы³². Разработка этого класса элементоорганических полимеров связана с именем академика Кузьмы Андриановича Андрианова (1904–1978). Этот ученый установил, что гидролиз диорганодихлорсиланов в определенных условиях может привести к образованию циклических три- и тетрамеров, а эти вещества можно заполимеризовать. Синтез первых полисилоксанов был выполнен К.А. Андриановым в конце 30-х гг. прошлого века.

2. Ввиду особых свойств полисилоксанов, оказавшихся очень нужными для оборонной техники, производство этих полимеров в СССР было создано очень быстро и очень давно – еще в 1945 г.

3. Интересно, что первоначально полисилоксаны (в основном имеется в виду полидиметилсилоксан) сильно разочаровали исследователей, т. к. не показали ожидаемой степени термостойкости: полное разрушение полимера происходило при температурах ниже 200 °С. Исследования показали, что причина этого явления – не ошибка теории, а концевые «силанольные» группы ($\sim\text{Si}-\text{OH}$) макромолекул. За счет гибкости цепи и миграции атома водорода этих групп при нагреве инициируется отщепление от макромолекулы молекул циклического тримера. Это вещество достаточно летучее и быстро удаляется из зоны реакции, что смещает положение равновесия полимер \leftrightarrow тример в сторону деполимеризации. Более того, после отщепления цикла в качестве концевой остается такая же силанольная группа, и распад макромолекулы продолжается. Такая «автодеструкция» напоминает соскальзывание бусин с разорвавшегося шнура. Блокирование концевых силанольных групп с помощью ацетангидрида или триметилхлорсилана сразу привело к резкому росту термической стабильности полимеров этого типа. Кстати, с аналогичной проблемой столкнулись в случае другого гетероцепного полимера – полиоксиметилена (полиформальдегида), и решена она была аналогичным образом (см. также 7.1.7)³³.

³² Курьезно возникновение самого слова – «силиконы». Еще до К.А. Андрианова в области кремнийорганики работал английский ученый Фредерик Киппинг (Frederic Stanley Kipping, 1863–1949), стоявший у истоков развития технологии кремнийорганических полимеров за рубежом. В начале XX в. он пришел к выводу (ошибочному), что при гидролизе органических производных кремния с двумя атомами галогена (диорганодигалоидсиланов) образуются вещества, содержащие группу ($>\text{Si}=\text{O}$), структурно подобную кетогруппе в углеводородах («силикокетоны»). Согласно действующим правилам, название таких веществ заканчивается на «он» (как, например, ацетон), да и сам кремний по-английски звучит аналогично – silicon. Так и возникло химически неправильное, но ставшее общепринятым за рубежом название новых полимеров – силиконы.

³³ В отличие от деструкции полисилоксанов, приводящей в итоге к образованию нелетучего и неопасного SiO_2 , распад полиоксиметилена сопровождается выделением летучего и совсем небезопасного формальдегида. Поэтому разработка способа повышения термостойкости последнего полимера связана с достаточно драматическими событиями. После каждой неудачной попытки литьевого формования (а их было много) все работники цеха покидали помещение буквально бегом и буквально в слезах.

4. Термостойкость полисилоксанов – их важнейшее, но далеко не единственное ценное свойство. Эти полимеры вполне предсказуемо (неполярное обрамление макромолекул) проявили прекрасные водоотталкивающие и антиадгезионные свойства, что сразу открыло такие области их применения, как гидроизоляция, аппретирование (см. Полимерный словарь) тканей и других материалов, смазка для пресс-форм и др.

5. Другое уникальное свойство кремнийорганических полимеров – чрезвычайно слабая зависимость вязкости их растворов и расплавов от температуры. Это очень важно для группы технических материалов, которые иногда называют функциональными жидкостями; имеются в виду смазки, гидравлические жидкости и жидкие теплоносители³⁴. Это редкое и ценное свойство полисилоксанов также вполне предсказуемо. Дело в том, что связь кремний–кислород является очень хорошим «молекулярным шарниром», т. е. вращение соседних частей цепи связано с преодолением относительно низкого энергетического барьера – т. н. энергии активации $E_{\text{акт}}$.

Посмотрим внимательно на известное уравнение Аррениуса: $k = Ae^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}$, где k – константа скорости реакции или другого процесса (а если проще, то просто скорость реакции при стандартных условиях), A – константа, характерная для данной реакции, e – основание натуральных логарифмов ($e = 2,71828$), T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная ($8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$). Очевидно, что изменение температуры будет тем меньше сказываться на величине константы скорости процесса, чем меньше энергия активации – $E_{\text{акт}}$ ³⁵. Таким образом, высокая гибкость цепи полисилоксана и связанные с ней эластичность и вязкость полимера зависят от температуры в гораздо меньшей степени, чем, например, более жесткоцепного полистирола³⁶. Это резко повышает надежность различных устройств и механизмов, что особенно важно для нашей холодной страны.

6. Прямым следствием закономерности, описанной в предыдущем пункте, является то, что многие полисилоксаны находятся в высокоэластичном состоянии в чрезвычайно широком температурном интервале: примерно от минус 60–70 °C до плюс 200 °C.

7. К недостаткам силоксанов можно отнести довольно низкую адгезию и прочность на разрыв. Довольно высока у них и газопроницаемость.

8. Отдельный и очень интересный класс термо- и огнестойких полимеров – полимеры неорганические, прежде всего полиорганосилоксаны (см. гл. 9).

³⁴ Полисилоксановые жидкости используют вместо ядовитой ртути в высоковакуумных насосах и в амортизирующих устройствах. В последнем случае эти вещества даже получили специальное название – «жидкие пружины» (см. 7.10).

³⁵ Описанные закономерности сводятся к широко известному среди химиков правилу: повышение температуры на каждые 10 °C вызывает увеличение скорости большинства химических реакций в 2–4 раза.

³⁶ Как уже отмечалось, энергию активации поворотов в цепи полистирола сильно повышает объемистый фенильный заместитель. Соответственно, зависимость вязкости растворов и расплавов от температуры гораздо резче выражена у полидифенилсилоксана, и по той же причине более высокая энергия активации поворота вокруг связи Si–O, связанная с взаимодействием объемистых фенильных заместителей.

Технический экскурс № 3

1. Сам полифениленоксид оказался полимером очень термостойким, но недостаточно удобным для промышленного производства с синтетической точки зрения и недостаточно легко размягчающимся для переработки. Оказалось, что причина заключается в плотности молекулярной структуры: макромолекулы без обрамления цепи имеют возможность очень близко подойти к друг другу с образованием прочных межмолекулярных связей – поэтому высокой становилась и температура размягчения. Выход был в данном случае найден быстро: надо «разрыхлить» молекулярную структуру с помощью заместителей. Реальное применение нашел менее термостойкий, но зато хорошо перерабатываемый поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (материал «Арилокс», см. рис. 8.5, в). Эти же метильные группы, к сожалению, являлись причиной снижения устойчивости полимера к термоокислительной деструкции. Промышленное производство этого полимера начала еще в 1964 г. фирма General Electric (США).

2. «Арилокс» обладает рядом прекрасных потребительских свойств, к тому же, он недорог, т. к. синтезируется по простой технологии и из дешевого сырья. Основные применения: детали в автомобильной, электротехнической, электронной (высокочастотная изоляция) и полиграфической промышленности, ручки хирургических инструментов.

3. Раньше мы ни разу не упоминали о такой общей для большинства полимеров особенности, как гораздо большее, чем у металлов, значение коэффициента линейного теплового расширения (α), а это создает проблемы при конструировании составных изделий, работающих в широком диапазоне температур. В этом смысле «Арилокс» – исключение, его α имеет очень низкое значение (на 10 % ниже, чем у поликарбоната и гораздо ниже, чем у полиформальдегида и АБС-пластика). По этому показателю полимер близок к металлам: полифениленоксид, наполненный стекловолокном, имеет $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$, а у алюминия $\alpha = 2,7 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$.

4. Характерным и ценным свойством «Арилокса» является низкий коэффициент усадки, т. е. уменьшение размеров деталей при формовании. Эта величина не превышает 0,3–0,4 % (для сравнения: у полиэтилена – до 5 %). Именно поэтому из «Арилокса» можно изготавливать детали с высокой точностью размеров. Если же к этому показателю требования снижены, то применяется смесь этого полимера с полистиролом, которая гораздо дешевле, легче перерабатывается, но, естественно, менее термостойка. Кстати, эта пара представляет собой нечасто встречающийся случай термодинамической совместимости полимеров.

5. Пленки «Арилокса» получают поливом из растворов в хлороформе и используют в электронной промышленности, потому что по диэлектрическим свойствам они не уступают слюде, но могут быть изготовлены в виде очень тонких (от 5–10 мкм) пластин большого размера, к тому же обладают отличной гибкостью. На основе такой пленки выпускается фольгированный диэлектрик марки «Флан», работоспособный до 150 °С. Растворы «Арилокса» используют также в качестве защитных лаков и пропиточных составов.

6. Специфическое применение «Арилокса» – ручки хирургических инструментов. На поверхности этих изделий не развиваются микроорганизмы, к тому же эти инструменты, благодаря термостойкости и низкому коэффициенту расширения полимера, можно стерилизовать в автоклавах при повышенной температуре.

7. На примере полифениленоксида хорошо видно, какие возможности дало даже относительно небольшое повышение термостойкости материала. До синтеза «Арилокса» трудно было предугадать комплекс его свойств, зато после синтеза и изучения полимера не только открылись теоретические перспективы дальнейшего подъема термостойкости, но и появились совершенно неожиданные области применения подобных материалов.

В настоящее время смеси на основе полифениленоксида занимают законное и прочное место среди наиболее распространенных (назовем их условно «большой шестеркой») конструкционных пластиков: полиамиды, поликарбонаты, полибутилентерефталаты, полиацетали, полисульфоны, полифениленоксид.

Технический экскурс № 4

1. Полисульфоны – термостойкие конструкционные материалы, впервые разработанные американской фирмой Union Carbide.

2. Способ получения и применения поли-п-ксилилена очень оригинален. Мономер полимеризуется в камере при низком давлении непосредственно из газовой фазы и одновременно ложится в виде пленки на изделие, расположенное там же. В качестве изделия обычно фигурируют печатные микросхемы, которые нуждаются во влагозащите. Поли-п-ксилилен впервые разработала американская фирма Union Carbide.

Технический экскурс № 5

1. «Молекулярное планирование» термостойких полимеров – дело очень непростое. Проблема не только в том, что формула, нарисованная теоретиком на бумаге, означает годы напряженного труда коллектива химиков-синтетиков и технологов. Свойства этих систем очень трудно прогнозировать. Действительно, необходимо учесть все известные факторы и угадать, нащупать, «проинтуичить» их синэргическое (см. Полимерный словарь) действие и действие еще неизвестных факторов, заключающееся в способности изменить термостойкость, перерабатываемость, технологичность, экономику полимера и др. (помните неудачу с поли-п-фениленом?) Оказалось, например, что введение объемистых (и термостойких) заместителей иногда неожиданно приводит к снижению термостойкости полимера. Сначала это казалось необъяснимым, но постепенно пришло более глубокое понимание природы термостойкости. Выяснилось, что «эффект клетки» сильнее в незамещенных цепях, а в присутствии объемистых замести-

телей он ослаблен, что и вызывает некоторое ускорение термического распада полимеров.

2. Учитывая эти и другие обстоятельства, ученые стали создавать полимеры-гибриды: полимеры, содержащие несколько заместителей различных размеров и природы; сополимеры, состоящие из чередующихся жестко- и гибкоцепных фрагментов, гетероциклы и шарниры во всевозможных сочетаниях и т. п. Вряд ли возможно математически точно описать влияние всех этих элементов структуры на свойства полимера, здесь больше выручает опыт, интуиция, удача. Иногда попытка была удачной, чаще нет, но в ряде таких гибридов удалось довольно успешно сочетать все те же ключевые параметры: технологичность синтеза, термостойкость, высокие физико-механические и др. свойства, перерабатываемость, экономика.

3. Влияние заместителей к основной цепи полимера не ограничивается фактором их объема, существуют очень оригинальные варианты, «изюминка» которых заключалась в особом геометрическом строении заместителей и самой цепи. Имеются в виду т. н. спиро- и кардовые полимеры. Спирополимеры (от лат. *spira* – извилина) представляют собой циклоцепные высокомолекулярные соединения, в которых циклы соединены через четвертичный атом углерода, одновременно входящий в состав обоих соседних циклов (рис. 8.10, структура I). Это необычные соединения: соседние циклы в них взаимоперпендикулярны, что влияет на свойства полимера, являясь, в частности, причиной высокой термостойкости и в то же время растворимости в некоторых органических растворителях.

В кардовых полимерах (от лат. *cardo* – петля) в повторяющемся звене тоже присутствует четвертичный атом углерода, но здесь он двумя своими связями входит в цепь макромолекулы, а другими двумя связями входит в боковую циклическую структуру (рис. 8.10, структура II).

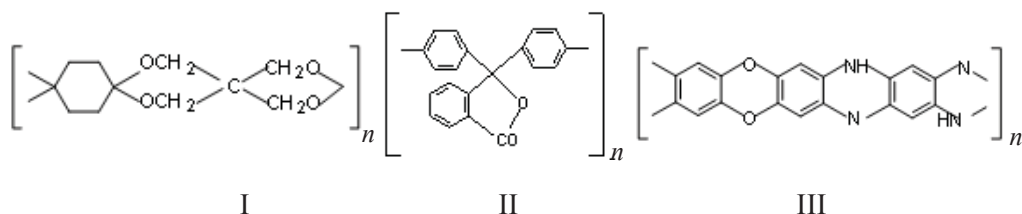


Рис. 8.10. Повторяющиеся звенья представителей спиро- (структура I), кардовых (структура II) и лестничных (структура III) полимеров

4. Ограниченный масштаб применения кардовых и спирополимеров, синтез которых был значительным успехом теории и технологии термостойких полимеров, связан с не очень высоким уровнем их механических и адгезионных свойств. Это, собственно, «беда» всех полимеров с ослабленным межцепным взаимодействием. Компромисс между термостойкостью, эксплуатационными свойствами и перерабатываемостью полимера можно и должно искать в промежуточных, «сбалансированных» структурах. Имеются в виду полностью или частично ароматические, достаточно жесткоцепные полимеры, обладающие, тем не менее, некоторой способностью к размягчению (и/или к растворению). Достигаться это

может за счет сочетания действия некоторых заместителей и/или за счет наличия групп, способных к взаимодействию с молекулами растворителя, и/или за счет искривления цепи (см. 8.2). Интересными в этом смысле полимерами являются полиимиды на основе 4,4'-диаминотрифениламина (см. 10.2–10.3).

5. В разработке таких технологически сложных проектов, как новый термостойкий полимер, чисто химические трудности не являются главными. Основной проблемой является кооперация специалистов принципиально различных областей: наука, технология производства, конкретное применение, экономика, бизнес. Не может (за редчайшими исключениями) ученый «понять и простить» специалиста по коммерции, действующего и мыслящего в совершенно других координатах приоритетов, методов и моральных норм. Всегда найдутся нестыковки и в паре исследователь–технолог, технолог–экономист. Поэтому центральной, объединяющей фигурой проекта должен стать человек, обладающий специфическим талантом организатора (не хочется называть его просто менеджером). Если этой объединяющей и примиряющей фигуры нет, то взаимонепонимание быстро достигает предела прочности данного коллектива.

Технический экскурс № 6

1. Проблема неполной циклизации полимеров целиком связана с подвижностью среды, в которой происходит реакция. Для полигетероариленов (не всегда, но в большинстве случаев) это твердофазная реакция, осложненная конформационными ограничениями (см. 8.1). Для низкомолекулярных веществ в растворе или в расплаве ситуация стерической недоступности части активных групп невозможна: если взаимное положение реакционноспособных групп неблагоприятно для циклизации в данный момент, то, вследствие теплового движения, она станет благоприятной в ближайшее время. В полимерах этому препятствуют соседние звенья цепи, надмолекулярные образования и высокая вязкость системы.

2. Чтобы хотя бы кратковременно повысить подвижность макромолекул и создать условия для замыкания максимального количества циклов в полигетероариленах, иногда используют метод «теплового удара». Метод заключается в кратковременном (15–25 с) нагреве образца недоциклизованного полимера до гораздо более высокой температуры (до 400 или даже до 500 °C), чем та, при которой обычно протекает завершающий этап термической имидизации (300–350 °C). За это короткое время деструкция не успевает развиваться до опасной степени, зато удается придать звеньям подвижность и повысить степень циклизации.

3. Большой интерес с научной и с практической точек зрения представляют немногие полигетероарилены, способные растворяться в органических растворителях (см. 8.2–8.3, 10.2–10.3). Циклизация таких полимеров может проводиться непосредственно в растворе как термическим, так и химическим методом (циклизирующая смесь содержит водоотнимающий агент и катализатор нуклеофильной природы). В этом случае подвижность всех участков цепи сохраняется вплоть до конца циклизации, глубина которой близка к 100 %.

Технический экскурс № 7

1. Строго говоря, удаления растворителя из раствора полимера можно добиться не только испарением растворителя, но и его экстракцией. Яркий пример такой технологии – изготовление полупроницаемых мембран Лойба-Сурираяна, нашедших широкое применение для разделения на молекулярном уровне жидких и газообразных смесей. Делают это так: раствор вторичной ацетилцеллюлозы³⁷ в смешанном водорастворимом растворителе с добавкой неорганической соли отливают на стеклянную пластинку, немного подсушивают и погружают в горизонтальном положении в воду (этот ключевой момент технологии называется иммерсией (от англ. immersion – погружение). Полимерный слой постепенно, по мере удаления растворителя, отверждается и, проходя через ряд промежуточных состояний, превращается в довольно сложную, т. н. композиционную конструкцию. Наружный, более плотный слой, сформировавшийся во время предварительной подсушки раствора, и является, собственно, молекулярным фильтром, а нижележащие слои, пронизанные множеством канальцев, играют роль транспортной сети, а также эластичной подложки всей мембраны.

2. Приведем еще один оригинальный пример экстракционного удаления растворителя из раствора полимера. Случай этот касается синтеза растворимого термостойкого полимера при высокой температуре в растворителе, жидком в условиях реакции, но твердом в обычных условиях. При этом полимер растворим только в расплаве растворителя и термодинамически несовместим с ним при комнатной температуре. После поликонденсации и затвердевания такой реакционной смеси получим твердую микрогетерогенную смесь полимера и растворителя. Из горячего реакционного раствора можно даже отлить пленку или сформовать волокно. Дальнейшая обработка этой смеси экстрагентом, не растворяющим полимер, приведет к образованию пористой, упругой и даже эластичной структуры. Подобная оригинальная технология изготовления термостойких пенопластов, насколько нам известно, еще не нашла применения.

3. У растворимых термостойких полимеров, в частности у полигетероариленов, которым в данной книге уделяется повышенное внимание, есть необычное свойство – антагонизм растворимости. Такие полимеры растворимы в ограниченном круге растворителей, принадлежащих к различным классам органических и неорганических веществ. Это хлорсодержащие вещества (хлористый метилен, тетрахлорэтан, хлороформ), амидные растворители (N,N'-диметилформамид, N-метилпирролидон), циклические простые эфиры (диоксан и тетрагидрофуран), фенолы (особенно м-крезол), концентрированные минеральные кислоты – HNO₃, H₂SO₄ (с разложением). Удивительно, что эти же полимеры нерастворимы в смесях растворителей, принадлежащих к различным классам, например смеси тетрахлорэтана и N-метилпирролидона. Связано это, по-видимому, с взаимной блокировкой активных центров молекул этих растворителей.

³⁷ Можно (и нужно) применять для изготовления полупроницаемых мембран и другие полимеры, например растворимые полигетероарилены, но вторичная ацетилцеллюлоза оказалась настолько удобным и удачным материалом, что ее до сих пор очень активно применяют в этом качестве.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Данная книга в основном посвящена свойствам и применению полимеров органических или элементоорганических, т. е. высокомолекулярных соединений, основная цепь и боковые группы которых построены либо целиком из атомов углерода, либо включают также атомы кислорода, азота, серы (гораздо реже атомы некоторых других элементов). Такой подход продиктован подавляющим преобладанием этих веществ в современном мире синтетических и искусственных полимерных материалов, но книга была бы неполной, а у читателя не сложилось бы адекватного представления о реальном положении дел в этой области, если бы мы не коснулись также полимеров неорганических.

Неорганическими называются полимеры, у которых основная цепь и боковые группы состоят из атомов, отличных от атомов углерода. В то же время, по ряду причин, к неорганическим иногда относят также полимеры с неорганической цепью и с органическим ее обрамлением. В предыдущих главах много говорилось о ценных свойствах органических высокомолекулярных соединений, но почти не обсуждались их принципиальные недостатки. Это, однако, не означает, что таких недостатков не существует. Органическим полимерам присущи в разной степени: относительно низкие тепло- и термостойкость, жесткая сырьевая привязанность к нефти, уязвимость к действию сильных окислителей и жесткого излучения, растворимость или способность к набуханию в органических растворителях, серьезные проблемы с утилизацией полимерных отходов.

Неорганические полимеры теоретически способны демонстрировать более высокий уровень свойств, чем полимеры органические, но развитию этого направления вплоть до середины 60-х гг. прошлого века мешало всеобщее убеждение в том, что неорганические полимеры слишком хрупки и не поддаются переработке обычными методами. Преодоление этого предубеждения и практическое развитие химии неорганических высокомолекулярных соединений привели к исключительно важным результа-

там¹. Свойства и закономерности связи свойств со структурой этих веществ очень своеобразны, но очевидно, что именно среди них надо искать пути прорыва к новым вершинам полимерной химии, подобно тому, как это произошло в 30–40-х гг. прошлого века при создании кремнийорганических полимеров (см. 4.4.2 и 8.1).

Начнем с того, что «царство минералов» (как когда-то было принято называть неживую природу) с полным основанием можно назвать и «царством полимеров». Очень высокая прочность химических связей, склонность к образованию разветвленных и трехмерных структур, специфические закономерности образования, внешний вид и свойства, непривычные для органических высокомолекулярных соединений, да и просто традиция заставляли исследователей относить эту область скорее к минералогии, чем к полимерной химии. Но в то же время давно известно, что структуру множества кристаллических, да и аморфных минералов можно представить себе как огромные трех-, двухмерные, а иногда даже линейные системы повторяющихся групп атомов, т. е. как типичные полимеры. Более того, в настоящее время мы можем говорить не только о природных «минеральных» полимерах: существуют, интенсивно изучаются и уже нашли практическое применение неорганические полимеры синтетического происхождения.

9.1. Природные неорганические полимеры

Общее количество, масса природных неорганических полимеров на нашей планете несравненно больше, чем количество как природных, так и синтетических органических полимеров, которые когда-либо существовали, существуют в настоящее время и которые еще будут произведены. Ведь основу земной коры образуют базальты, глины, кремнезем, алюмосиликаты и другие минералы, а они состоят из полимерных оксидов кремния и алюминия (в гораздо меньшей степени из соединений некоторых других элементов). Строение этих минералов очень разнообразно, но базируется на простом принципе: базовые структурные единицы, а именно тетраэдры (SiO_4), присоединяются друг к другу с помощью связей типа

¹ Прорыв, произошедший в области неорганических полимеров в конце XX–начале XXI вв., имеет не только теоретическое и практическое, но также и философское значение: нет в науке ничего окончательного и непоколебимого. Есть только теории, которые надо рассматривать не как постулаты, а как отправные точки для дальнейшего развития. Более того, именно в области, казалось бы, незыблемых истин и лежат возможности открытия истин более глубоких, которые могут сегодня казаться совершенно фантастическими. В свою очередь, когда-нибудь и эти достижения станут «незыблемыми», но только в том же смысле, то есть в смысле бесконечного движения к бесконечно ускользающему «абсолютному знанию». Уместно привести здесь слова немецкого философа Г. Гегеля (Georg Wilhelm Friedrich Hegel, 1770–1831): «Истина рождается как ересь и умирает как предассудок».

Э–О–Э (Э – атом элемента, отличного от углерода) через свои геометрические вершины.

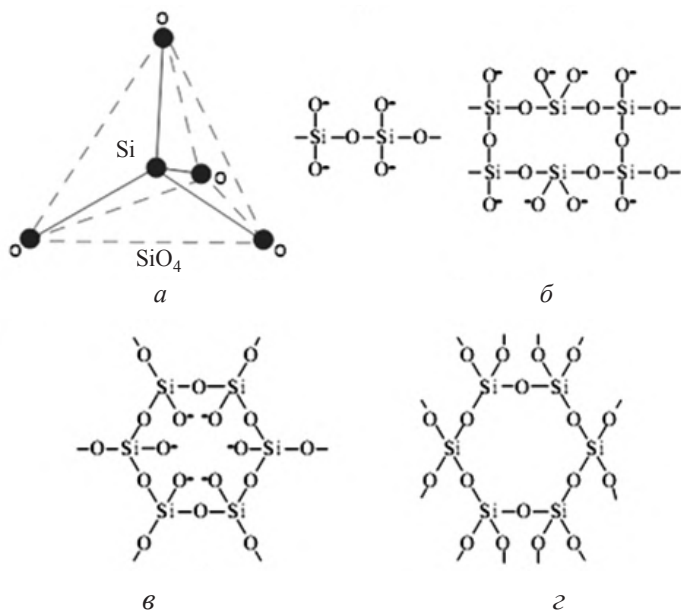


Рис. 9.1. Структуры: тетраэдра SiO_4 (а) и неорганических полимеров на основе оксида кремния – линейного (б), линейного лестничного (амфиболовая цепь, характерная для асбеста) (в); двух- и трехмерная (г, д)

Можно видеть, что многообразие возможного строения таких полимеров практически не имеет пределов. В зависимости от того, сколько вершин задействовано в данном минерале для образования связей, мы получим линейный (задействовано две вершины), слоистый (три вершины и электростатическая связь между слоями) или трехмерный (в связях участвуют четыре вершины) полимер. Возможна даже линейная лестничная структура, как в минералах, составляющих асбест. И все же варианты строения неорганических полимеров этим не исчерпываются. Ведь структура минерала совсем не обязательно регулярна, бывает, что часть связей по каким-то причинам вообще не образовалась. Поэтому возможны как предельно правильные прочные и очень твердые трехмерные кристаллы углерода (алмаз), оксида кремния (горный хрусталь, аметист), оксида алюминия (корунд, рубин, сапфир), так и пористый силикагель (продукт неполной дегидратации кремниевой кислоты²), слоистый графит, обычное силикатное стекло или даже водорастворимое, т. н. «жидкое» стекло (силикат натрия). Последние два вещества образуются при разрушении части ковалентных связей, соединяющих структурные единицы

² Дегидратация кремнезема происходит при нагреве, а в обычных условиях силикагель (от англ. silica gel, т. е. кремнеземный гель) жадно поглощает влагу из воздуха. Мешочки с силикагелем часто кладут в тару для транспортировки и хранения многих товаров, для которых опасна избыточная влажность.

полимера, причем в силикате натрия разрушаются все связи Si–O–Si между тетраэдрами (SiO_4), а в силикатном стекле – только их часть. Для нас важно, что во всех этих случаях нарушается правильная трехмерная структура полимера (см. Приложение к главе 9, Технический экскурс № 1).

9.2. Синтетические неорганические полимеры

Опираясь на уже полученные знания в области свойств полимеров, читатель может предположить, что синтетические неорганические полимеры с регулируемой структурой должны иметь необычные и очень полезные для техники свойства. В частности, заманчива перспектива получения новых термо-, огне- и морозостойких резин, а также керамических материалов со строго регулируемой структурой. Путь к последним логично искать именно через синтетические неорганические полимеры линейного или другого строения, поскольку определенный порядок расположения атомов будущих структур может быть заложен уже в самом строении макромолекулы. Из имеющегося широкого круга неорганических полимеров³ мы остановимся на наиболее известном их классе – полифосфазенах и на т. н. прекерамических⁴ (т. е. предшествующих керамике) неорганических полимерах.

9.2.1. Полифосфазены

История, казалось бы, таких сверхсовременных полимеров, как полифосфазены, началась удивительно давно, на самой заре развития химии синтетических полимеров. В 1897 г. американский химик Х.Н. Стоукс (H. N. Stokes) обнаружил, что при нагревании уже известных тогда циклических трех- и тетрамерных хлорпроизводных фосфазенов $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ и $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$ образуется нерастворимый и гидролитически нестабильный каучукообразный материал, т. н. «неорганический каучук». Этот факт оставался химическим курьезом и не имел никакого практического или теоретического значения очень долго, вплоть до середины 60-х гг. прошлого века, когда американские ученые Х.Р. Олкок (H.R. Allcock) и Р.Л. Кугель (R.L. Kugel) обратили внимание на то, что полифосфазены способны набухать в бензоле. Это означает, что нерастворимость «неорганического каучука» не является присущим ему свойством, а связана с поперечными сшивками макромолекул. Тщательным подбором условий синтеза ученым удалось получить эти полимеры с линейной

³ Перечислим некоторые из классов синтетических неорганических полимеров: полимеры на основе ферроцена, бор-, германий-, фосфор- и алюминийсодержащие полимеры, полисиланы и знакомые нам полисилоксаны.

⁴ В СССР для близких по структуре и технологии применения веществ применялся термин «органосиликатные материалы».

несшитой структурой, которые действительно оказались растворимыми, что, в свою очередь, дало возможность провести ряд исследований и полимераналогичных реакций. Прежде всего, надо было избавиться от нестабильности полифосфазенов по отношению к действию воды. Для этого высокоактивные боковые атомы хлора заменили на более стабильные органические или элементорганические группы. В результате был получен целый ряд стабильных полимеров с неорганической основной цепью и линейной, циклоцепной, раз-

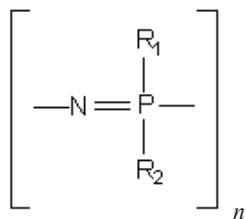


Рис. 9.2. Структура повторяющегося звена линейного полифосфазена; R_1 и R_2 – органические группы

ветвленной, блочной или регулируемой трехмерной структурами. Велико разнообразие исследованных боковых заместителей (R_1 и R_2 на рис. 9.2). Среди них: алкокси арилоксигруппы (OC_nH_{2n+1} , OC_5H_6), олигоэфирные группировки типа $OC_2H_4OC_2H_4OC_2H_5$, боковые углеводородные заместители, содержащие атомы фтора и кремния, и многие другие. Обширные исследования, проведенные в этой области, привели к разработке и внедрению в промышленность целого ряда полимерных материалов на основе полифосфазенов. Упомянем некоторые из этих полимеров и области их применения.

Эластомеры на основе полифосфазенов. Эти полимеры имеют обычно небольшие или, наоборот, длинные и гибкие боковые группы⁵. Температуры стеклования некоторых из этих эластомеров лежат в интервале от минус 10 до минус 100 °С, т. е. это весьма морозостойкие каучуки. Кроме этого ценнейшего свойства, полифосфазеновые эластомеры огнестойки (кислородный индекс – 25), стойки к топливам и маслам, гидрофобны. Основные области применения: аэрокосмическая промышленность и биоинертные материалы.

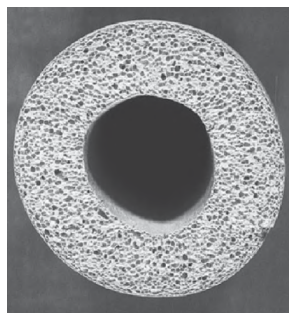


Рис. 9.3. Поперечное сечение трубки из вспененной огнестойкой тепло- и звукоизолирующей резины на основе полиарилоксифосфазена

Существует и другой вид полифосфазеновых эластомеров с относительно массивными, часто ароматическими боковыми группами. Для таких полимеров характерны более высокие температуры стеклования, но в тонких слоях они сохраняют гибкость и при комнатной температуре, поэтому эти материалы находят применение в качестве огнестойких тепло-, звуко- и электроизолирующих вспененных резин (рис. 9.3).

⁵ Подобные длинные и гибкие заместители особенно эффективны для придания эластомеру морозостойкости. Имея возможность принимать различные конформации, эти группы могут двигаться в пределах довольно большого объема пространства, но реально, в данный момент времени, занимают только малую его часть. Это открывает перспективы реализации высокой гибкости макромолекулы, т. к. подвижность боковых групп дает им возможность как бы избегать, уклоняться от столкновения с цепью, а это снижает энергию активации поворотов вокруг связей последней. Вот опять пример «полимерной специфики»! Как вы можете видеть, базовые свойства полимеров универсальны и не зависят от природы высокомолекулярного соединения.

Есть еще один вид полифосфазенов, которые имеют сложные фтор- и кремнийсодержащие боковые группы различного размера. Оказалось, что именно такие полимеры образуют необычайно эффективные полупроницаемые мембраны для разделения газов и жидкостей. Это направление находится в стадии интенсивных исследований.

Пленки и покрытия на основе полифосфазенов. Специфическим ценным свойством пленок и покрытий, полученных из растворов полифосфазенов, является их устойчивость к действию УФ-излучения. Такие покрытия остро востребованы в аэрокосмической области, а также для изготовления солнечных элементов.

Другой характерной чертой ряда полифосфазенов является способность к химическим реакциям боковых групп, происходящих без изменения строения основной цепи полимера. Такая поверхностная обработка является очень простой с технологической точки зрения процедурой, но в то же время способна резко изменить свойства покрытия, например, превратить их из гидрофобных в гидрофильные или наоборот. Можно превратить покрытие с хорошей адгезией наружной поверхности в типичное антиадгезионное покрытие и т. п. Эта особенность полифосфазенов применяется в биотехнологических процессах.

Полифосфазены в биотехнологиях. Применение полимеров в качестве материала для искусственных сосудов, сердечных клапанов, мембран для диализа, внутриглазных линз, хирургических нитей, подложки для регенерации тканей, средств целевой доставки и пролонгированного действия лекарств, кардиостимуляторов достаточно хорошо известно. Полифосфазены с фтор- и кремнийсодержащими боковыми группами применяются или могут применяться во всех этих направлениях, но главное их преимущество заключается в исключительной гибкости, возможности приспособления свойств к любому конкретному применению, что достигается варьированием заместителей к основной цепи или химическими превращениями этих заместителей. Другими ценнейшими особенностями этих полимеров являются способность к распаду внутри организма с образованием нетоксичных низкомолекулярных веществ, а также выраженная гидрофобность⁶.

Другая группа полимерных материалов для биотехнологий требует диаметрально противоположных свойств, а именно, они должны провоцировать биохимическую реакцию организма. Такие свойства имеют гидрофильные, но биоинертные полимеры и/или полимеры с биоактивными группировками. В этом качестве особенно интересны полифосфазены, имеющие в обрамлении основной цепи группы $-\text{NHCH}_3$, $-\text{NHC}_2\text{H}_5$ или группы $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и т. п. Ги-

⁶ Гидрофобность характерна для многих материалов, применяющихся в биотехнологии, например для полиэтилена, углепластиков, полисилоксанов, политетрафторэтилена. Это свойство снижает вероятность того, что организм воспримет материал как инородное тело. Кроме того, на гидрофобной поверхности труднее протекает закрепление и рост колоний микроорганизмов и грибов, а также отложение протеинов, провоцирующих ускоренный рост клеток. Краевой угол полифосфазеновых поверхностей достигает $100-107^\circ$, т. е. эти полимеры обладают гидрофобными свойствами на уровне тефлона.

дрофобным полимерам можно придать гидрофильность радиационной прививкой гидрофильных групп непосредственно на поверхности изделия или ее обработкой серной кислотой. В последнем случае удалось уменьшить краевой угол с 101 до 0°, т. е. до предельно возможного уровня гидрофильности, и такие материалы проявляют гораздо лучшую совместимость с кровью. Еще больший прогресс был достигнут прививкой непосредственно на полифосфазеновую цепь молекул гепарина – антикоагулятора крови. При этом свертываемость последней снизилась в 5 раз.

Еще одна интересная область применения полифосфазенов – это гидрогели. Гидрогелями называют водорастворимые полимеры, подвергнутые редкой сшивке. Такие тела теряют растворимость, но сохраняют высокий уровень сродства к воде, что приводит к очень большим степеням набухания (до 95 % и более воды в системе полимер–растворитель). Гидрогели по структуре очень близки к живым тканям и могут по этой причине найти применение в качестве протезов, мягких гидрофильных подложек кардиостимуляторов и искусственных кровеносных сосудов, субстратов, несущих лекарственные средства⁷.

Приведенное выше описание свойств и областей применения полифосфазенов является очень кратким и ни в коем случае не исчерпывающим. Эти удивительные полимеры быстро проникают во все новые области, каждый раз демонстрируя свое уникальное многообразие. Так, некоторые полимеры этого класса с массивными ароматическими заместителями оказались интересными жидкими кристаллами. С другой стороны, большое суммарное количество π -электронов в обрамлении цепи придает этим материалам высокое значение показателя преломления света. Это свойство открывает возможность применения полифосфазенов в качестве линз, волноводов, а в перспективе и в качестве коннекторов для нелинейных оптических устройств.

9.2.2. *Грекерамические неорганические полимеры*

Керамические материалы, подобные тем, которые были освоены человечеством еще на заре возникновения цивилизации⁸, все шире и шире применяются в технике нашего времени⁹. Причины такого возвращения к истокам очевидны – важнейшие свойства керамики, востребованные современной техникой.

⁷ Более известные широкой публике применения гидрогелей – это структурообразователи почвы и наполнитель, находящийся внутри памперсов. В обоих случаях используется исключительная способность этих материалов поглощать и удерживать большое количество жидкости.

⁸ Керамика (от греч. *keramos* – глина) – неметаллические материалы и изделия, получаемые спеканием глины или порошков неорганических веществ.

⁹ Основные направления применения керамики в современной технике: детали двигателей, способные работать при очень высокой температуре, детали насосов, противостоящие абразивному действию суспензий, режущие элементы при металлообработке (особенно для работы с чугуном и никелем), электроизоляторы, подложки микросхем, сегнето- и ультразвуковая техника, магнитные материалы (ферриты), броня, прозрачные стекла для специальных целей, протезирование суставов и других костных тканей, детали ядерных реакторов и др.

Это высокие тепло- и термостойкость, хорошая диэлектрика, твердость, прочность и др. С точки зрения структуры керамические материалы можно рассматривать как полимерные системы с очень высокой плотностью поперечных связей. Собственно, что нам мешает рассматривать в качестве керамики феноло- и меламиноформальдегидные смолы или, тем более, углеродное волокно? Ничего, просто принято считать, что это органические полимеры и только.

Неорганическую керамику делят на две большие группы: керамика на основе оксидов и неоксидная керамика. К первой группе относятся сравнительно низкоплавкие соединения кремния с кислородом, а ко второй группе – карбиды и нитриды кремния, бора, титана и алюминия, а это наиболее тугоплавкие из известных веществ.

Основная идея использования синтетических неорганических полимеров для изготовления керамики заключается в формовании из растворимого или плавкого полимера волокна, пленки, покрытия или даже объемного изделия с последующим пиролизом. При правильном подборе условий последней операции вся органика (обычно это боковые группы полимера) разрушает, «выгорает», а в результате получается керамическое изделие нужной формы¹⁰. Подобный подход страдает существенными недостатками. Во-первых, «выгорание» органики не может происходить без соответствующей усадки (контракции). Это означает не только неизбежное уменьшение и искажение размеров изделия и/или пористость его внутренней структуры, но может также вызвать образование трещин или даже разрушение объекта. Во-вторых, нагрев заготовки наряду со сшивкой может вызвать плавление или деструкцию полимерного компонента, что также не позволит добиться получения годного изделия.

Что же происходит при термообработке синтетических неорганических полимеров? Казалось бы, ничего необычного, просто происходит сшивка термореактивного полимера. Формально это действительно так, но дело осложняется характером этой сшивки, специфическими механизмами ее реализации. Как уже отмечалось, структурные элементы многих неорганических веществ (прежде всего образующие керамику оксиды кремния и алюминия) существуют в форме тетраэдров или других объемных фигур, имеющих возможность образовывать различное количество связей между себе подобными. Такая особенность приводит к исключительной легкости образования не только линейных и разветвленных, но и трехмерных структур. Механизм этого процесса и структура образовавшегося полимера очень сложны и зависят от малейших колебаний кислотности среды, температуры, концентрации раствора, изменения природы органических боковых групп полимера, природы растворителя и т.д. Поэтому в зависимости от условий могут образовываться продукты реакции с совершенно различными свойствами. Например, в кислой среде при высокой концентрации реагентов и низкой температуре более вероятно образование линейных и разветвленных макромолекул, быстро переходящих в редкосшитые структуры. В разбавленных растворах со щелочной средой и

¹⁰ Интересной разновидностью подобных процессов является т.н. МИМтехнология (см. Приложение к главе 7, Технический экскурс № 4, п. 1).

при более высокой температуре образуются кольцевые или клеткообразные структуры (или их комбинации), превращающиеся затем в объемную густосшитую сетку.

С физико-химической и технологической точек зрения оба процесса представляют собой переход золя (коллоидного раствора или суспензии) в гель, т. е. в студень. Золь может быть сформован, например, в волокна или переведен в форму порошка для последующей переработки. При выпаривании из золя растворителя образуется тонкий слой осадка, пленка, т. н. «ксерогель». Эту пористую форму вещества можно при повышенной температуре перевести в монолитные керамические пленки, применяющиеся в качестве покрытий.

Гель (студень) нерастворим, нетекуч и неплавок, поэтому его уже нельзя сформовать, а при удалении растворителя методом экстракции он образует «аэрогель» – своеобразный пенопласт, тело, имеющее объем и форму, но содержащее очень мало вещества. Если же растворитель из геля выпарить, то это приводит к его контракции до состояния «ксерогеля», при сплавлении которого образуется монолитное стеклообразное покрытие.

Своеобразным и очень важным в практическом отношении керамическим материалом является **углеродное волокно**. Это графитизированный электропроводящий материал, имеющий очень высокие прочность, жесткость и термостойкость. Для того, чтобы дать представление о последнем параметре, отметим, что ткань из этого волокна выдерживает без возгорания обработку пламенем пропановой горелки.

Углеродное волокно является отличным примером керамики, полученной из полимеров (в данном случае даже из органических полимеров). К тому же процесс его получения был открыт очень давно (см. 7.5). Сейчас углеродное волокно изготавливается пиролизом волокна (ткани) из полиакрилонитрила или восстановленной целлюлозы (волокно «Rayon»), который ведут в неокисляющей среде (недостаток кислорода).

Углеродное волокно занимает лидирующее положение по объему потребления среди керамики, полученной из полимеров. В настоящее время незаменимы композиционные углепластиковые материалы, обладающие уникальным сочетанием высоких прочности, жесткости и термостойкости с низкой плотностью. Области применения включают аэро- и космическую технику (как конструкционный материал), биоматериалы (прежде всего протезы, заменяющие кости и суставы), изготовление лопаток турбин мощных компрессоров и т. п.

Карбид кремния (карборунд) – это хорошо известное очень твердое, прочное, тугоплавкое, химически стойкое вещество, обладающее высокой теплопроводностью и полупроводниковыми свойствами. В 1975 г. был разработан способ получения карборунда пиролизом прекерамического полимера и изготовления из последнего коммерческих керамических волокон¹¹. Таким промежуточным полимером является т. н. карбосилан – продукт термообработки смеси линейных и циклических органосиланов (рис. 9.4).

¹¹ Обычный способ синтеза карборунда – спекание кремнезема (SiO_2) с коксом в электропечах при температурах 2000–2500 °C.

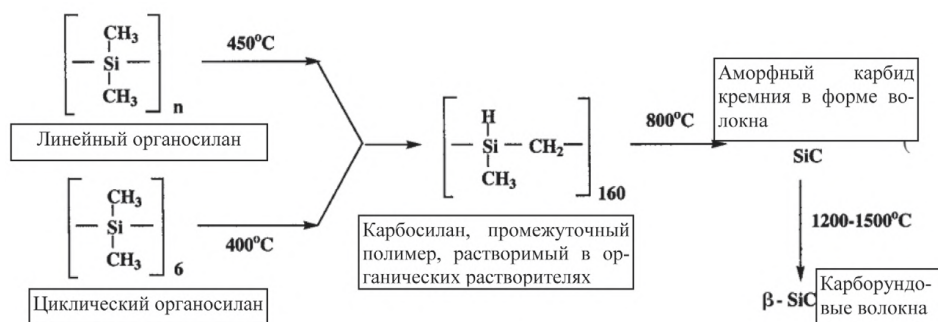


Рис. 9.4. Схема химических реакций, приводящих к образованию «карбосилана», аморфного карбида кремния и (в результате относительно низкотемпературной обработки) карборунда

Карбосилан является линейным растворимым и плавким веществом, из расплава которого можно сформовать волокна всего при 190°C . Пиролиз этого волокна в атмосфере азота при $1200-1500^\circ\text{C}$ «выжигает» часть органики с образованием карборундовых волокон, стабильных на воздухе до 1000°C .

Нитрид кремния (Si_3N_4) – материал менее известный широкой публике, чем карборунд или углеродное волокно. Это вещество имеет твердость 9 (из 10 по шкале Мооса) и очень низкую плотность (всего $3,185 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$), сохраняет прочность при высоких температурах, является диэлектриком, стабильно до 1900°C и очень износостойко. Этот комплекс свойств предопределил применение нитрида кремния в ракетных двигателях и двигателях внутреннего сгорания.

Традиционный метод синтеза нитрида кремния предполагает применение довольно высокой температуры (до $1300-1500^\circ\text{C}$), что и вызвало интерес к поиску альтернативной технологии с применением прекерамических полимеров. Внимание исследователей привлекли в данном случае полисилазаны – полимеры, основная цепь которых состоит из чередующихся атомов кремния и азота, оба из которых могут иметь органические заместители. В 1974 г. в результате очень простой реакции был получен олигомер структуры, приведенной на рис. 9.5, который оказался растворимым и плавким.

Сформованное из этого олигомера волокно было подвергнуто межмолекулярной сшивке действием влаги воздуха, а затем пиролизировано в атмосфере азота с образованием керамического (кремний-углерод-азотсодержащего) волокна.

Отметим, что на сегодняшний день с применением прекерамических полимеров удалось синтезировать в относительно мягких условиях такие вещества, как нитрид бора (BN), карбид бора (B_4C), нитрид алюминия (AlN), нитрид фосфора (P_3N_5) и другие высокотехнологичные керамические материалы. Это научное направление бурно развивается как в направлении синтеза все новых прекерамических неорганических полимеров, так и в направлении совершенствования технологии их превращения в керамические материалы.

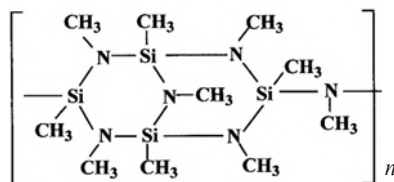


Рис. 9.5. Структура прекерамического олигоорганосилазана

ПРИЛОЖЕНИЕ К ГЛАВЕ 9

Технический экскурс № 1

1. Мы очень часто сталкиваемся с природными неорганическими полимерами, хотя и не привыкли идентифицировать их таким образом. Например, обычное олово способно переходить ниже $17,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ в полимерную аллотропную, т. н. α -форму, имеющую меньшую плотность ($5,85 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$, по сравнению с $7,29 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$ для исходной β -формы). В результате такого перехода оловянный предмет буквально рассыпается в серый порошок. Это неприятнейшее явление люди еще в старину называли «оловянной чумой», потому что (согласно современной терминологии) процесс этот автокаталитический, т.к., начавшись, ускоряется в присутствии кристаллов α -формы олова. «Оловянная чума» издавна создавала множество проблем и конфликтов, а в 1912 г. она стала причиной настоящего несчастья. Во время английской экспедиции к Южному полюсу, проходившей под руководством Р. Скотта, разрушилась оловянная пайка резервуаров с топливом. В результате весь отряд погиб от холода.

2. Разнообразие полимерных форм очень характерно для углерода. Кроме трехмерного алмаза и двухмерного графита в 1960-х гг. в СССР были открыты два линейных полимера: карбин и кумулен (см. рис. 8.1). В 1966 г. была обнаружена в природе еще одна аллотропная модификация углерода – лонсдейлит, иногда называемый гексагональным алмазом. Это вещество получило название от имени английского ученого Кэтлин Лонсдейл. Расчеты показывают, что при отсутствии примесей это вещество может достигнуть твердости, превышающей на 58 % твердость алмаза. В настоящее время этот показатель еще не достигнут, но в любом случае лонсдейлит вряд ли найдет практическое применение из-за очень высоких затрат на его синтез.

3. В 1985 г. были открыты фуллерен и т. н. нанотрубки, а в начале текущего века – графен. Структурную основу новых аллотропных форм углерода составляет двухмерная система конденсированных многогранников, состоящих из атомов углерода. В фуллеренах эта система составляет объемные выпуклые фигуры (наиболее распространены вещества с формулой C_{60} и C_{70}), в нанотрубках углеродная матрица свернута в цилиндры с диаметрами, измеряемыми несколькими нанометрами, графен же имеет плоскую форму, это как бы один слой графита. Эти вещества с очень необычными и еще далеко не до конца изученными свойствами, возможно, станут основой технологий будущего.

4. Интересное «полимерное разнообразие» демонстрирует и элементарный фосфор. Белый фосфор имеет молекулярное строение (P_4), но способен самопроизвольно полимеризоваться в линейные или редко сшитые цепи красного фосфора. Черный фосфор, образующийся при нагреве под давлением красной аллотропной формы этого элемента, является уже слоистой полимерной структурой, напоминающей графит и, подобно последнему проводит электроток.

НЕСКОЛЬКО ПРИМЕРОВ РЕШЕНИЯ НЕСТАНДАРТНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ ЗАДАЧ С ПОМОЩЬЮ ПОЛИМЕРОВ¹

Изобретатель – это не просто человек, у которого есть идеи. У большинства людей есть идеи. Разница между обычным человеком и изобретателем заключается в том, что изобретатель, по какой-то причине, эти идеи реализует.

Клив Синклер, американский изобретатель и предприниматель

Читателям, давшим себе труд прочитать предшествующие главы, возможно, интересно будет узнать, каким же именно образом творческое применение «полимерной специфики» может помочь решать нестандартные практические задачи. Опишем несколько случаев, с которыми в свое время столкнулись авторы.

10.1. Случай первый. Покрытие, к которому ничего не липнет

Один из самых отдаленных регионов нашей страны, Камчатка, знаменит своими вулканами и гейзерами. Эту экзотическую и зрелищную географическую особенность используют не только в туристическом бизнесе, но и в хозяйственной деятельности, а именно для выработки электроэнергии на геотермальных станциях. Для этого применяется даровой перегретый пар, который, поступая из скважин, вращает турбины электрогенераторов. Отработанный пар сбрасывается в атмосферу, потому что больше его сбрасывать некуда. Но в этой части технологии, к сожалению, кроется экологическая проблема.

¹ Глава содержит материалы повышенной сложности.

Дело в том, что под землей, при высоких температуре и давлении, оксид кремния, известный всем как кварц или обычный речной песок, гидратируется и приобретает способность частично растворяться в воде. Вместе с паром это вещество выносится на поверхность и, попадая в обычные условия, теряет растворимость. Так в воздухе образуется мелкодисперсный аэрозоль, содержащий гелеобразные кремниевые кислоты, еще сохраняющие пластичность и липкость. Аэрозоль легко переносится ветром на довольно большие расстояния, но постепенно гелики кремниевой кислоты все же оседают, проникая буквально во все уголки и щели. Этот осадок приносит много вреда, попадая на стекла жилых зданий и автомобилей. Дело в том, что обычное силикатное стекло в химическом отношении очень близко к кремниевым кислотам², поэтому между стеклом и осадком существует высокое химическое сродство. При высыхании капельки осадка твердеют³ и так прочно срастаются со стеклянной поверхностью, что удалить их удастся разве что напильником. Эти неприятности сильно досаждают местным жителям⁴, но, кроме чисто бытовых неудобств, они крайне нежелательным образом влияют на работоспособность телекамер, установленных на территории геотермальной станции, а это уже проблема безопасности объекта.

В устах заинтересованных лиц техническое задание звучало примерно так: «Сделайте на стеклах контейнеров для камер такое покрытие, чтобы осадок тряпочкой вытирать можно было».

По здравому размышлению такая задача сначала представлялась неразрешимой. Как же так, получается, что гипотетическое покрытие должно иметь хорошую адгезию к стеклу (иначе оно просто отслоится само или под действием дождя, снега, росы), а с наружной стороны то же самое покрытие, наоборот, адгезии к стеклоподобному веществу иметь не должно? Может быть, выход в изготовлении двухслойного покрытия? Тоже не годится, потому что сразу снизится прозрачность пленки, усложнится вся технология, повысится себестоимость, а главное, непонятно, как обеспечить адгезию между этими в принципе разнородными слоями? Заказчик, однако, твердо стоял на необходимости решения этой проблемы.

Тогда... и пригодилось знание свойств полимеров, в частности того, что сегменты гибких макромолекул обладают определенной кинетической независимостью. Если от одного полимера требуются взаимоисключающие свойства, то давайте совместим в составе макромолекулы две соответствующие

² Обычное оконное силикатное стекло представляет собой аморфный сплав оксида кремния с оксидами натрия, кальция, магния и некоторых других металлов. Среди кремниевых кислот наиболее распространены: собственно кремниевая (или метакремниевая) – H_2SiO_3 , ортокремниевая – H_4SiO_4 и двуметакремниевая – $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

³ В результате дегидратации кремниевых кислот образуется т. н. силикагель – аморфный оксид кремния переменной степени гидратации, широко применяющийся также в качестве осушающего средства.

⁴ Но положительный момент все же есть и заключается он в том, что визиты какого бы то ни было начальства в поселок энергетиков очень редки: опасаются за стекла своих авто.

разнородные части! Ясно, что это сополимер, ясно, что это блок-сополимер (см. гл. 3), осталось придумать, какие именно должны быть эти части. Существуют ли гибкоцепные полимеры, близкие по природе к неорганическим силикатам? Существуют, и не трудно догадаться, какие именно. Это кремний-органические полимеры (см. 7.3). А какие полимеры не имеют сродства к силикатам? Наверное, многие, но нам надо чтобы «силикофобность»⁵ покрытия была максимальной. Что ж, и на этот вопрос мы знаем ответ. Есть ведь такие высокомолекулярные соединения, которые не имеют сродства вообще ни к чему, и мы их уже знаем – это фторсодержащие, особенно перфторированные полимеры (см. 7.6).

Как же будет вести себя такой блок-сополимер при нанесении его в виде раствора на стекло? Наверное, макромолекула будет адсорбироваться на поверхности той своей частью, которая имеет сродство к силикатам. Тогда другая часть макромолекулы будет вытесняться в область, по возможности максимально удаленную от стекла, т. е. в сторону наружной поверхности по-

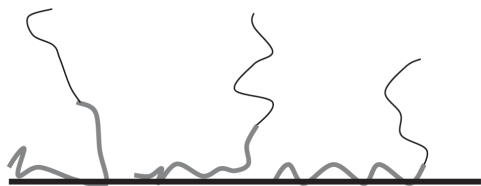


Рис. 10.1. Схематическое изображение макромолекулы блок-сополимера с адсорбированными на стеклянной поверхности кремнийорганическими блоками. Фторорганические части макромолекул вытесняются в область, контактирующую с атмосферой

крытия (рис. 10.1). Поскольку, по условиям нашей гипотезы, эта вторая часть макромолекулы не имеет сродства к большинству веществ, то и гелики кремниевых кислот к такому покрытию прилипнуть не смогут.

Ну вот и определились, осталось нарисовать «бумажный полимер» (так химики называют формулу еще не существующего вещества), синтезировать и испытать его. Реализуем ли такой полимер? Современный уровень развития полимерной химии

вполне позволяет получать сополимеры из самых разных блоков, например из соответствующих олигомеров или методом «живых цепей»⁶. Но нам надо решить проблему практически. Существуют ли соответствующие олигомеры? Будет ли покрытие прочным и прозрачным, а полимер обладать достаточной адгезией и термостойкостью (а иначе его нельзя прогреть, и адгезия будет недостаточной), механической прочностью (ведь его будут энергично протирать тряпочкой)? Необходимо также, чтобы вязкость раствора была умеренной

⁵ Используемый нами термин означает крайнюю степень антагонизма полимера к соединениям кремния.

⁶ Метод «живых» цепей или «живых» полимеров – это метод синтеза полимеров (особенно, блок-сополимеров), в которых активными центрами полимеризации являются анионы или катионы. Одноименно заряженные частицы не способны сблизиться и дезактивироваться подобно радикалам, поэтому полимеризация становится «безобрывной». При введении в реакционную систему, содержащую «живые» цепи, второго мономера полимеризация возобновляется и в результате получается макромолекула, состоящая из двух разнородных частей, т. е. блок-сополимер.

(а иначе его трудно будет отфильтровать и нанести ровным слоем на стекло) и т. д.

В этом-то и состоит проблема подбора полимера для конкретного применения: нужно обеспечить не только какое-то одно свойство, а комплекс как минимум 3–4 специфических свойств, причем в определенном диапазоне значений показателей (см. Приложение к главе 10, Технический экскурс № 1).

Не будем утверждать, что подбор сополимера и условий его синтеза был простым, но и ничего невероятно сложного в этом не было. Многие кремний-органические и фторсодержащие полимеры обладают и достаточной прозрачностью, и хорошей растворимостью в летучих растворителях, а термостойкость вообще характерна для этих классов высокомолекулярных соединений.

Как сказал классик: «Дорогу осилит идущий»⁷. Не вдаваясь в подробности синтеза и технологии обработки стекла, которые сейчас являются know-how организации-заказчика, отметим только, что и блок-сополимер, и технология его нанесения на стекло были успешно разработаны.

А что же покрытие, спросите вы? А покрытие получилось именно такое, как требовалось: «...чтобы осадок тряпочкой вытирать можно было».

10.2. Случай второй. Полимер, который умел сам себя «лечить»

Случилось это в конце 80-х гг. В то время в ряде передовых областей советской техники, в том числе в микроэлектронике, уже широко применялись полигетероарилены, в частности полиимиды (см. гл. 8). Эти термостойкие полимеры известны сочетанием высоких механических и диэлектрических свойств. В то же время особенности технологии отверждения наиболее распространенного полимера этого класса, носящего название (кстати, далеко не самое сложное) полипиромеллитимид диаминодифенилоксида (рис. 10.2), изначально являлись причиной дефектов в структуре покрытия. Дело в том, что полиимид такого строения получают циклизацией (ее еще так и называют – имидизация) промежуточной формы или форполимера, а именно – полиамидокислоты (рис. 10.2). Разделение процесса на две стадии необходимо, т. к. полиимид этой структуры нерастворим и неразмязчаем, поэтому пленку, покрытие или волокно сначала формуют из форполимера и только затем превращают в конечную форму. Имидизация протекает при высокой температуре (до 350 °С) по ступенчатому температурному режиму и сопровождается выделением в газообразной форме воды и растворителя^{8,9}.

⁷ Сааведра Сервантес (Saavedra Cervantes, 1547–1616).

⁸ В качестве растворителей в таких процессах обычно используются апротонные амидные растворители: N,N'-диметилформамид, N-метилпирролидон и др.

⁹ Существует также химический способ имидизации полиамидокислот под действием смесей катализатора и водоотнимающего средства (см. ниже).

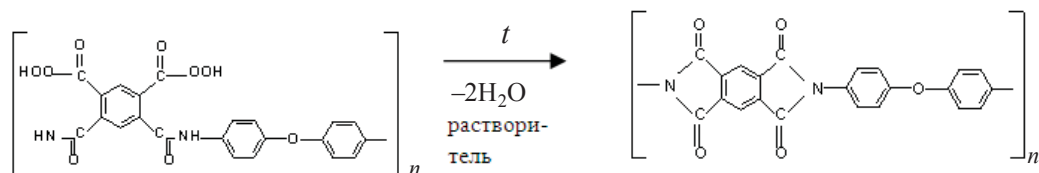


Рис. 10.2. Реакция термической имидизации растворимой полиамидокислоты в нерастворимый и неразмьгаемый полипиромеллитимид диаминодифенилоксида («Каптон»), сопровождающаяся выделением воды и растворителя

Проблема в данном случае заключается в том, что полиимид этого химического состава теряет растворимость и размягчаемость уже на ранних стадиях циклизации полиамидокислоты, поэтому газообразные вещества частично захватываются быстро отверждающимся полимерным слоем, а частично прорываются наружу, нарушая монолитность последнего. В результате образовавшееся покрытие содержит множество мелких пузырьков, раковин или даже сквозных пор, что отрицательно отражается на его диэлектрических свойствах. Ухудшение диэлектрики происходит потому, что при хранении и эксплуатации в такие дефекты проникают из окружающей среды различные, в т. ч. ионогенные (см. 8.2), примеси. Это приводит не только к ухудшению качества, но иногда и к полной несостоятельности диэлектрических покрытий. Особенно отметим, что полимер данной структуры в силу неразмьгаемости не способен затекать («залечивать») дефекты даже при предельно возможном подъеме температуры¹⁰.

Для ликвидации дефектности полиимидных покрытий в свое время был предложен ряд способов, ни один из которых не оказался способен преодолеть главную причину возникновения проблемы – нерастворимость и неразмьгаемость полимера уже на ранних стадиях имидизации.

В этот же период в отечественной микроэлектронике происходило бурное развитие нового направления – разработка и производство т. н. гибридных электронных схем¹¹. Одной из многочисленных проблем в этом перспективном деле была необходимость эффективного отвода большого количества тепла, генерируемого в этих довольно мощных устройствах. Традиционные керамические и, тем более, текстолитовые подложки, на которых строились эти схемы, имели слишком плохую теплопроводность, к тому же керамика хрупка, а текстолит недостаточно влаго- и термостоек¹².

В данном случае был необходим какой-то новый теплопроводный, прочный (в том числе по отношению к удару), водостойкий и термостойкий материал.

¹⁰ Полипиромеллитимид диаминодифенилового эфира разлагается на воздухе при температуре около 500 °С, так и не размягчаясь.

¹¹ В гибридных интегральных схемах сочетаются пленочные пассивные элементы (резисторы, конденсаторы и т. п.), нанесенные на подложку схемы, с активными полупроводниковыми корпусными микроэлементами, которые смонтированы над подложкой.

¹² Термостойкость диэлектрического слоя необходима как по условиям технологии изготовления гибридных электронных схем, так и по условиям их эксплуатации.

Этим требованиям удовлетворяли только металлы, естественно, при условии надежного диэлектрического покрытия^{13,14}. Как раз в отсутствии полимерных диэлектрических слоев с необходимыми параметрами и заключалась проблема создания этих изделий, получивших название металл-диэлектрических подложек. Требования к полимерному покрытию, действительно, были чрезвычайно жесткими:

- 1) высокая термостойкость;
- 2) хорошие диэлектрические свойства, сохраняющиеся в тонких слоях, в том числе при длительном хранении и эксплуатации, в том числе в присутствии ионогенных веществ;
- 3) растворимость полимера в промежуточной или конечной химической форме, необходимая для нанесения диэлектрического покрытия;
- 4) отсутствие выделения из готового покрытия летучих веществ в условиях глубокого вакуума и высокой температуры, применяющихся при изготовлении схемы;
- 5) хорошая адгезия к металлу;
- 6) хорошая адгезия к напыленным металлическим слоям.

Полиимид структуры, приведенной на рис. 10.2, в данном случае было невозможно использовать из-за неудовлетворительных свойств этого полимера (пп. 2, 4–6). Решение проблемы, таким образом, было связано с созданием альтернативного полимерного диэлектрика, обладающего принципиально другими технологическими свойствами.

При решении этой задачи одним из рассматриваемых вариантов было использование полимера, растворимого не только на стадии форполимера, но и в циклизованной форме. Как уже упоминалось ранее (см. 8.2), растворимость жесткоцепных полимеров, к которым относятся и полиимиды, может быть достигнута введением в мономерное звено т. н. «молекулярных шарниров» и/или объемистых заместителей. Имеют значение также специфическое взаимодействие участков макромолекул с растворителем и степень искривленности цепи. Внимание исследователей привлек полиимид на основе диангхида бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминотрифениламина (рис. 10.3). В данном случае в пользу повышения растворимости полимера «работают»: а) «шарниры» (атом азота

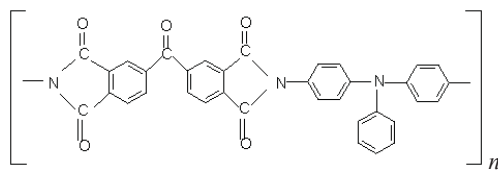


Рис. 10.3. Повторяющееся звено растворимого полиимиды на основе диангхида бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминотрифениламина

¹³ В качестве подложек электронных схем применяются в основном алюминий или медь, т. к. именно эти металлы (за исключением серебра) обладают максимальной теплопроводностью.

¹⁴ За рубежом для изготовления диэлектрического слоя используется полиоксипбензойная кислота – высокотермостойкий полиэфир, обладающий уникально высокой теплопроводностью. Другой вариант решения этой проблемы – использование более теплопроводных неорганических материалов, например оксидбериллиевой или нитридалюминиевой керамики.

в остатке диамина), б) объемистый фенильный заместитель у атома азота и в) специфическое межмолекулярное взаимодействие карбонильных групп и атомов азота в полимерной цепи с амидными группами молекул растворителя. Суммарное действие этих факторов обеспечивает растворимость¹⁵ полиимида данной структуры в N-метилпирролидоне и в некоторых других растворителях¹⁶.

Первоначально разработанная методика получения диэлектрического покрытия из полиимида структуры, приведенной на рис. 10.3, включала следующие основные стадии:

- синтез полиамидокислоты;
- «химическая имидизация» (т. е. замыкание имидных циклов под действием смеси некоторых химических реагентов) полиамидокислоты с образованием реакционного раствора полиимида;
- высаживание полиимида в воду;
- тщательная отмывка гранул полиимида водой от растворителя и компонентов циклизующей смеси;
- сушка гранул полиимида;
- растворение полиимида в N-метилпирролидоне;
- фильтрация раствора;
- нанесение раствора полиимида на металлическую подложку;
- отверждение диэлектрического покрытия при нагреве через несколько температурных ступеней до конечной температуры 350 °С.

Применение полиимида химической структуры, приведенной на рис. 10.3, действительно дало возможность получить малопористое термостойкое диэлектрическое покрытие с хорошей адгезией к алюминиевой подложке. Однако стабильности диэлектрических свойств при климатических испытаниях, особенно при испытании морским туманом, в полной мере добиться все же не удалось из-за присутствия, по всей вероятности, в полимерном слое некоторого количества пор – следов удаления растворителя. Чтобы изготовить высококачественные металл-диэлектрические подложки, надо было избежать образования даже минимального количества подобных дефектов. Но как этого добиться?

Начали с осмысления полученных результатов. Прежде всего, обратили внимание на тот факт, что небольшое количество растворителя в пленке растворимого полиимида удерживается вплоть до 350 °С. Это вполне объясни-

¹⁵ Надо отметить, что размер заместителей, а также качество и количество «шарниров» в структуре данного полимера придают последнему только ограниченную растворимость. Это проявляется в том, что, во-первых, при длительном хранении растворов межцепное взаимодействие приводит к макро- и микрогелеобразованию, во-вторых, что при синтезе полиимида в более жестких температурных условиях полимер вообще теряет растворимость.

¹⁶ Данный полиимид растворяется также в тетрахлорэтаноле, диоксане, гексаметилфосфотриамиде, расплаве п-нитротолуола, концентрированных неорганических кислотах (с разложением).

мо и даже ожидаемо, т. к. сам факт растворимости полимера с такими жесткими макромолекулами говорит о мощном специфическом взаимодействии его молекул с участками полимерной цепи (см. выше). Если это так, то мы вправе предположить, что остаточный растворитель, как это часто бывает в случае сильного межмолекулярного взаимодействия, оказывает на полимер и пластифицирующее действие. Происходить это может, например, за счет экранирования полярных групп молекулами растворителя. Далее вполне логично предположить, что этот пластифицирующий эффект будет действовать на всех следующих, более высокотемпературных ступенях процесса, а количество остаточного растворителя будет уменьшаться в той же последовательности. Почему это важно? Потому, что при каждом очередном подъеме температуры подвижность макромолекул и их сегментов будет увеличиваться в степени большей, чем та, которая могла бы быть достигнута в отсутствии растворителя-пластификатора. Эта особенность высококонцентрированного полимерного раствора (а именно им является полиимидное покрытие вплоть до окончания процесса отверждения) вполне может способствовать затеканию («залечиванию») дефектов, образовавшихся на каждой предыдущей температурной ступени. При этом, поскольку количество летучих веществ, выделяющихся на каждой последующей ступени, меньше, чем на предыдущей, то и общее количество дефектов также должно постепенно уменьшаться по мере термообработки.

В целом просматривалась вероятность того, что совокупность перечисленных эффектов способна в определенных условиях привести к образованию беспористого покрытия¹⁷. Пониженная пористость покрытия, полученного из растворимого полиимида (см. выше), косвенно подтверждает предположение о принципиальной возможности «залечивания» дефектов при ступенчатой термообработке.

Таким образом, полученные результаты, возможно, открывали путь к созданию металл-диэлектрических подложек с хорошими и стабильными диэлектрическими свойствами. В то же время для достижения этой цели было необходимо преодолеть две проблемы.

Во-первых, несмотря на отсутствие воды в газообразных продуктах отверждения покрытия, растворитель, прочно удерживаемый полимером вплоть до последней температурной ступени термообработки, все же образовывал в полимерном слое некоторое количество пор и пузырей.

Во-вторых, технология синтеза и применения растворимого полиимида была слишком сложна и предусматривала двухкратное (отмывка полимера после синтеза и удаление растворителя при формовании покрытия) выделение химических отходов в окружающую среду.

Технологию необходимо было улучшить, но как это сделать, не меняя химический состав полимера? Нужно было нетривиальное решение...

¹⁷ Повторим, что беспористость покрытия определяет длительное сохранение полимером высоких диэлектрических свойств даже в присутствии ионогенных веществ.

Вторая задача была решена неожиданно просто: чтобы упростить технологию и улучшить ее экологические параметры надо использовать исключительно летучие компоненты реакционного раствора! Тогда необходимость промежуточного выделения полимера в твердой форме вообще отпадает, т. е. возможным будет формование покрытия непосредственно из реакционного раствора¹⁸.

Первая проблема оказалась гораздо сложнее. Как уже отмечалось, сохранение в полиимидном слое некоторого количества пор и пузырей происходит вследствие захвата паров растворителя высоковязким раствором полимера. Некоторого улучшения качества покрытия удалось достичь при переходе к растворимому полиимиду, который, вероятно, пластифицируется остатками растворителя, но достичь при этом полной бездефектности покрытия все же не удалось. Почему? Ситуация выглядела так, как будто степень повышения текучести отверждаемого покрытия при переходе от полиимида одной структуры (рис. 10.2) к полиимиду другой структуры (рис. 10.3) была все же недостаточна. Значит, надо искать другой, еще более текучий полимер. Но где гарантии, что уже достигнутый комплекс свойств сохранится на требуемом уровне¹⁹?! Например, полимер с более гибкими макромолекулами может иметь недостаточные тепло- и термостойкость. Получалось, что факторы, приводящие к улучшению диэлектрических свойств покрытия, снижают его термостойкость – это же апория²⁰! Да и где взять новый полимер? Неспециалисту трудно даже представить, как это сложно – создать с нуля полимер с заданными свойствами (см. Приложение к главе 10, *Технический экскурс № 2*).

Итак, задача неразрешима? Но выход был найден, иначе к чему весь этот рассказ? Все же интересно, что же именно придумали эти хитроумные авторы. А придумали они необычный ход: плавно понижать растворимость и повышать теплостойкость полимера по мере отверждения покрытия, не меняя, конечно, его базового химического состава. Звучит почти как фантастика, но это только на первый взгляд. Главная идея (и удача, но большая удача редко приходит без большого труда) состояла в использовании растворимого полиимида специфической химической структуры. Не вникая в подробности взаимовлияния атомов и групп в молекуле, скажем только, что эта структура позволяет в определенных условиях направить циклизацию не в сторону

¹⁸ Переход к использованию реакционного раствора полиимида для формования диэлектрического покрытия имел свои сложности. Кроме подбора летучих и доступных компонентов циклизующей смеси был решен целый ряд параллельных проблем: преодоление неуправляемого роста вязкости при поликонденсации (см. 10.3), преодоление гелеобразования раствора при хранении, предотвращение образования в растворе микрогеликов полимера.

¹⁹ Имеются в виду хорошая адгезия к алюминию и адгезия к покрытию напыленных металлических структур, отсутствие летучих при термообработке готового покрытия в вакууме и некоторые другие свойства.

²⁰ Апория (греч. ἀρογία) – в античной философии логическое затруднение, непреодолимое противоречие при разрешении проблемы.

полиимида, а в сторону изомерных структур — «изоимидных» циклов (рис. 10.4).

Как видно из рис. 10.4, появление в цепи изоимидных циклов искривляет исходно линейную макромолекулу, а мы уже знаем, что такое изменение структуры улучшает растворимость и снижает температуру стеклования полимеров. Причина этого явления — геометрические препятствия для межмолекулярного взаимодействия и образования надмолекулярных структур (см. 5.6). Кроме этого надо отметить, что характерной особенностью изоимидных циклов является их относительно низкая термостойкость, причем при нагревании эти структуры переходят в более стабильные имидные циклы, и весь процесс завершается при температуре, характерной для заключительной стадии термической имидизации (т. е. в интервале от 300 до 350 °C).

Итак, идея заключалась в том, что присутствие в полимере значительного количества изоимидных звеньев приведет к увеличению текучести концентрированного раствора полимера, а это повысит вероятность затекания («залечивания») пор, раковин и других дефектов в покрытии. При этом большее значение имеет ступенчатый характер термообработки, позволяющий несколько раз создавать условия, благоприятствующие «залечиванию» пор, образовавшихся на более ранних стадиях. В целом ожидалось постепенное снижение общего количества дефектов в полимерном покрытии. Описанные эффекты могут усиливаться пластифицирующим действием остаточного растворителя, который частично удерживается полимером вплоть до завершающей стадии термообработки. Одновременно вблизи температуры завершения удаления растворителя происходит практически полный переход изоимидных структур в имидные и образование целевого полиимидного покрытия.

Более просто это можно объяснить так. Изомерные звенья резко искривляют форму макромолекул, а это придает полимеру повышенную растворимость и снижает температуру размягчения его высококонцентрированного раствора. Поэтому отверждающееся покрытие на каждой температурной стадии имеет более высокую способность к «залечиванию» дефектов, чем в случае применения полимера с неизомерной структурой. Эта повышенная текучесть полимерной жидкости, постепенно ослабевая²¹, сохраняется вплоть до самых высокотемпературных стадий процесса. В конце термообработки

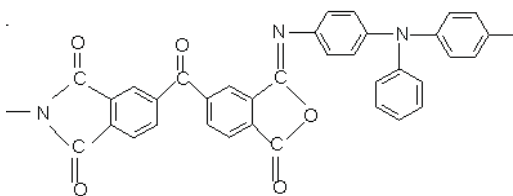


Рис. 10.4. Имидная (в левой части мономерного звена полимера) и изоимидная (справа) группы в повторяющемся звене циклизованного разноразветвленного полимера на основе диангида бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминотрифениламина

²¹ Текучесть полимера уменьшается в ходе термообработки вследствие снижения количества растворителя и изоимидных звеньев.

изоимидные циклы, выполнив свою положительную роль, превращаются в имидные циклы, что обеспечивает высокие эксплуатационные свойства покрытия.

Приведенные рассуждения являются гипотетическими, но имеют под собой несколько хотя и косвенных, но весомых подтверждений. Во-первых (и самое главное), покрытия, полученные из полимеров, содержащих исходно около 50 % изоимидных звеньев, успешно прошли жесткие климатические испытания (в том числе испытание морским туманом) с сохранением необходимого уровня пробивного напряжения и объемного сопротивления. Во-вторых, как было показано методом ИК-спектроскопии, в полученных пленках отсутствуют изоимидные звенья (полосы 1805, 1710 и 915 см^{-1}). В-третьих, на микрофотографиях полученных покрытий при увеличении до 10 000 раз не удалось обнаружить пузырей, пор или других дефектов в полимерном слое.

На примере данной разработки, как нам кажется, особенно хорошо видны уникальные возможности полимерных технологий, та самая «полимерная специфика», делающая высокомолекулярные вещества незаменимыми в конкретных применениях.

10.3. Случай третий. Полимер, который «хотел быть слишком большим»

Из законов Мэрфи: Внутри любой маленькой проблемы есть большая, которая стремится выбраться оттуда.

Этот случай связан с предыдущим разделом общим объектом: полиамидокислотой на основе диангирида бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминотрифениламина (см. рис. 10.2). До сих пор вопросы, связанные с синтезом полимеров, почти не рассматривались, поскольку требуют специальных знаний, выходящих за рамки этой книги. В этом разделе мы сделали исключение, т. к. прием, использованный для синтеза, не только обеспечил возможность практического применения полимера, но и отличается необычностью, если угодно, «нехимичностью» самого подхода к решению проблемы. Случай интересен также тем, что с новой и неожиданной стороны отражает часто отмечаемую нами «полимерную специфику».

Начнем с того, что при синтезе полиамидокислот и подобных им форполимеров, промежуточных к полигетероариленам, основной проблемой экспериментатора является получение полимера с максимально возможной молекулярной массой. Дело в том, что именно высокомолекулярные полимеры

проявляют ценные свойства: прочность, гибкость, пленко- и волокнообразование, адгезию и др. Трудность синтеза многих высокомолекулярных полимеров этого типа связана с пониженной активностью функциональных групп в молекулах ароматических мономеров²², за счет чего значимую роль начинают играть параллельные реакции, а это нарушает стехиометрическое соотношение функциональных групп и ведет к снижению степени полимеризации полимера. Поэтому требуется тщательная очистка и осушка реагентов, охлаждение реакционной смеси, применение некоторого молярного избытка более уязвимого для побочных реакций мономера, инертная и сухая атмосфера синтеза и другие специальные меры (см. Приложение к главе 10, Технический курс № 3).

В предыдущем разделе описывались уникальные свойства полиимида структуры, изображенной на рис. 10.3, связанные с изготовлением беспористого диэлектрического покрытия. Но этот полимер имеет еще одну особенность, а именно: оба применяющихся для его синтеза мономера имеют аномально высокую активность по сравнению с другими мономерами аналогичной структуры. Реакционную способность веществ в подобных реакциях можно количественно охарактеризовать потенциалом ионизации²³ аминогруппы и сродством к электрону²⁴ ангидридной группы. Так вот, сродство к электрону диангида бензофенонтетракарбоновой кислоты очень высокое – 1,55 эВ²⁵. Потенциал ионизации 4,4'-диаминотрифениламина неизвестен, но о высокой нуклеофильности аминогруппы говорит само строение этого реагента: присутствие в п-положении электронодонорного атома азота (рис. 10.5).

²² Имеется в виду взаимодействие р-электронного облака функциональной группы (обычно это группы, содержащие гетероатомы с неподеленными парами электронов) с π -облаком ароматического кольца (т. н. положительный мезомерный эффект). Например, аминогруппа теряет часть избыточной электронной плотности, при этом растет ее потенциал ионизации (см. ниже). В результате диамин становится менее нуклеофильным, т. е. менее активным в реакции поликонденсации.

²³ Потенциал ионизации – это минимальная энергия, необходимая для отрыва электрона от атома, молекулы или иона. Является количественной характеристикой нуклеофильности частицы, т. е. склонности к реакции с электронодефицитными (электрофильными) частицами.

²⁴ Сродство к электрону представляет собой энергию, которая выделяется при присоединении электрона к данному атому, молекуле или иону; характеризует степень электрофильности частицы.

²⁵ Единица энергии – эВ (электронвольт), часто применяется в ядерной физике. Это очень маленькая величина, 1 эВ равен энергии, которую приобретает частица с зарядом, равным заряду электрона ($1,602 \cdot 10^{-19}$ К), разогнанная в электрическом поле с разностью потенциалов в 1 В. 1 эВ = $1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж и соответствует энергии 23 ккал/моль. Удобно применять следующее приблизительное соотношение для расчета энергии электромагнитного излучения в эВ: $E = 1234/\lambda$, где E – энергия излучения в эВ, λ – длина волны в нм.

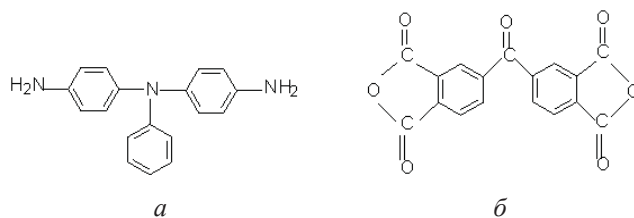


Рис. 10.5. Химическая структура применяющихся для синтеза растворимого полиимида высокоактивных мономеров: *a* – 4,4'-диаминотрифениламина; *б* – диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты

Активность мономеров и, соответственно, высокая скорость поликонденсации, по-видимому, снижают относительную роль конкурирующих процессов, что приводит к достижению аномально высокой для синтеза полиамидокислот степени полимеризации.

Казалось бы, чего же желать еще: никаких проблем с получением высокомолекулярного полиимида. Но хорошего тоже надо в меру. Проблема синтеза полиамидокислоты структуры, изображенной на рис. 10.2, заключается в том, что образующийся полимер имеет слишком высокую молекулярную массу, реакционный раствор имеет аномально высокую вязкость и, главное, избежать этого очень сложно.

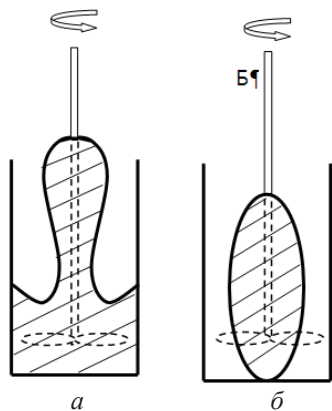


Рис. 10.6. Проявление эффекта Вайзенберга при синтезе полиамидокислоты из высокоактивных мономеров. *a* – подъем части высоковязкого реакционного раствора по мешалке; *б* – переход большей части резиноподобного реакционного раствора (студня) на вал мешалки

Вот что происходит при поликонденсации высокоактивных мономеров (рис. 10.5). Введение в раствор диамина основного количества диангидрида тетракарбоновой кислоты не приводит к каким-либо аномальным явлениям, но добавление последних его порций (буквально десятых долей процента) вызывает быстрый рост вязкости реакционного раствора, которая может за считанные минуты вырасти до уровня проявления эффекта Вейзенберга, то есть реакционный раствор начинает подниматься по валу мешалки, образуя валик характерной формы (рис. 10.6, *a*).

С таким раствором уже очень трудно работать²⁶, но процесс может не остановиться и на этой стадии. Дело в том, что при высокой вязко-

²⁶ Аномально высокая вязкость раствора приводит к тому, что его крайне трудно отфильтровать или просто перелить из одной емкости в другую. Такой раствор не удастся и разбавить, к тому же высокий уровень межцепного взаимодействия иногда вызывает в нем такое нежелательное явление, как образование микрогеликов полимера, от которых очень трудно избавиться как из-за вязкости жидкости, так и из-за эластичности этих частиц, позволяющей им проходить («протискиваться») через отверстия фильтра.

сти раствора ухудшаются условия перемешивания и теплоотвода (поликонденсация является экзотермической реакцией), причем это происходит, прежде всего, именно в тех зонах реакционной массы, в которых вязкость имеет наибольшее значение. Именно в этих местах возникают условия для локального повышения температуры, а это означает еще большее увеличение скорости поликонденсации и дальнейший уже совершенно неуправляемый рост вязкости. Консистенция раствора достигает такой величины, что он отрывается от боковых стенок реактора и перемещается на вал мешалки, образуя некое эллипсоидовидное тело вращения²⁷ (рис.10.6, б). По механическим свойствам эта масса больше похожа на резину, и ее вообще невозможно ни перемешать, ни разбавить, ни сформовать. Среди технологов такой печальный результат синтеза носит неофициальное и неблагозвучное, но образное и эмоциональное название – «козел».

Многочисленные эксперименты показали, что «точка невозврата», т. е. момент начала неуправляемого роста вязкости реакционного раствора чрезвычайно чувствителен к условиям проведения поликонденсации. Малейшие изменения даже в хорошо отработанном процессе способны совершенно неожиданно нарушить его нормальное протекание и привести к образованию пресловутого «козла». Обычные в полимерной химии приемы, снижающие молекулярную массу синтезируемого полимера (см. ниже), не давали воспроизводимых результатов. С практической точки зрения это означало невозможность разработки не только промышленной технологии синтеза, но даже стабильных наработок этого полимера в лабораторном масштабе. Вся проведенная работа по созданию беспористых покрытий (см. предыдущий раздел) и другие работы, связанные с применением растворимого полиимида, были под реальной угрозой срыва. Требовалась какая-то совершенно новая, оригинальная идея.

Рассказ о решении этой необычной проблемы начнем с работ американского ученого У. Карозерса, создателя поликонденсационного способа синтеза полимеров (см. 4.4.5). Еще в начале 30-х гг. прошлого века им было выведено уравнение (получившее его имя), прямым следствием из которого было определение основных факторов, приводящих к снижению молекулярной массы поликонденсационных полимеров. К ним относятся: нарушение эквивалентного (стехиометрического) соотношения мономеров и введение в реакцию монофункциональных соединений, блокирующих часть функциональных групп

²⁷ В данном случае высокая молекулярная масса полимера и гибкость его макромолекул приводят к тому, что раствор приобретает вязкоэластические свойства. Макромолекулы, подвергшиеся деформации сдвига в энергично перемешиваемом растворе, стремятся вернуться к равновесному состоянию клубка (см. 5.3–5.4, 5.5.1) и действуют на раствор подобно тому, как если бы его стягивали эластичными каучуковыми лентами. В этом и состоит причина эффекта Вейзенберга. Поведение реакционного раствора напоминает выпучивание сжимаемого в руках надувного воздушного шарика. Ту же природу имеет «фильрное набухание» (см. Полимерный словарь).



мономера^{28,29}. Однако, как уже отмечалось выше, в нашем случае применение всех этих подходов не обеспечило воспроизводимость степени полимеризации полимера³⁰. Не дало однозначного результата и введение в реакционный раствор монофункционального реагента – фталевого ангидрида³¹. Проблемы были те же самые: малейшие отклонения скорости добавления регулятора молекулярной массы, температуры, объема реакционного раствора или скорости перемешивания приводили к образованию либо полимера с недостаточной степенью полимеризации, либо – «козла», либо (гораздо реже) – полимера с удовлетворительной молекулярной массой. Другими словами, синтез полиамидокислоты оставался неуправляемым.

Сложившаяся ситуация заставила заняться более глубоким анализом протекающих при поликонденсации процессов. Прежде всего, обратили внимание на большую разницу в реакционной способности диангирида бензофенонтетракарбоновой кислоты и фталевого ангидрида (сродство к электрону 1,55 эВ и 1,15 эВ соответственно). Это значит, что фталевый ангидрид вступает в реакцию с аминогруппой гораздо медленнее, чем мономер, более того, не гарантировано даже само исчерпание в реакции монофункциональной добавки, следовательно, и количество заблокированных концевых групп растущей цепи может меняться от случая к случаю. Очевидно, что уже по этой причине не приходится говорить о воспроизводимости степени полимеризации продукта реакции.

Еще раз отметим, что в данном случае мы имеем дело с аномально высокой скоростью поликонденсации. При использовании других мономеров фталевый ангидрид вполне способен конкурировать с диангидридом и адекватно справляется с ролью регулятора молекулярной массы полимера.

Как же выйти из этой ситуации, может быть, вводить фталевый ангидрид заранее, т. е. за некоторое время до введения диангидрида? Это, при подборе условий, может обеспечить полноту вступления в реакцию монофункциональной добавки, но в то же время приведет к образованию низкомолекулярных продуктов конденсации фталевого ангидрида с диамином, что ухудшит механические и диэлектрические свойства покрытий. Где же выход? Не под-

²⁸ Монофункциональную добавку при поликонденсации часто так и называют «регулятор молекулярной массы полимера».

²⁹ В нашем случае могут применяться такие монофункциональные добавки, как анилин –  и фталевый ангидрид – , способные блокировать концевые ангидридные и аминогруппы соответственно. Использование анилина по ряду причин оказалось неудобным.

³⁰ Вернее будет сказать, что применение этих подходов позволяло методом проб и ошибок подобрать совокупность условий синтеза, приводящих к получению раствора полиамидокислоты с приемлемой вязкостью, но малейшее изменение этих условий снова приводило к образованию «козла». Ситуация была похожа на попытку удержать шарик на острой вершине пирамиды: хрупкое равновесие нарушало любое дуновение ветра.

³¹ Фталевый ангидрид при этом использовался в виде смеси с диангидридом тетракарбоновой кислоты. Смесь добавлялась в раствор порциями.

бирать же специальный регулятор молекулярной массы полимера с активностью, близкой к активности диангидрида?

На каком-то этапе этой, ставшей почти безнадежной, работы появилась неожиданная идея: а ведь можно нивелировать различие активности диангидрида и фталевого ангидрида путем добавления последнего не одновременно с мономером, не до мономера, а отдельно, на промежуточном этапе поликонденсации. Что может дать такой непривычный подход? Во-первых, если добавлять фталевый ангидрид в момент, когда уже достигнута определенная степень полимеризации полиамидокислоты, мы гарантированно не получим в числе продуктов реакции низкомолекулярные примеси. Во-вторых, разделение поликонденсации на две части (до и после добавки монофункционального агента) позволит еще до достижения высокой вязкости раствора отвести из зоны реакции основное количество тепла и снизить вероятность местных перегревов, являющихся одной из причин неуправляемого роста молекулярной массы полимера. В-третьих, возникает возможность обеспечить полноту вступления в реакцию регулятора молекулярной массы³², а значит, степень его воздействия будет воспроизводимой во всех синтезах. В-четвертых (главное), при правильном подборе момента добавления и величины навески фталевого ангидрида можно добиться получения полимера с заданной и воспроизводимой степенью полимеризации.

Итак, если идея верна, то основной проблемой становится определение количества и момента³³ добавления монофункционального агента. Как же это сделать?

Было очевидно, что фталевый ангидрид надо добавлять на довольно глубоком этапе поликонденсации (чтобы не получить низкомолекулярные продукты реакции и отвести как можно большее количество тепла реакции). Верхний предел в этом случае определялся необходимостью гарантированно избежать неуправляемого роста вязкости реакционного раствора. Накопленный опыт позволял достаточно точно определить соотношение мономеров, обеспечивающее выполнение этого требования, это интервал от 0,94 до 0,98 молярных долей диангидрида от общего его количества.

Что касается количества регулятора молекулярной массы полимера, то его можно было определить только на основе точного расчета числа реагирующих функциональных групп на каждом этапе синтеза. Не вникая в довольно сложные теоретические и математические нюансы этих расчетов, приведем их результаты, сведенные в единую графическую форму (рис. 10.7).

³² Для этого достаточно просто дать необходимое время для конденсации фталевого ангидрида с концевыми группами полимера (или олигомера).

³³ Под «моментом» введения в реакционный раствор монофункционального агента в данном случае имеется в виду не момент времени, а количество диангидрида (точнее, молярная доля от общего его количества), которое надо добавить на первой стадии процесса, т. е., до фталевого ангидрида.

Синтез полиамидокислоты на основе высокоактивных мономеров теперь сводился к следующей последовательности действий:

1. Выбор степени полимеризации полиамидокислоты на первой (т. е. до добавки фталевого ангидрида) стадии поликонденсации³⁴ (рис. 10.7, кривая 10). Соответствующее количество диангидрида вводят порциями в раствор диа-

мина и перемешивают реакционную массу в течение 1–1,5 ч.

2. Выбор конечной степени полимеризации полиамидокислоты³⁵ и определение по кривым 1–9 (рис. 10.7) количества фталевого ангидрида, которое необходимо добавить в реакционный раствор на второй стадии процесса. Реакцию конденсации монофункционального агента с концевыми группами полиамидокислоты проводят в течение 2–3 ч.

3. Введение в раствор полиамидокислоты с частично заблокированными концевыми группами (получена на второй стадии процесса, см. п. 2), диангидрида тетракарбоновой кислоты в количестве, дополняющем до эквимольного к диамину, и проведение поликонденсации в течение еще 1–1,5 ч.

Примененный подход позволил полностью решить проблему³⁶. С момента перехода на новую методику проведения синтеза полиамидокислоты структуры, приведенной на рис. 10.2, не было ни одного случая неуправляемого роста вязкости реакционного раствора. Это оказалось справедливым для любых изменений условий проведения реакции (объем реакционной массы, степень очистки мономеров и растворителя, температура, скорость добавления реагентов и т. п.) Разработанная методика синтеза, позволя-

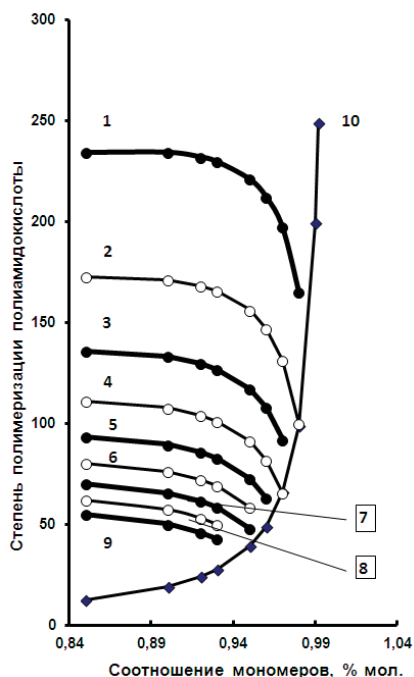


Рис. 10.7. Расчетные степени полимеризации полиамидокислоты на основе 4,4'-диаминотрифениламина и диангидрида 3,3',4,4'-бензофенон-тетракарбоновой кислоты, синтезированной в три этапа: кривая 10 отвечает первой стадии процесса; кривые 1–9 – третьей стадии при количестве монофункционального агента (молярные проценты к диамину): 1 – 3 %, 2 – 4 %, 3 – 5 %, 4 – 6 %, 5 – 7 %, 6 – 8 %, 7 – 9 %, 8 – 10 %, 9 – 11 %

³⁴ При выбранном ранее интервале концентраций полимера (15–20 % по массе) оптимальной с точки зрения вязкости реакционного раствора оказывается степень полимеризации в интервале от 20 до 35. При меньших концентрациях ее можно увеличить.

³⁵ Удобной для последующей работы с 20 % раствором полиамидокислоты оказался интервал конечной степени полимеризации от 80 до 100.

³⁶ Отметим еще раз некоторую необычность способа решения задачи. Использован не столько химический, сколько математический подход при, впрочем, полноте понимания «полимерной специфики» объекта.

ющая получать полимер с заданной и стабильной степенью полимеризации, сделала возможным производство растворимого полиимида на основе диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминотрифениламина, нашедшего применение в ряде отраслей отечественной промышленности.

Мы же хотели бы обратить внимание на то, что в очередной раз технологическая проблема, казавшаяся неразрешимой, была преодолена за счет понимания и использования «полимерной специфики», которая в данном случае заключается в том, что перестановка мест слагаемых очень даже влияет на результат.

10.4. Случай четвертый. «Водолюбивый» полиэтилен

Этот случай произошел сравнительно недавно в АО «НПО «СПЛАВ», г. Тула. При конструировании оборудования для охлаждения воздуха потребовался т. н. «капиллярно-пористый» материал (имеется в виду листовая материал, способный, подобно промокашке, впитывать и поднимать на некоторую высоту воду). Было известно, что такой материал производился в СССР, но технология и оборудование для его производства были полностью утрачены, хотя ограниченные запасы советского материала все же сохранились. Проблема состояла в воссоздании этой технологии.

В данном случае мы имеем дело с задачей совершенно другого типа: не разработка, а расшифровка состава и технологии производства полимерного материала, причем в условиях, когда доступно только простейшее лабораторное оборудование.

Что же, собственно, было известно? Сохранилась информация о том, что ключевым know-how технологии производства капиллярно-пористого материала было спекание порошка полиэтилена в пористый листовый материал на бесконечной непрерывнодвигающейся стальной ленте, прогреваемой мощными лампами накаливания. Но хорошо известно, что полиэтилен имеет гидрофобные свойства, т. е. водой не смачивается, отталкивает ее. Как же из него можно сделать «промокашку»?

Со временем выявились новые подсказки. При изучении сохранившейся технологической схемы процесса обнаружили, что в цеху был склад технического углерода (сажи) и узел гидрофилизации. Значит, в полиэтилен вводили сажу, причем это каким-то образом приводило к гидрофилизации полимера. Косвенно это подтверждалось серым цветом материала. Но зачем нужна сажа и как осуществлялось ее введение в полимер, к которому «ничего не липнет»? Вопросы задавать было некому...

Для начала изучили материал в лаборатории. Вот что удалось выяснить.

1. В составе капиллярно-пористого материала действительно содержится полиэтилен, что легко выявить по специфическому характеру горения и выделяющемуся при этом запаху парафина.

2. При попытке измерения индекса текучести расплава капиллярно-пористого материала вдруг оказалось, что он вообще не течет. И это при 190 °С (температура плавления полиэтилена – 125–132 °С)! Объяснить это можно только как следствие структурирования (сшивки) полимера, либо очень высокой молекулярной массой связующего материала.

3. Микроскопическое исследование капиллярно-пористого материала показало, что он имеет пористую структуру, которая образована гранулами размером от 25 до 160 мкм, сплавленными в местах соприкосновения (см. рис. 10.8). Этот факт подтверждает получение материала путем спекания порошка полимера.

4. Микроскопическое исследование показало также присутствие на поверхности гранул полимера мельчайших частиц технического углерода. Более того, сажа на поверхности полимера сохранялась даже после многократной промывки материала водой. Это означает, что мелкодисперсный углерод исключительно прочно удерживается на поверхности частиц полимера, вероятно, за счет внедрения и/или вплавления в неровности и микротрещины на их поверхности.

5. Вода, полученная после промывки материала, вызывает на руках характерное «мыльное» ощущение. Не исключено, что в составе материала есть поверхностно-активное вещество (ПАВ), которое постепенно вымывается водой.

Вот, пожалуй, и все, что удалось выяснить и о чем удалось догадаться к моменту начала работы по воссозданию капиллярно-пористого материала. Работу эту начали с попытки воспроизвести процесс спекания гранул полиэтилена. Сначала использовали вполне обычный порошкообразный полиэтилен низкого давления (ПНД марки 273–73 по ТУ 6–05–1870–97), распределили порошок в виде равнотолщинного слоя на стальной пластине толщиной 2 мм и установили эту пластину в горизонтальном положении в предварительно прогретый сушильный шкаф. После кратковременного прогрева при 180 °С пластину вынули из шкафа и дали остыть до комнатной температуры. Получили полупрозрачный гибкий лист полимера, микроскопическое исследование которого показало, что полученный материал не имеет пористой структуры. Частицы полиэтилена сплавились не краями, с образованием «ажурной» конструкции, а полностью, до практически полного слияния гранул. Быть может, мы перегрели порошок и надо снизить температуру и/или время термообработки? Однако варьирование температурно-временных параметров процесса спекания показало, что ни один из изученных вариантов (температура в пределах от 115 до 180 °С, время спекания от 4 до 20 мин) не позволяет выделить такой промежуточный этап процесса, при котором происходило бы сплавление частиц полимера только в местах их соприкосновения с образованием пористой структуры. При меньших температурах порошок полимера вообще не спекается и листового материала получить не удается.

Очевидно, что такой «цельносплавленный» материал в принципе не может иметь капиллярных свойств, а сам подход к получению пористой структуры требует кардинальных изменений. Не сразу, но выход все же был найден (все

кажется простым, когда уже сделано). Поскольку при спекании полимер оказался слишком текучим, надо использовать полимер с гораздо большей вязкостью или использовать принципиально другой подход к получению пористых структур.

В этой связи внимание исследователей привлек т. н. «сверхвысокомолекулярный полиэтилен» (СВМПЭ), производство которого неуклонно растет во всем мире в последние десятилетия. Этот полимер уникален во многих отношениях, в частности имеет очень высокую вязкость расплава (см. 6.1.3 и Приложение к главе 10, Технический экскурс № 4, п. 2).

Эксперимент полностью подтвердил справедливость этого предположения. Первые же опыты показали, что вязкость расплава СВМПЭ настолько высока, что сплавить порошок этого полимера до состояния сплошного листа является трудной задачей. Поэтому не потребовал значительных усилий и подбор температурно-временного режима спекания (см. ниже) порошка до пористого листового материала. Варьирование условий процесса позволило даже до определенной степени регулировать степень пористости листа и влиять таким образом на его капиллярные свойства. Микроскопическое исследование полученного материала показало, что частицы СВМПЭ действительно скреплены между собой не по всей поверхности (т. е. не глубоко сплавлены), а только «спаяны» по краям. В результате образовалась «ажурная» структура, очень близкая к структуре капиллярно-пористого материала советского производства (рис. 10.8).

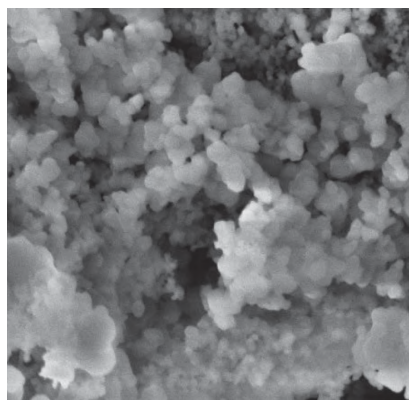


Рис. 10.8. Микрофотография капиллярно-пористого материала, полученного спеканием гранул полиэтилена

Описанный выше способ получения пористой структуры из порошка полиэтилена является только частью технологии производства капиллярно-пористого материала. Не менее важной и сложной задачей была разработка способа гидрофилизации полиэтилена, без чего не могло быть разговора о капиллярных свойствах. Для гидрофилизации несмачивающихся водой поверхностей широко применяются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Эти вещества (а их великое множество) имеют общую особенность строения молекул, называемую дифильностью. По сути это означает, что любая молекула ПАВ состоит, как минимум, из двух разнородных частей: гидрофильной и гидрофобной (размер последней часто гораздо больше размера первой). Каждая из этих частей молекул ПАВ, естественно, способна адсорбироваться³⁷ на близкой по природе поверхности. Это означает, что молекулы ПАВ будут за-

³⁷ Адсорбция – присоединение (сгущение) газообразного или растворенного вещества на поверхности раздела между фазами, осуществляемое с помощью межмолекулярных сил взаимодействия.

крепляться на поверхности, например, металла своей гидрофильной частью, оставляя снаружи слой гидрофобных участков своих молекул. В результате такой обработки металл приобретает свойство несмачиваемости водой.

Нам более интересен другой случай, когда молекулы ПАВ адсорбируются на несмачивающейся поверхности, используя при этом свой гидрофобный участок (обычно это углеводородный «хвост» молекулы ПАВ). Очевидно, что в этом случае гидрофильные участки молекул ПАВ окажутся снаружи, и частица, обработанная таким раствором, станет гидрофильной. Именно так «работают» мыло и стиральные порошки, которые гидрофилизуют и переводят в раствор (коллоидный) частицы загрязнений. В случае гидрофизации высокомолекулярных тел этот процесс идет аналогичным образом, но имеет ту невыгодную для нас особенность, что гранулы полимеров, а тем более монокристаллическое изделие, в силу самих способов формования имеют гладкую поверхность. Молекулам ПАВ трудно закрепиться на частицах полимера, которые таким образом хотя и гидрофилизуются, но легко теряют ПАВ при контакте с водой, т. е. просто смываются ею³⁸.

Вот и вспомнилась сажа, никак не отмывающаяся с гранул СВМПЭ в капиллярно-пористом материале советского производства (см. выше). Способность углерода дробиться до частиц очень маленького размера слишком хорошо известна всем, кто сталкивался с угольной пылью. От этой пыли столько неприятностей, начиная с вечной грязи на заводах резино-технических изделий и кончая силикозом у шахтеров. Но все в мире имеет свою положительную сторону, в данном случае выгода состоит в том, что угольная пыль в силу своей дисперсности способна проникнуть и закрепиться даже в микронеровностях на поверхности гранул полимера. С другой стороны, очень хорошо известна структура самих частиц сажи³⁹. Эти частицы имеют исключительно развитую поверхность, измеряемую сотнями квадратных метров на 1 г вещества.

Сопоставив все эти факты, нам осталось только догадаться, что сажа перед смешением с полимером была подвергнута обработке раствором ПАВ и высушена. Таким вот хитрым приемом советские технологи противодействовали

³⁸ Например, капиллярно-пористый материал «Мипласт», состоящий из спеченных гранул поливинилхлорида, в полной мере подвержен этому недостатку. Даже однократная отмывка листа «Мипласт» в избытке воды приводит к резкому ухудшению его капиллярных свойств.

³⁹ Такой непривлекательный, на первый взгляд, предмет, как сажа, является одним из наиболее крупнотоннажных химических товаров. В каждой шине легкового автомобиля содержится около 2 кг сажи, играющей роль усилителя, наполнителя и светостабилизатора резины. В авто, требующих особой защиты от статического электричества (бензовозы, медицинские машины), содержание сажи в шинах даже больше. Сажа незаменима в типографской и некоторых других красках, чернилах, аккумуляторах, резисторах, некоторых волокнах, а в период Первой мировой войны немцы из сажи производили дешевое безнитратное взрывчатое вещество LOX (англ. liquid oxygen – жидкий кислород). Изготавливался LOX пропиткой сажи жидким кислородом. К уникальным особенностям этого вещества относится непревзойденная способность к диспергированию (что оказалось так важно в нашем случае) и уникальная трудноуничтожимость сажи. Последнее обстоятельство создает немало проблем экологического характера.

склонности ПАВ смываться с полимерной поверхности: этому препятствовала угольная пыль, прочно удерживавшая молекулы ПАВ в силу своей сильно развитой площади поверхности и прочно удерживающаяся сама на поверхности частиц СВМПЭ в силу своей дисперсности.

В результате проведенных исследований была разработана технология получения капиллярно-пористого материала, включающая следующие стадии:

1. Приготовление раствора ПАВ (сульфонол) в водопроводной воде (из расчета 300 г в 800 мл воды);

2. Сушка технического углерода П-234, П-324 или П-245 (105–130 °С в течение 4–6 ч при периодическом перемешивании слоя порошка толщиной не более 2 см);

3. Измельчение технического углерода П-234, П-324 или П-245;

4. Приготовление пасты гидрофилизированного технического углерода из расчета 250 г сухого измельченного технического углерода П-234, П-324 или П-245 и 650 мл раствора сульфонола в водопроводной воде (см. п. 1);

5. Сушка пасты гидрофилизированного технического углерода (105–130 °С в течение 6–10 ч при периодическом перемешивании слоя толщиной не более 2 см);

6. Измельчение сухого гидрофилизированного технического углерода;

7. Смешение гранул сверхвысокомолекулярного полиэтилена «Тинолен» и гидрофилизированного технического углерода из расчета 500 г полимера на 25 г углерода;

8. Нанесение на непрерывнодвигающуюся стальную ленту равнотолщинного слоя (0,5–1,0 мм) смеси сверхвысокомолекулярного полиэтилена «Тинолен» и гидрофилизированного технического углерода;

9. Спекание смеси сверхвысокомолекулярного полиэтилена «Тинолен» и гидрофилизированного технического углерода на непрерывнодвигающейся стальной ленте при 170–180 °С в тоннельной печи с инфракрасными обогревателями;

10. Отделение⁴⁰ листа капиллярно-пористого материала от металлической подложки.

Разработанная технология была, таким образом, готова для внедрения.

На этом мы заканчиваем рассказ о решении нестандартных технологических задач. Читатель еще раз мог убедиться, что «полимерная специфика» позволяет грамотному и вдумчивому специалисту распутать клубок противоречивых требований и найти решение кажущейся неразрешимой проблемы.

⁴⁰ Непрерывную стальную ленту предварительно эпиламинировали, что очень облегчало последующее отделение листа полимера (см. Приложение к главе 7, Технический экскурс № 4, п. 5).

ПРИЛОЖЕНИЕ К ГЛАВЕ 10

Технический экскурс № 1

1. Полиимид структуры, изображенной на рис. 10.3, является хорошей иллюстрацией к общему случаю проблемы подбора материала для того или иного конкретного применения. Казалось бы, что можно было ожидать от этого полимера? По механическим свойствам он сильно уступает полипиромеллитимиду, что и понятно: боковые фенильные группы «разрыхляют» структуру, ослабляя межмолекулярные связи и ограничивая гибкость цепи. Растворимость – также далека от идеала (см. 10.2), термостойкость достаточна для данного применения, но также уступает прототипу, то же можно сказать о диэлектрических свойствах. Правда, большим «подарком» для исследователей оказалась неожиданно хорошая адгезия этого полиимида к алюминию и адгезия напыленных металлических структур к полимерному покрытию. И все же, специфическое сочетание свойств этого материала (в чем-то с запасом, а в чем-то на пределе возможности) позволило в итоге решить очень непростую техническую задачу. Это можно рассматривать как удачу, но нельзя отрицать и роль знаний, опыта, таланта и дара предвидения исследователей.

2. При кажущейся простоте процесс образования пленки из раствора полимера в полной мере несет признаки «полимерной специфики». Вот что происходит с раствором по мере удаления растворителя:

- на первой стадии образуется наружный, т. н. «воздушный», студнеобразный слой раствора, концентрация полимера в котором из-за высокой вязкости уже не способна выровняться за счет конвекционных токов;

- на второй стадии наблюдается объемная контракция (см. Полимерный словарь) нижележащего слоя раствора, в котором пока не возникло существенных внутренних напряжений, т. к. в нем еще сохранилась некоторая текучесть;

- и, наконец, на последней стадии происходит образование адгезионной связи подложки с концентрированным раствором полимера. Адгезия противостоит возникающим и нарастающим по мере удаления растворителя силам, в результате чего возникает радиально направленное (от центра к периферии образца) напряжение и соответствующая ориентация макромолекул. Так образуется пленка, т. е. полимерное изделие с двухмерной анизотропией механических свойств. Если же адгезия формирующейся пленки к подложке окажется недостаточной, то в тот или иной момент произойдет отслоение первой. В этом случае степень анизотропии и механические свойства образца будут невысокими.

Таким образом образуется фактически трехслойная пленка. Снаружи находится плотный, отрелаксировавший и ненапряженный, т. н. «воздушный» слой. В средней по толщине части образца находится полимер в преимущественно аморфном изотропном состоянии. А снизу образовался напряженный, ориентированный, т. н. «зеркальный» слой, который и несет основную механическую нагрузку при эксплуатации пленки.

3. За особые ценные свойства полигетероариленов, связанные с жесткостью их полулестничной структуры, приходится расплачиваться многочисленными технологическими проблемами. Ранее (см. 5.5) уже рассказывалось об особенностях растворов высокомолекулярных соединений, но случай растворимых полиимидов (и полигетероариленов вообще) требует дополнительного обсуждения. Целесообразно познакомить читателя с некоторыми тонкостями работы с этими полимерами. С одной стороны, полиимиды химически устойчивы и, в отличие от полиамидокислот, не разрушаются при хранении. С другой стороны, сильное межмолекулярное взаимодействие приводит к тому, что надмолекулярные структуры постепенно формируются уже в растворе. Эти процессы сопровождаются такими крайне нежелательными в технологическом отношении явлениями, как микро- и макрогелеобразование (см. также 5.5.1). Микрогелики достигают размеров, сравнимых с толщиной диэлектрического покрытия (5–10 мкм) и поэтому представляют собой дефект, отрицательно влияющий на диэлектрические свойства полимера. Более того, микрогелики представляют собой студни, образовавшиеся в пределах одной или нескольких макромолекул, и поэтому очень стабильны. Проблема усугубляется эластичностью этих частиц, что очень затрудняет очистку раствора методом фильтрования. Что касается макрогелеобразования, то очевидно, что образование студня в объеме всего раствора делает его формирование невозможным.

4. Микрогелики образуются как в концентрированных, так и в разбавленных растворах. Процесс идет самопроизвольно, но может резко ускоряться в присутствии в растворе даже ничтожных примесей веществ, молекулы которых обладают двумя (и больше) активными центрами. Такими свойствами обладают, например, диамины и дикарбонильные соединения, которые способны взаимодействовать с группами в цепи макромолекул и таким образом связывать последние.

5. Макрогелеобразование более характерно для концентрированных растворов, и хотя является обратимым⁴¹, но технологически все равно недопустимо, т. к. сопровождается образованием большого количества микрогеликов.

6. Работа с растворами полигетероариленов в амидных растворителях осложняется гигроскопичностью последних, причем поглощение влаги из воздуха быстро приводит к потере растворимости и образованию поверхностной плотной пленки высаженного полимера.

⁴¹ Студень раствора полиимиды может быть разрушен при перемешивании и подогреве примерно до 70–80 °С, но при последующем хранении этот раствор повторно, причем быстро, желируется, что говорит о существовании в нем устойчивых к нагреву надмолекулярных образований.

Технический экскурс № 2

1. Задача подбора или, тем более, синтеза полимера для специфического применения очень сложна. Дело здесь не столько в трудностях прогнозирования конкретного свойства материала (хотя это тоже непросто), сколько в необходимости сочетания в нем именно комплекса свойств, причем в определенных пределах и в определенных условиях эксплуатации. Поясним это умозрительным, но наглядным примером. Пусть вероятность удачного подбора данного свойства полимера (достаточная величина адгезии к стали, например) составляет 5 % (а это довольно оптимистичная цифра). Пусть требуется еще, чтобы полимер был растворим в летучих и дешевых растворителях, имел теплостойкость по Мартенсу не менее 120 °С, чтобы покрытие выдерживало контакт с водой хотя бы в течение 10 суток и имело кислородный индекс не менее 25. Вероятность «попадания» в каждое из этих требований тоже пусть будет равна 5 %. Тогда, согласно законам теории вероятности, можно ожидать, что весь комплекс запрошенных свойств полимера осуществится в одном из $(0,05)^5 = 3,125 \cdot 10^{-7}$ случаев, т. е. с вероятностью около 0,00003 %.

2. Математика – великая наука, но подход, приведенный в предыдущем пункте, страдает формализмом. Поиск полимера в наше время не идет вслепую, путем подбора. Существует уже много научных, эмпирических и полуэмпирических способов резко повысить вероятность «попадания в десятку». Яркий пример – теория термостойкости и некоторые подходы к повышению растворимости высокомолекулярных соединений (см. гл. 8). В то же время обеспечение оптимального сочетания в полимере ряда эксплуатационных и технологических свойств остается проблемой.

Технический экскурс № 3

1. К нарушению стехиометрического (т. е. эквивалентного) соотношения мономеров и к снижению степени полимеризации полимера при поликонденсации приводят, например, реакции электрофильных мономеров (диангидридов и ди-хлорангидридов поликарбоновых кислот) с молекулами воды и растворителя, реакция концевых аминогрупп растущей цепи с низкомолекулярным продуктом самой поликонденсации (обычно это хлористый водород) или образование комплексных связей между молекулами растворителя и функциональными группами мономера и полимера.

2. Высокоэластические свойства реакционного раствора полиамидокислоты проявляются, например, при его вытекании из колбы, которое происходит очень медленно. Струю жидкости (или правильнее назвать ее эластомерной жидкостью?) можно при этом разрезать ножницами и наблюдать, как верхняя ее часть некоторое время двигается вверх против силы тяжести. Природа этого явления – вязкоэластичность раствора, в котором длинные и гибкие макромолекулы способны после снятия напряжения проявлять «энтропийную» упругость (см. 5.4).

3. Для измерения молекулярной массы полимеров существует несколько способов, но наиболее простой из них – вискозиметрический, т. е. основанный на измерении вязкости растворов полимеров. Этот метод был предложен Г. Штаудингером (см. 4.4.2), который использовал его для доказательства цепного строения макромолекул.

4. Несколько слов об условиях синтеза полиамидокислот. Реакцию проводят путем добавления порошка диангидрида тетракарбоновой кислоты к раствору диамина в амидном растворителе. Диангидрид добавляют порциями при постоянном перемешивании и охлаждении реактора. Так достигается меньшее влияние растворителя и других веществ на электрофильные молекулы этого вещества. Соотношение мономеров – близкое к эквимолярному (часто используется небольшой избыток диангидрида для компенсации его потерь), концентрация раствора – 15–25 % по массе. Синтез заканчивают через 1–3 часа после завершения дозирования второго мономера при условии прекращения роста вязкости раствора.

Технический экскурс № 4

1. Существует несколько способов изготовления пористых структур. Довольно широкое применение нашел, например, способ вымывания из полимерной матрицы вплавленного в нее при формовании растворимого вещества. Так изготавливают специальный материал для сепараторов аккумуляторов поровинил, используя в качестве растворимого (вернее, гидролизующегося) компонента крахмал.

Пористость некоторых полимерных материалов достигается также за счет вымывания добавок растворимых в воде солей металлов.

Другой способ – термическое разложение в расплаве полимерной матрицы специальных веществ – порофоров. Порофоры при нагреве разлагаются с выделением большого количества газа. Именно так изготавливают всем известный вспененный полистирол, который в обиходе часто называют просто пенопластом. Правда, в этом случае получаются несообщающиеся друг с другом, «закрытые», как это принято называть, поры.

Есть еще вариант использования волокнистых конструкций из целлюлозных или гидрофильных минеральных волокон. Формование листа капиллярно-пористого материала в этом случае осуществляется по технологии изготовления бумаги.

2. Из физической химии полимеров известно, что зависимость вязкости расплава гибкоцепного полимера от его молекулярной массы имеет степенной характер с показателем степени около 3,4. Это означает, что увеличение длины макромолекулы полиэтилена сопровождается очень быстрым ростом вязкости его расплава. Простой расчет показывает, что удвоение молекулярной массы такого полимера вызовет увеличение вязкости его расплава в $2^{3,4} = 10$ раз, а утроение – уже в $3^{3,4} = 42$ раза. Эти соображения косвенно подтверждаются аномально высокой вязкостью расплава связующего из советского капиллярно-пористого материала (см. 10.4).

ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Книга была бы неполной без описания процессов переработки полимеров, в результате которых мы и получаем то множество красивых и очень нужных изделий, которые нас окружают. Специально для молодых людей отметим, что переработка полимеров является не только очень важным направлением в технологии полимерных материалов, но самостоятельной и очень востребованной специализацией. Здесь мы ограничимся только кратким обзором основных методов формования высокомолекулярных соединений. Перечислим эти методы: экструзия, литье под давлением и термореактивное формование, прессование и каландрование. Есть и вспомогательные методы переработки: формование раздувом, вакуумное формование, пултрузия, формование на холоде и штамповка из листа, нанесение покрытий, центробежное литье, вспенивание, ламинирование. Возможны и другие подходы к классификации методов переработки полимеров.

Экструзия (от англ. extrusion – выталкивание, выдавливание) – возможно, наиболее распространенный в настоящее время метод переработки термопластичных полимеров; с его помощью изготавливаются в очень большом количестве волокна, пленки, ленты, листы, стержни и трубы, а также пластифицированные смеси для последующего литья под давлением. Именно экструзионным методом изолируют электрические провода. Экструзия заключается в том, что гранулированный термопласт разогревается паром или электричеством в цилиндре экструдера, одновременно перемещаясь вдоль последнего с помощью червячного шнека (рис. 11.1). В конце экструдера расплав полимера продавливается через головку с определенным профилем, и после охлаждения получается готовое изделие. Если профиль был щелевой, то получают лист или пленку¹, если кольцевой, а в головку одновременно с расплавом подается металлическая проволока – изолированный провод.

¹ К пленкам обычно относят материал с толщиной не более 25 мкм, более толстостенные изделия принято называть листом. Широкую пленку (с продуктами раскроя которой обычно мы и имеем дело) часто изготавливают методом раздувания. Экструдированную пленку подвергают дополнительной ориентационной (одно- или двухосной) вытяжке; для пленки, полученной раздувом, в этом нет необходимости.

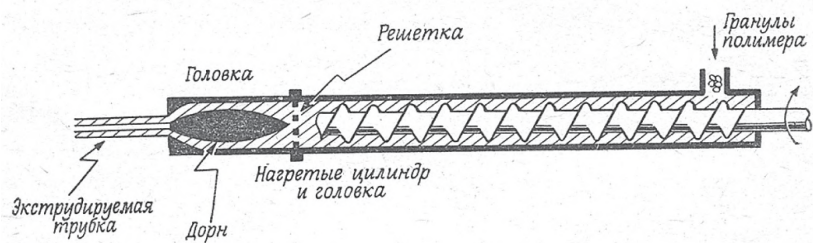


Рис. 11.1. Схематическое изображение экструдера и его работы

Перерабатывать таким способом можно как твердые, так и мягкие, каучукоподобные материалы, например полиэтилен, поливинилхлорид и его сополимеры, эфиры целлюлозы, синтетические и натуральный каучук, а также полиамиды и полиэтилентерефталат.

Литье под давлением – наиболее быстрый, практичный и легко автоматизируемый метод переработки полимерных термопластов и реактопластов² в изделия сложной формы. Технология заключается в предварительном разогреве гранул полимера (олигомера) в специальной камере, после чего расплав с помощью плунжера или червячного механизма быстро вдавливается в холодную форму и автоматически удаляется из последней. Преимущества: высокая производительность, практическая безотходность, точность изготовления деталей. Недостатки: возможность сохранения в изделиях внутренних напряжений, высокая стоимость литьевых форм.

Прессование – наиболее старый метод переработки как термопластов (обладающих низкой текучестью), так и реактопластов. Имеет несколько разновидностей: холодное прессование с последующим прогревом (термопласты), горячее прессование (реактопласты). При этом прессование может быть прямым и трансферным, которое несколько напоминает литье под давлением, т. к. сырье предварительно подогревается в трансферной полости (рис. 11.2).

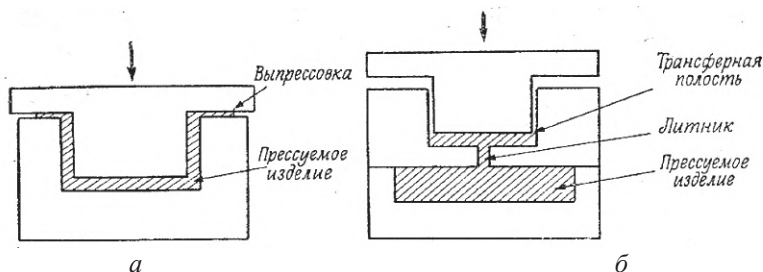


Рис. 11.2. Схематическое изображение прямого (а) и трансферного (б) прессования пластмасс

Каландрование – метод, заключающийся в разогреве полимерного материала на первой паре валков с формованием листа, пропускании листа через

² В случае применения реактопластов метод носит название «термореактивное формование».

регулируемый зазор другой пары валков, с приданием ему определенной толщины и/или профиля, охлаждению и сматыванию готового изделия в рулон (рис. 11.3). При каландровании можно не только изготавливать листовый материал, но и дублировать его с тканью или другим листовым материалом, а также выдавливать на поверхности листа рельеф. Метод применяется в основном для переработки полимерных материалов на основе поливинилхлорида и др. термопластов.

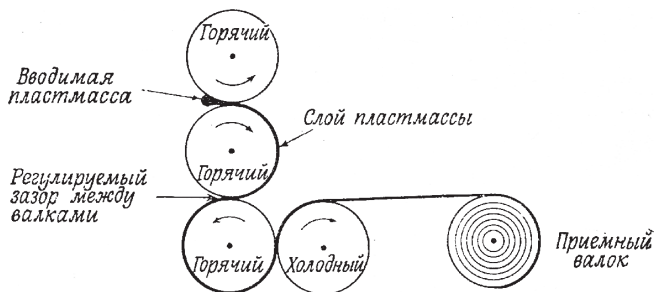


Рис. 11.3. Схема процесса каландрования полимерного материала

Вспомогательные методы формования называют так потому, что они включают в общий технологический процесс один из основных методов переработки полимеров. Широко применяется в последние годы **выдувное формование**,

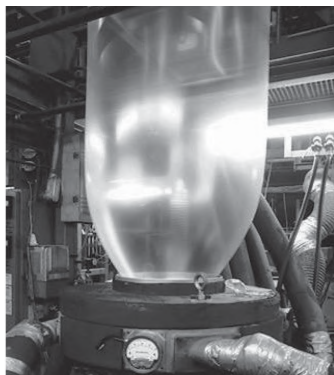


Рис. 11.4. Изготовление полипропиленовой пленки методом выдувного формования

которое используют для изготовления пленок, бутылок и других емкостей. Необходимое количество материала формуют в виде трубы с помощью экструдера. Затем заплавляют один конец и смыкают вокруг полимерной заготовки две половины специальной разборной формы. Подавая внутрь горячей пластмассовой трубы сжатый воздух, ее раздувают до образования готового изделия, наружная поверхность которого повторяет внутренний рельеф формы. В случае изготовления этим методом пленки нет необходимости в применении разъемной формы (рис. 11.4), но раздув сопровождают продольной вытяжкой. Метод позволяет изготавливать изделия крупного размера и вместимости: контейнеры, бочки, канистры, буй³.

³ Отметим еще раз вездесущность «полимерной специфики», которая в данном случае заключается в том, что крупногабаритные полые изделия можно изготовить и без дорогостоящего оборудования (но со смекалкой и воображением). Если изготовить форму соответствующих размеров (например, из гипса или из папье-маше, обработанном полимерным раствором) и наносить на нее из термопистолета струйки расплавленного полимера таким образом, чтобы их края и торцы смыкались между собой, то можно добиться получения цельного крупного изделия. В частности, так изготавливают очень привлекательных полистирольных Дедов Морозов и снеговиков размером в человеческий рост.

Вакуум-формование заключается в разогреве листа термопласта до размягчения. Затем его помещают поверх формы так, что вакуум засасывает пластик в полости и выемки последней. После этого лист охлаждают, и он затвердевает. Так изготавливают, например, крупногабаритные секции стен, которые из-за вязкости полимера было бы невозможно «пролить» с помощью стандартного экструдера. Дополнительным преимуществом метода является использование недорогих штампов и оборудования.

Ламинирование – получение слоистых материалов (ламинатов) из бумаги или ткани, пропитанной термореактивной смолой. Первоначально в качестве связующего использовались только фено- и аминопласты, при отверждении которых выделяется вода и некоторые другие низкомолекулярные вещества. По этой причине такие ламинаты изготавливали при нагреве и высоком (до 7 МПа) давлении. Появление непредельных полиэфиров и эпоксидных смол, отверждение которых протекает по полимеризационному механизму, позволило резко снизить давление. Под воздействием температуры и давления слои полимера и наполнителя спекаются, и именно так изготавливают простые предметы и заготовки: листы, стержни или трубы.

Декоративные ламинаты, имитирующие различные породы дерева, мрамор и т. п., широко применяются для изготовления столешниц и для облицовки стен. В производстве слоистых материалов для промышленного использования в качестве пропитки используются формальдегидные смолы, а в производстве светлоокрашенных декоративных материалов – меламиновые, полиэфирные и эпоксидные смолы (см. 7.1.3, 7.6 и 7.8).

Среди армированных пластиков мы чаще всего сталкиваемся с полиэфирными и эпоксидными смолами, усиленными стекловолокном или углеволокном. Многие полиэфирные слоистые материалы можно изготовить контактным прессованием, формуя наполненный волокном материал в открытых формах и вулканизируя их под действием тепла, света или катализаторов.

Листовой материал, представляющий собой волокнистый наполнитель, пропитанный неотвержденным реактопластом, называется препрегом (см. Полимерный словарь) или ламинатом последующего формования (англ. post-forming laminate). Такие полуфабрикаты нашли широкое применение в производстве крупногабаритных силовых деталей (корпусов ракет, лодок, катеров и т. п.)

Центробежное литье заключается в распределении порошка или сразу расплава полимера по внутренней поверхности вращающейся обогреваемой литейной формы. Далее следует быстрое охлаждение с получением на изделии точного отпечатка внутреннего рельефа формы. От материала формы в данном случае требуется высокая теплопроводность, поэтому используются литой алюминий или бериллиевая бронза. Метод имеет определенное распространение для изготовления крупных толстостенных и полых деталей, имеющих форму тел вращения. Основное преимущество – простые и дешевые литейные формы. Недостаток – метод применим только для достаточно текучих расплавов полимеров и пластизолов (см. 6.3). Центробежным литьем

можно формовать и реактопласты, если последние способны к отверждению в условиях процесса. Наиболее типичное полимерное сырье для этого метода формования: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид.

Вспенивание осуществляется за счет разложения порофора (см. Полимерный словарь) в расплаве полимера, находящегося в обогреваемой форме. Полимерная пена быстро заполняет весь внутренний объем формы. Существует технология получения пенопластов, содержащих готовые твердые полые сферы – т. н. синтактические пены (см. Полимерный словарь), а также метод, заключающийся в растворении в полимерной матрице при повышенном давлении летучей жидкости или газа (пентан, фреоны, азот, диоксид углерода). Сброс давления в момент, когда полимер обладает достаточной текучестью, сопровождается резким снижением растворимости газа и вспениванием композиции. Метод очень производителен и дешев. Широко применяется для изготовления упаковочных материалов (всем известные пенополистирол и пенополиуретан).

Очень удобно и изящно с технологической точки зрения изготовление пенополиуретанов. В этом случае газ (CO_2) выделяется из одного из мономеров, концевые изоцианатные группы которого подвергаются гидролизу специально введенной в систему водой. Поликонденсация, вспенивание и формование изделий происходит одновременно (см. 7.3).

Иногда применение вспенивания – единственный способ изготовления крупных деталей, которые иначе были бы слишком тяжелыми и инерционными. К этим случаям относится изготовление пенополиимида для заполнения внутреннего объема радаров.

Метод заливки заключается в том, что жидкий полимерный материал (обычно смола-реактопласт) заливают в полую форму, при необходимости нагревают, и после образования сшитого полимера изделие извлекают из формы. Точность изготовления, возможность получения деталей сложной конфигурации и низкие производственные затраты – главные преимущества этого процесса; недостаток – невысокая производительность. Наиболее типичные полимеры, которые можно перерабатывать таким образом: непредельные полиэфиры, полиуретаны, эпоксидные смолы, полисилоксаны. Разновидностью метода является заливка электронных схем полимеризующимися составами, что дает наиболее надежную защиту от влаги и ударов. Еще одно применение метода: заливка неполностью заполимеризовавшимся полиметилметакрилатом различных предметов: бабочек, монет, миниатюр и т. п. После медленной «дополимеризации» получаются красивые и оригинальные сувениры.

Метод отливки пленок из раствора сравнительно малораспространен из-за экологических проблем и заключается в формовании полимерной пленки на непрерывной ленте или барабане. Метод получил развитие при производстве пленок из триацетатцеллюлозы, вторичной целлюлозы, неразмягчающихся термостойких полимеров (см. гл. 8, полигетероарилены).

Большое распространение получил в последние годы непрерывный и дешевый метод формования длинных профильных изделий, получивший название

«**пултрузия**» (от англ. pool – тянуть и extrusion – экструзия). Метод сочетает совместную экструзию связующего и волокнистого наполнителя с последующими охлаждением и вытягиванием непрерывного профиля с другой стороны установки. Очень важно, что таким образом можно получать длинные профильные изделия из композиционных материалов с ориентированным длинноволокнистым наполнителем. В качестве связующего применяется в основном поливинилхлорид, а наполнителя – стеклонить.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Написание книг является для мужчин наилучшей возможностью понять, что это такое – вынашивание детей¹.

*Норман Мейлер (1923–2007),
американский писатель*

Итак, стоило ли писать и читать эту книгу? Судить вам, добросовестный, трудолюбивый и любознательный читатель, но сам факт того, что вы достигли заключительного раздела, позволяет надеяться на лучшее.

Чего же добивались авторы? О, они хотели многого. Поделиться накопленным опытом, знаниями и мыслями, рассказать об истории науки о высокомолекулярных соединениях, отдать дань памяти и глубочайшего уважения ученым и изобретателям ее создавшим. Была также сделана амбициозная попытка представить в популярной форме широкую картину научного поиска, рассказать о непростых, но таких важных и интересных свойствах полимеров. Возможно даже, что авторам удалось создать в книге некую специфическую атмосферу, так сказать, «химически-полимерно-интеллектуальную среду», комфортную для исследователя уже действующего или будущего. А еще читатель-эрудит нашел в книге некоторые малоизвестные исторические и технические сведения, которые, быть может, окажутся как любопытными, так и полезными.

Да, все это так, но главной нашей целью было заронить искру интереса к науке и технике в сердца молодых людей. Кто знает, как зарождается этот интерес? С первой не очень-то удачной попытки приклеить каблук канцелярским клеем или с ремонта автомобиля под руководством отца? С уроков талантливой и равнодушной учительницы? С желания быть похожим на кого-то, кто показался в юности таким недостижимо умным и умелым, а может быть и с книги, вовремя попавшей в руки...

Можно ли предсказать и понять, как и почему появляются настоящие исследователи и мастера? Вряд ли, ведь часто их приход совершенно нелогичен, прямо противоположен общим тенденциям жизни, но если эта книга хоть немного поможет вам в начале творческого пути, то авторы смогут счесть свои труды бесполезными².

¹ Перевод с англ. наш, в оригинале: Writing books is the closest men ever come to childbearing.

² Что касается неполноты, неточностей и других недостатков нашей работы, то хотелось бы привести высказывание Д.И. Менделеева, обращенное по этому же поводу к читателям его знаменитых «Основ химии»: «...уповаю на то, что найдутся люди, которые припомнят, что науки необъятны, а силы отдельного лица ограничены».

ПОЛИМЕРНЫЙ СЛОВАРЬ

Абляция (от лат. *ablatio* – отнятие) – унос массы с поверхности твердого тела потоком горячих газов, обтекающих эту поверхность. Абляция происходит в результате одновременно протекающих процессов эрозии, расплавления и сублимации материала. Наружный слой абляции обычно полностью разрушается и поэтому иногда его так и называют: «жертвенный слой». Абляционные вставки и покрытия используют для защиты частей летательных аппаратов и ракетных двигателей.

Адгезия (от лат. *adhaesio* – притяжение, сцепление) – сцепление приведенных в контакт разнородных тел. Может быть обусловлена как межмолекулярным взаимодействием, так и химической связью.

Аддукт (от лат. *adductus* – приведенный, притянутый) – термин, не имеющий однозначного толкования. В общем случае аддукты – это соединения с точно не установленным строением, образовавшиеся в результате реакций присоединения.

Азеотропная смесь (азеотроп), (от греч. *a* – приставка, означающая отрицание или отсутствие к.-л. свойства, *zeo* – киплю и *trope* – поворот, изменение) – жидкие смеси, характеризующиеся равенством составов равновесных жидкой и паровой фаз. Очевидно, что такие смеси невозможно разделить ректификацией при данных условиях, но поскольку их летучесть часто выше летучести компонентов, то их используют, например, для быстрого удаления влаги.

Анизотропия – (от греч. *anisos* – неравный и *tropos* – направление) – зависимость физических свойств (механических, оптических, электрических и др.) вещества от направления.

Антипирен, он же ретардант, он же ингибитор горения, он же *flame retardant* (от греч. *anti* – приставка, означающая противодействие, и *pyr* – огонь) – вещество, понижающее горючесть полимерного материала. Механизм действия может заключаться либо в создании препятствий для проникновения кислорода к поверхности материала (пропитка, покрытия), либо в выделении при повышенных температурах негорючих газов, выполняющих аналогичную функцию, либо в способности дезактивировать свободные радикалы, через образование которых протекает термоокислительная деструкция полимера (т.н. ценное ингибирование).

Аппретирование (от фр. *apprêter* – окончательно отделявать) – операция заключительной отделки ткани, придающая последней специальные свойства (несминаемость, гидрофобность, безусадочность и др.). Заключается в пропитке ткани растворами различных веществ – крахмала, жиров, антисептиков, желатина, камедей, оксиэтилового эфира целлюлозы, латекса ПВХ и др. полимеров (см. также *Импрегнирование*).

Вулканизация – процесс химического взаимодействия каучука с серой или с некоторыми серосодержащими (а также с некоторыми органическими) вещества-

ми. Приводит к образованию резины, в которой поперечные химические связи между макромолекулами полимера («сшивки») придают последнему прочность и стабильность формы, а сохранение достаточно длинных гибких участков между этими связями обеспечивает сохранение эластичности материала.

Высокоэластичность – способность некоторых полимерных тел (эластомеров), а также некоторых полимерных и неполимерных конструкций (пружины, войлоки) проявлять очень большие (до нескольких сотен процентов) обратимые деформации.

Высокоэластичность вынужденная (квазипластичность) – характерная для многих высокомолекулярных тел способность проявлять при достаточной нагрузке (предел вынужденной высокоэластичности) очень большую деформацию, которая, в отличие от каучуков, не исчезает при снятии нагрузки. Эта деформация, тем не менее, имеет эластическую природу и не является пластической (необратимой). Восстановление формы образца возможно при условии его нагрева до температуры стеклования данного полимера или набухания в растворителе.

Гелькоут (от англ. gel – гель, студень и coat – покрытие, слой) – пигментированные полиэфирные (реже полиэпоксидные) смолы, которые наносятся на поверхность матрицы и являются первой стадией создания крупных стеклопластиковых изделий. Именно гелькоут определяет конечный внешний вид изделия.

Герметики (термин связан с именем греческого бога Гермеса, в числе обязанностей и способностей которого было и искусство закупорки бутылок) – пастообразные или вязкотекучие композиции на основе полимеров или олигомеров, которые наносят на болтовые, заклепочные и др. соединения с целью предотвращения утечки рабочей среды через зазоры конструкции.

Гидрофильность и гидрофобность (от греч. hydor – вода, phileo – люблю, phobos – страх) – термины, характеризующие степень межмолекулярного взаимодействия данного вещества и воды. Гидрофильные вещества смачиваются водой, иногда набухают или даже растворяются в ней. Гидрофобные вещества ведут себя противоположным образом.

Глобулы полимерные (от лат. globulus – шарик) – вид надмолекулярного образования высокомолекулярных соединений, представляющий собой одну или несколько макромолекул, свернувшихся в сферическую частицу. Глобулы образуются в тех случаях, когда межмолекулярное взаимодействие между сегментами макромолекул превышает их взаимодействие с внешней средой (например, с растворителем).

Гуммирование (от лат. gummi – камедь) – нанесение резинового или эбонитового (или комбинаций этих материалов) покрытия на изделия из металла или железобетона с целью их защиты от коррозии или истирания. Такой защитный слой способен выдержать действие 40–50 % серной или плавиковой кислоты, но не стоек к щелочам.

Денатурация белков (от лат. de – от, из, без; natura – природные свойства, сущность) – характерное для белков нарушение конформации макромолекул, а именно вторичной и третичной структуры без разрыва пептидных связей. Происходит под действием различных физических и химических факторов (повышенная температура, воздействие многих химических веществ, УФ и солнечный

свет) и сопровождается потерей растворимости и физиологической активности, отвердеванием. Денатурация белков широко применяется в кожевенной и пищевой промышленности (дубление кож и термообработка пищевых продуктов).

Изотропия (от греч. *isos* – равный и *trpos* – направление) – независимость свойств вещества от выбранного направления (ср. анизотропия).

Импрегнирование (от лат. *impregnation* – наполнение) – пропитывание пористого материала, такого как дерево или ткань, особенно методом замачивания его в жидкости. В отличие от *аппретирования* (см. выше) чаще применяется в случаях, когда обработка имеет целью предохранить материал или человека от действия каких-либо вредных факторов – микроорганизмов, химических отравляющих веществ и т. п.

Камеди, они же гумми (от греч. *kommidion*, *kommi* – слизь) – густые соки, выделяющиеся из надрезов коры некоторых деревьев и выполняющие в последних защитные и заживляющие функции. По химической структуре – полисахариды сложного состава, растворимы или набухают в воде; в эфире и спирте обычно не растворимы, запаха часто не имеют, вкус сладковато-слизистый или пресный.

Каучуки жидкие – синтетические олигомеры, при отверждении (вулканизации) которых образуются резиноподобные материалы. Наиболее распространены диеновые, кремнийорганические, уретановые и полисульфидные (тиоколовые) жидкие каучуки. Применяются в производстве резино-технических изделий, массивных шин, обуви, герметиков.

Кислородный индекс (КИ) – наименьшая доля кислорода в его смеси с азотом, при которой еще возможно свечеобразное горение полимерных материалов в условиях специальных испытаний. Так, жесткий полиуретан имеет КИ = 15,3; полиэтилен – 17,4; древесина – 21 (это содержание кислорода в воздухе); поливинилхлорид – 40; тефлон – 95.

Клетки эффект (эффект Франка-Рабиновича) – задержка совместного существования пары радикалов в микропространстве, ограниченном окружающими молекулами. Прямым следствием эффекта является повышение вероятности рекомбинации радикалов. Эффект клетки имеет место в конденсированных средах (жидкости и твердые тела) и усиливается по мере снижения скорости диффузии радикалов в данной среде. В высокомолекулярных соединениях эффект клетки нарастает в ряду: эластомер – стеклообразный полимер – кристаллический полимер – полимер лестничной (спиро-) структуры – полимер паркетной структуры. Эффект клетки имеет большое значение как фактор, увеличивающий термостойкость и снижающий скорость термодеструкции полимеров.

Коксовый остаток (коксовое число) – масса (в процентном отношении к массе исходного материала) карбонизированного продукта термической деструкции полимера. Является одной из характеристик термостойкости полимера и определяет, наряду с низкой теплопроводностью, теплотой деструкции и абразивной устойчивостью, качество полимерных абляционных материалов.



Коллоидные (от греч. *kolla* – клей и *eidos* – подобный) **растворы** – двухфазные мелкодисперсные системы, неустойчивые термодинамически, но способные сохранять видимость гомогенности в течение длительного времени. Размер частиц растворенного вещества в таких растворах составляет несколько десятков ангстрем, т. е. это наносистемы. Для коллоидных растворов характерен ряд специ-

фических свойств, близких к некоторым свойствам растворов полимеров: низкая скорость диффузии, неспособность частиц растворенного вещества пройти через полупроницаемую мембрану, низкий уровень осмотического давления и т. п.

Компаунды (от англ. compound – смешивать, составной, сложный) – композиции на основе полимеров, олигомеров или мономеров, предназначенные для заливки или пропитки токопроводящих схем или деталей с целью их изоляции в составе электро- и радиоаппаратуры. Могут содержать в качестве основы эпоксидные (наибольшее распространение) или полиэфирные смолы, жидкие кремнийорганические каучуки, мономеры для получения полиакрилатов и полиуретанов, битумы, канифоли, церезины.

Композиты полимерные, или полимерные композиционные материалы (от лат. composio – составление) – многокомпонентные материалы, состоящие из полимерной матрицы (связывающего), армированной наполнителями из волокон, нитевидных кристаллов, тонкодисперсных частиц и др. Путем подбора состава и свойств наполнителя и матрицы, их соотношения, ориентации наполнителя можно получить материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств.

Конверсия (от лат. conversio – превращение, изменение) – степень превращения исходных веществ в конечные продукты, измеряется в процентах.

Конденсированные циклы – ароматические и алифатические, углеродные или содержащие гетероатомы циклы, имеющие общие связи (как, например в молекулах нафталина или антрацена: , ). В английском языке такие циклы называются более образно – fused cycles, т. е. «сплавленные» циклы. Присутствие в макромолекулах конденсированных циклов снижает гибкость цепи, но повышает термостойкость полимера.

Контракция (от англ. to contract – стягиваться, давать усадку) – процесс сокращения размеров полимерного тела, происходящий при испарении растворителя, реализации скрытых напряжений под действием нагрева или действия растворителя, а также в результате кристаллизации или протекания реакций «сшивки», циклизации и т. п.

Конформация макромолекулы – форма макромолекулы в данный момент времени, другое название – поворотный изомер.

Конфигурация макромолекулы – структура, конкретная последовательность групп и связей в макромолекуле.

Крип (от англ. to creep – ползание, ползучесть), др. название вязкопластичность – способность многих твердых полимеров, находящихся при температуре ниже температур плавления или стеклования, проявлять пластическую деформацию при длительной нагрузке, формонеустойчивость.

Лаки – растворы природных или синтетических пленкообразующих веществ в органических растворителях.

Липкость – первоначальная адгезия, связанная со способностью вещества смачивать данную поверхность, см. также *Тэкайферы*.

Ловушки радикалов – вещества, способные поглощать и дезактивировать свободные радикалы – частицы, являющиеся активными агентами цепного процесса распространения огня. Подобными свойствами обладают некоторые соединения сурьмы, фосфора, галогенсодержащая органика и др.

Макромолекула – молекула высокомолекулярного вещества, построенная из большого числа (сотни или тысячи) атомов, связанных между собой силами главных валентностей. Макромолекула может иметь линейное, разветвленное и пространственное (трехмерное, сетчатое, «сшитое») строение.

Механодеструкция – разновидность механохимического процесса, заключающаяся в разрушении части связей в макромолекуле под действием механического напряжения. Часто происходит при переработке полимерных материалов: измельчении, продавливании расплавов через капилляры, вальцевании, обработке ультразвуком и т.п. Эти процессы широко применяются в технологии для оптимизации свойств полимерных материалов, а также для инициирования вторичных процессов – привитой сополимеризации, сшивки макромолекул в трехмерную сетку и т. п., но могут играть и отрицательную роль, приводя к ухудшению свойств материала под действием статической или динамической нагрузки (утомление полимеров).

Молекулярно-массовое распределение – мера полидисперсности полимера, т. е. широты распределения макромолекул по длине (вернее, по молекулярной массе) в данном полимере. Сильно влияет на технологические параметры переработки полимера, описывается кривыми распределения полимергомологов по молекулярным массам.

Мономер – низкомолекулярное соединение, молекулы которого способны реагировать между собой или с молекулами других соединений с образованием полимеров.

Мономерные звенья, они же повторяющиеся звенья или просто «звенья» – многократно повторяющиеся в макромолекуле группировки, которые являются остатками молекул мономеров.

Непредельные органические соединения – вещества, молекулы которых содержат кратные, т. е. двойные или тройные связи углерод–углерод. Такие вещества имеют высокую химическую активность в реакциях присоединения и окисления, а также в реакциях полимеризации.

Наполнители – различные вещества органического и минерального происхождения, добавляемые в полимерное связующее для улучшения механических и других свойств, а также удешевления получаемого полимерного материала (компози́та). Типичные наполнители: сажа, каолин, стекловолокно, древесные опилки, волокнистые материалы.

Нетканые материалы – полотна и другие изделия, в которых волокна соединяются в единое целое без применения операций прядения или ткачества, а за счет склеивания, прошива, термкреплений, межволоконных молекулярных связей и т. п. Нетканые материалы очень дешевы в производстве и имеют хорошие эксплуатационные свойства, применяются в качестве тепло- и звукоизоляционных, упаковочных, фильтровальных, прокладочных материалов, основы для полимерных покрытий (искусственная кожа, линолеум, клеенка). К нетканым материалам относятся, в том числе, бумага, картон, войлоки.

Олигомеры – гомологи полимеров с низкой молекулярной массой, отличающиеся по физическим свойствам настолько, что могут быть разделены на индивидуальные химические соединения.

Ретардант – см. *Антипирен*.

Пенопласты – материалы, содержащие в твердой полимерной матрице замкнутые или сообщающиеся газонаполненные ячейки. В последнем случае эти материалы называют поропластами.

ПДК – см. Предельно допустимая концентрация.

Пиллинг (от англ. peeling – отслаивание, расслоение) – склонность волокон и нитей (особенно из синтетических полимеров) к самопроизвольному расщеплению, разделению на мельчайшие волоконца. Основная причина этого явления – низкие диаметр химических волокон, коэффициент трения скольжения между волокнами, правильная (с круглым поперечным сечением) форма и гладкая поверхность последних. Пиллингом называют также отслаивание лакокрасочных покрытий, например, дефект покрытий под названием «апельсиновая корка» (по англ. – orange peeling). Термин пиллинг применяется также в косметологии.

Пластическая масса, она же пластмасса, она же пластик (от греч. plastikos – формировать или делать пригодным для формования; лат. plasticus – способный к формованию) – материал, состоящий из полимера и добавок, модифицирующих его свойства: наполнителя, пластификатора, красителя, противостарителя, светостабилизатора и т. п. Большинство полимеров применяются в форме именно пластмасс.

Пластизоли – коллоидные растворы полимеров в органических жидкостях, обладающие вязко-пластическими свойствами. Могут содержать пластификаторы, ПАВ, наполнители и другие добавки. Используются для формования изделий из полимеров (особенно из ПВХ), имеющих слишком высокую вязкость и/или недостаточную растворимость.

Пластификаторы (др. название – мягчители) (от греч. plastos – лепной, пластичный и лат. facio – делаю) – вещества, добавление которых к полимеру уменьшает его температуры стеклования и хрупкости, снижает вязкость расплава, механическую прочность, повышает гибкость и эластичность материала.

Пленкообразующие вещества – основные компоненты любых лакокрасочных материалов, придающие этим материалам способность к образованию пленки при нанесении на подложку. Большинство пленкообразующих веществ – реакционноспособные олигомеры разветвленного или линейного строения, а также полимеры, обычно не содержащие реакционноспособных групп.

Повторяющиеся звенья – см. *Мономерные звенья*.

Полигетероарилены – полимеры, содержащие в повторяющемся звене макромолекулы в качестве фрагментов ароматические карбоциклы (например, бензольные или нафталиновые) и гетероциклы (например, имидазольные, оксадиазольные). Ароматические карбоциклы могут быть соединены в цепи с гетероциклами простой связью (полуэстничные элементы структуры) или конденсированы (см. Конденсированные циклы), как, например, в полипиромеллитимидах (см. 10.2). Наиболее распространены 5- и 6-членные циклы. Ряд полигетероариленов получил распространение из-за удачного сочетания высоких термо- и термостойкости с хорошими механическими и другими эксплуатационными свойствами.

Поликонденсация – процесс образования макромолекулы путем взаимодействия друг с другом реакционных центров всех реагентов системы. Характерные особенности поликонденсации – исчезновение функциональных групп в каждом

акте присоединения, ступенчатый (поблочный) характер роста макромолекулы и исчезновение мономера на ранних стадиях процесса.

Полимергомологи – полимеры, макромолекулы которых построены из одинаковых звеньев и различаются только степенью полимеризации.

Полимеризация – процесс образования макромолекулы путем последовательного присоединения молекул мономера к реакционным центрам реагентов системы. При этом повторяющиеся звенья образующегося полимера не отличаются по составу от исходных мономеров, а мономер исчерпывается только в конце процесса.

«Полимерная специфика» – предложенный авторами данной книги термин, обозначающий весь спектр своеобразных свойств высокомолекулярных соединений, связанный, прежде всего, с их молекулярным строением, а именно с наличием длинных и гибких макромолекул, с «расщеплением» свойств этих веществ на свойства макромолекулы как целого и свойства их кинетически независимых участков – сегментов, а также с резким различием свойств полимерных тел вдоль макромолекул и в поперечном направлении.

Полимеры (от греч. *polymeros* – состоящий из многих частей, многообразный) – химические соединения с высокой молекулярной массой (от нескольких тысяч до нескольких миллионов), молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся группировок (мономерных звеньев). Атомы, входящие в состав макромолекул, соединены друг с другом силами главных и (или) координационных валентностей.

Полимеры кардовые (от лат. *cardo* – петля) – полимеры, в основной цепи которых присутствует четвертичный атом углерода, входящий одновременно в состав бокового цикла.

Полимеры сетчатые (они же «сшитые», трехмерные, пространственные или пространственно-структурированные) – полимеры, состоящие из макромолекул, связанных поперечными химическими связями. Эти полимеры нерастворимы, неплавки и более термостойки, чем их аналоги линейного молекулярного строения. Понятие «молекула» для таких полимеров теряет смысл.

Порофоры, они же порообразователи (англ. – *blowing agents*) – вещества, вводимые в состав полимерных материалов для образования в последних системы закрытых или сообщающихся пор. Представляют собой или легколетучие жидкости (например, фреоны, пентан) или разлагающиеся при подогреве с выделением газа соединения (карбонаты, азонитрилы, производные азодикарбоновой кислоты и другие органические соединения).

Праймер (от англ. *primer* – грунтовка, подслой) – средство для предварительной обработки поверхности, в т. ч. перед склейкой.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) – максимальное количество вредных веществ в единице объема воздуха, которое при ежедневном воздействии на организм в течение длительного времени не вызывает патологических изменений или заболеваний. Измеряется в мг/м^3 . Для очень опасной синильной кислоты $\text{ПДК} = 0,3 \text{ мг/м}^3$; для практически безопасного этанола – 1000 мг/м^3 .

Премиксы (от англ. *pre* – перед, *do, mix* – смесь, смешивать) – реактопласты, представляющие собой смеси термореактивной смолы с наполнителем и другими компонентами. Премиксы превосходят препреги (см. ниже) того же состава

по текучести (что важно при изготовлении изделий сложной конфигурации), но уступают по прочностным характеристикам конечного изделия.

Препреги (от англ. pre – перед, до, impregnation – пропитка) – реактопласты, приготовленные пропиткой термореактивным связующим волокнистого наполнителя (ткани, бумаги, рубленого волокна, нитей, лент). Препреги перерабатывают прессованием, вакуумным формованием, намоткой и др.

Промоторы (от лат. promoveo – продвигать, помогать) – вещества, добавление которых в небольших количествах к катализаторам увеличивает их активность, селективность или стабильность.

Пропелленты (от лат. propellentis – выгоняющий, толкающий) – 1) инертные химические вещества, с помощью которых в аэрозольных баллонах создается избыточное давление, обеспечивающее вытеснение из упаковки активного состава и его диспергирование в окружающей среде; 2) ракетное топливо.

Релаксация (от лат. relaxatio – ослабление, расслабление) – процесс постепенного перехода полимерной системы в новое состояние равновесия под действием внешних факторов или, наоборот, возвращения в первоначальное состояние равновесия после прекращения действия сил, выведших ее из этого состояния. Релаксация высокомолекулярных соединений может требовать для своего полного завершения значительного времени – несколько суток или даже месяцев. Релаксационные процессы определяют комплекс необычных физико-механических и физико-химических свойств высокомолекулярных соединений.

Ретардант (от лат. retardatio – замедление, задержка) – см. *Антипирен*.

Сегмент кинетический или механический (сегмент Куна) – минимальная длина молекулярной цепи полимера, начиная с которой проявляется ее кинетическая гибкость. Отражает гибкость макромолекулы: чем он меньше, тем больше гибкость. Сегмент Куна является не реальным участком цепи, а эквивалентной величиной, характерной особенностью которой является зависимость размера от внешних условий. В общем случае чем дальше от равновесного состояния находится макромолекула, тем больше ее кинетический сегмент, вплоть до равенства величин сегмента и самой макромолекулы при предельной вытяжке последней.

Сиккативы (от позднелат. Siccativus – высушивающий) – катализаторы окислительной полимеризации («высыхания») растительных масел, компоненты олиф, масляных лаков, алкидных, эпоксиэфирных и других маслосодержащих лакокрасочных материалов, ускоряющие их пленкообразование. По химическому составу сиккативы представляют собой соли металлов, чаще всего свинца, марганца, кобальта и жирных кислот, например кислот, содержащихся в льняном масле.

Синергизм (от греч. synergeia – совместное действие) – реакция системы на совместное действие нескольких факторов, превышающая реакцию на действие каждого фактора в отдельности.

Синерезис – самопроизвольное расслоение студня на более плотный студень и низкомолекулярную жидкость. Происходит вследствие прогрессирующего межцепного взаимодействия и вытеснения части растворителя. Может происходить при охлаждении, замедленном протекании межмолекулярного или химического взаимодействия макромолекул, а также под высоким давлением.

Синтактическая пена (сферопласт) – полимерный композиционный материал (пена), в котором наполнителем служат стеклянные или полимерные полые сфе-

ры. Введение микросфер не только улучшает механические свойства материала, но и существенно замедляет его термически инициированный распад. Известны, например, весьма термостойкие синтактические полибензимидазольные пены.

Смолы природные – вещества, выделяемые в жидкой форме (бальзамы) в основном тропическими и хвойными растениями (в частности, при их ранениях) и застывающие на воздухе до твердого состояния. Основной состав – смоляные кислоты и их соединения. До создания синтетических полимеров эти вещества были немногими доступными пленкообразующими, т.е. основой красок, клеев, сургуча, линолеума, грампластинок, липкого слоя медицинских пластырей и т. п. Устаревший и некорректный термин «смола» до сих пор иногда применяется к синтетическим полимерам. Наиболее известные природные смолы: копалы, шеллак, сандарак, даммара, канифоль, янтарь, ладан.

Спирополимеры (от лат. *spira* – извилина) – циклоцепные полимеры, в которых циклы соединены через один общий атом, причем это четвертичный атом углерода, одновременно входящий в состав обоих соседних циклов.

Стекло и углепластики – композиционные материалы, в которых в качестве наполнителя используется стекло- или углеродное волокно соответственно. Благодаря отличным механическим (а для углепластика еще и водостойким) свойствам эти материалы широко применяются в самых различных, в т. ч. в передовых областях техники.

Степень полимеризации – число мономерных (повторяющихся) звеньев в макромолекуле полимера.

Студень (полимерный) – лишенная текучести двухкомпонентная система, образующаяся при молекулярном диспергировании низкомолекулярной жидкости в полимере, между цепями которого имеются поперечные связи (химические или межмолекулярные).

Тиксотропия (от греч. тиксис – прикосновение и тропэ – изменение) – обратимое изменение физико-механических свойств полимерных и дисперсных систем при механическом воздействии в изотермических условиях. Проявляется обычно в снижении вязкости дисперсных систем при перемешивании и в ее восстановлении после прекращения воздействия.

Тэкайферы (от англ. *tackifier* – агент, вещество, способствующее липкости или клейкости, клейкий агент; отечественное, но непривившееся название «липкогены») – вещества, усиливающие липкость. Типичным тэкайфером является канифоль, входящая в состав многих клеев, например клеев типа БФ.

Углепластики – см. *Стеклопластики*.

Ударная вязкость – работа удара, необходимая для разрушения образца, отнесенная к единице площади его поперечного сечения. Испытание проводится на маятниковом копре, образцы имеют форму брусков $10 \times 15 \times 2$ мм.

Фибриды (вероятно, от лат. *fibra* – волокно) – оригинальная форма полимерных полупродуктов, т. н. волокнистое полимерное связующее. Для увеличения связующих свойств полимер в данном случае не переводят в раствор или в расплав, а идут по пути максимального увеличения площади поверхности волоконца, а также придания им разветвленной и извитой формы. Это достигается высаживанием раствора полимера в осадитель в условиях сильного гидродинамического сдвига. Одновременным вытягиванием и расщеплением струек вязкого раствора, ориен-

тацией макромолекул и отверждением полимера удается добиться образования волоконце требуемого строения – фибридов. Фибриды применяются для изготовления бумаг на основе синтетических полимеров: ароматических полиамидов, полиформальдегида, полипропилена, полистирола и др.

Фильерное набухание (эффект Барруса) – увеличение (в несколько раз) поперечного размера полимерного изделия на выходе из фильеры при литьевом формовании или при экструдировании. Явление связано как с действием нормального (т. е. перпендикулярного к направлению движения) напряжения, так и с высокоэластической реакцией полимерной жидкости на сжатие. Последний фактор вызван релаксационными процессами макромолекул, подвергнутых сильной деформации.

Флегматизатор (гр. *phlegma* – слизь, мокрота) – присадка к ракетному топливу, пороху или взрывчатому веществу, уменьшающая его чувствительность к внешним импульсам (например, ударным или электрическим) и увеличивающая его химическую стабильность (флегматизацию).

Форполимер – полимер, молекулы которого содержат реакционноспособные группы и поэтому способны к образованию полимера другой структуры. Иногда термин «форполимер» (или «преполимер») применяют также по отношению к олигомерам, содержащим реакционноспособные группы и способным к образованию высокомолекулярных полимеров (например, новолак и резол – форполимеры фенолформальдегидных пластиков).

Функциональные жидкости – не являющееся общепринятым название жидких рабочих материалов, применяющихся в различных областях техники. К функциональным жидкостям относят: теплоносители, смазочные материалы, гидравлические жидкости и некоторые другие подобные материалы. К олигомерным и высокомолекулярным функциональным жидкостям предъявляется ряд общих требований: стабильная вязкость, термостойкость, определенная плотность, высокая теплоемкость и т. д.

Футеровка (от нем. *das Futter* – подкладка) – защитная внутренняя облицовка химических или тепловых агрегатов

Химическое течение – необратимая деформация сшитых полимеров, протекающая через разрыв химических связей. Часто сопровождается образованием новых химических связей. Применяется при пластикации каучуков, при синтезе привитых сополимеров (см. Механодеструкция).

Эластомер – полимер, способный при определенных условиях проявлять *высокоэластичность*.

Эмали (эмалевые краски) – суспензия пигментов в лаках.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Большая Советская энциклопедия / под ред. Б.А. Введенского. М.: Б. сов. энцикл., 1949–1958. Т. 1–51.

Большая Советская энциклопедия / под ред. О.Ю. Шмидта. – М.: Сов. энцикл., 1932–1934. Т. 1–62.

Большая Советская энциклопедия / под ред. А.М. Прохорова. М.: Сов. энцикл., 1969–1978. Т. 1–30.

Техническая энциклопедия / под ред. Л.К. Мартенса. М.: Сов. энцикл., 1927–1934. Т. 1–26.

Химическая энциклопедия / под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энцикл., 1988–1995. Т. 1–4.

Химический энциклопедический словарь / под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энцикл., 1983. 792 с.

Энциклопедия полимеров / под ред. В.А. Каргина и В.А. Кабанова. М.: Сов. энцикл., 1972–1977. Т. 1–3.

Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона. 1890–1904 [Электронный ресурс.] М., 2002. 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).

Microsoft Encarta CD'04 Version 13.0.0.0531 [Электронный ресурс.] Encyclopedia: Redmond, WA, USA: Microsoft Encarta, 2003. – эл. опт. диски (CD-ROM) 1,2,3.

Britannica CD'99. Encyclopedia: Knowledge for the Information age. [Электронный ресурс.] Chicago: Encyclopedia Britannica, Inc., – 1999. – эл. опт. диска (CD-ROM).

Grolier Multimedia Encyclopedia. Deluxe Edition, Version 11.01M. [Электронный ресурс.] / Grolier Interactive Inc. – 1999. – эл. опт. диски (CD-ROM) 1,2.

Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. М.: Химия, Ленингр. отд., 1982. 76 с.

Барашков Н.Н. Полимерные композиты: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1984. 128 с.

Бастанов В.Г. 300 практических советов. М.: Московский рабочий, 1992. 284 с.

Бюллер К.У. Теплоустойчивые полимеры. М.: Химия, 1984. 1056 с.

Веселовский Р.А. Регулирование адгезионной прочности полимеров. Киев: Наукова думка, 1988. 176 с.

Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова Г.И. Выдающиеся химики мира. М.: Высш. шк., 1991. 662 с.

Вольфсон С.А. От колбы до реактора. М.: Химия, 1982. 224 с.

Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 742 с.

Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. М.: Высш. шк., 1986. 496 с.

Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Физика в мире полимеров. М.: Наука, 1989. 208 с.

Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физической химии полимеров. М.: Химия, 1967. 232 с.

- Козловский А.Л. Клеи и склеивание. М.: Знание, 1976. 64 с.
- Копылов В.В. В мире полимеров. М.: Знание, 1983. 176 с.
- Копылов В.В. Штурм теплового барьера. М.: Наука, 1977. 120 с.
- Копылов В.В. Штурм теплового барьера. М.: Наука, 1977. 120 с.
- Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969. 412 с.
- Никитин М.К., Мельникова Е.П. Химия в реставрации. М.: Химия, 1990. 304 с.
- Паншин Ю.А. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 232 с.
- Папков С. П. Полимерные волокнистые материалы. М.: Химия, 1986. 224 с.
- Полиимиды – класс термостойких полимеров / под. ред. М.И. Бессонова. Л.: Наука, 1983. 328 с.
- Полищук В.Р. Мастерские науки. М.: Наука, 1989. 286 с.
- Попова Г.С., Будтов В.П., Рябикова В.М. Анализ полимеризационных пластмасс. Л.: Химия, 1988. 304 с.
- Пурмаль А.П. Слободецкая Е.М., Травин С.О. Как превращаются вещества. М.: Наука, 1984. 176 с.
- Смирнова О.В., Ерофеева С.Б. Поликарбонаты. М.: Химия, 1975. 288 с.
- Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979. 264 с.
- Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.М. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975. 256 с.
- Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А., Слонимский Г.Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1967. 514 с.
- Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
- Технология пластических масс / под. ред. В.В. Коршака. М.: Химия, 1976. 606 с.
- Трилор Л. Введение в науку о полимерах. М.: Мир, 1973. 240 с.
- Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. шк., 1981. 656 с.
- Эскин В.Е. Мир невидимых великанов. М.: Наука, 1976. 192 с.
- Пат. №2425919 РФ. Бумагоподобный композиционный материал на основе минеральных волокон с использованием в качестве связующего солей алюминия и поливинилацетатной эмульсии (ПВАЭ) / В.К. Дубовый [и др.]; заявл. 15.04.2010. 6 с.
- Пат. №2544997 РФ. Способ получения полиамидокислот с заданной степенью полимеризации из высокоактивных мономеров / Е.Б. Свиридов; заявл. 26. 02.2014. 6 с.
- Пат. 2569687 РФ. Способ получения полиамидокислот с концевыми реакционноспособными группами и с заданной степенью полимеризации / Е.Б. Свиридов; заявл. 19. 02.2015. 10 с.
- Mark J.E., Allock H.R., West R. Inorganic Polymers. Second edition. Oxford University Press, 2005. 338 p.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Обращение к читателю	6
Глава 1. Что такое полимер и чем полимеры отличаются от других веществ	8
1.1. Что может быть интересного в этих полимерах	10
1.2. Особенности поведения полимеров при приложении механической нагрузки	20
1.3. Высокоэластическое состояние полимеров	22
1.4. Склонность полимеров к переходу в анизотропное состояние	23
1.5. Зависимость величины деформации от скорости приложения нагрузки	25
1.6. Растворы и расплавы полимеров	26
Приложение к главе 1	28
Глава 2. Кому, когда и зачем потребовались полимеры	32
Глава 3. Какие бывают полимеры	38
Глава 4. Очерки истории развития химии и технологии полимеров ..	43
4.1. Немного о природных полимерах	44
4.2. Первые искусственные полимеры и их создатели	45
4.2.1. Первые искусственные пластмассы	49
4.2.2. Первые искусственные волокна	56
4.2.3. Искусственные пластмассы, волокна и пленки начала XX века	59
4.3. Сок «плачущего дерева» и синтетические каучуки	63
4.3.1. Натуральный каучук	63
4.3.2. Краткий и простой рассказ о долгой и трудной истории создания синтетических каучуков	69
4.4. Путь к вершине, или как создавались синтетические полимеры	75
4.4.1. Первые, «случайные» синтетические полимеры	76
4.4.2. Начало эры синтетических полимеров	78
4.4.3. Кто доказал, что полимер – это полимер, и почему это так важно	82
4.4.4. Бурное послевоенное развитие химии и технологии полимеров	85
4.4.5. Поликонденсация и судьба Уоллеса Карозерса	88
Приложение к главе 4	90

Глава 5. Почему у полимеров необычные свойства	134
5.1. Релаксационные явления	134
5.2. Три агрегатных состояния вещества и четыре физических состояния полимеров	138
5.3. «Стеклянные» полимеры	143
5.3.1. Вынужденная высокоэластичность полимеров	148
5.3.2. Волокна полимерные и не только	151
5.4. Каучук – ни на что не похожее вещество. Энтропия и «энтропийная упругость»	154
5.5. Растворы, расплавы, студни и смеси полимеров	161
5.5.1. Пластификация полимеров и полимерные студни	167
5.5.2. Смеси полимеров	170
5.6. Кристаллы и надмолекулярные образования в полимерах	171
<i>Приложение к главе 5</i>	171
 Глава 6. Современные синтетические полимеры. «Большая четверка»	190
6.1. Полиэтилен – полимер «счастливчик»	195
6.1.1. Полиэтилен высокого давления	196
6.1.2. Открытие Карла Циглера. Полиэтилен низкого давления	204
6.1.3. Полиэтилен среднего давления и другие виды этого полимера	207
6.2. Открытие Джулио Натта. Полипропилен	211
6.3. Поливинилхлорид	214
6.4. Полистирол	218
<i>Приложение к главе 6</i>	221
 Глава 7. Полимерная «мозаика» (экспресс-путешествие по миру полимеров)	227
7.1. Полиэфирные смолы	227
7.1.1. Полиэтилентерефталат	228
7.1.2. Алкидные смолы	231
7.1.3. Полиэфиры предельные и непредельные	234
7.1.4. Полиарилаты	236
7.1.5. Поликарбонат	236
7.1.6. Поливинилацетат	240
7.1.7. Полиформальдегид	242
7.2. Кремнийорганические полимеры	247
7.3. Полиуретаны	249
7.4. Эфиры и другие производные полиакриловой кислоты	254
7.5. Фторопласты	262
7.6. Эпоксидные смолы	266
7.7. Полиамиды	270
7.8. Фено- и аминопласты	276
7.9. Композиционные материалы	279
7.10. Что и как можно склеить с помощью полимеров	284
<i>Приложение к главе 7</i>	293

Глава 8. Термостойкость и термостойкие полимеры	304
8.1. Как сделать макромолекулу прочнее	307
8.2. Зачем нужно растворять термостойкие полимеры	318
8.3. Как сделать термостойкие полимеры растворимыми	320
<i>Приложение к главе 8</i>	323
Глава 9. Неорганические полимеры	332
9.1. Природные неорганические полимеры	333
9.2. Синтетические неорганические полимеры	335
9.2.1. Полифосфазены.....	335
9.2.2. Прекерамические неорганические полимеры	338
<i>Приложение к главе 9</i>	342
Глава 10. Несколько примеров решения нестандартных технических задач с помощью полимеров	344
10.1. Случай первый. Покрытие, к которому ничего не липнет	344
10.2. Случай второй. Полимер, который умел сам себя «лечить»	347
10.3. Случай третий. Полимер, который «хотел быть слишком боль- шим»	354
10.4. Случай четвертый. «Водолюбивый» полиэтилен	361
<i>Приложение к главе 10</i>	366
Глава 11. Основные способы переработки полимерных материалов	370
Заключение.....	376
Полимерный словарь	377
Список литературы	388

Научно-популярное издание

Свиридов Евгений Борисович
Дубовый Владимир Климентьевич

КНИГА О ПОЛИМЕРАХ

**Свойства и применение, история и сегодняшний день
материалов на основе высокомолекулярных
соединений**

Оригинал-макет и дизайн обложки *Е.А. Банниковой*

Подписано в печать 28.01.2016. Формат 70×100/16.
Усл. печ. л. 31,68. Тираж 500 экз. (1-й з-д 1–120). Заказ № 3749.

Издательский дом им. В.Н. Булатова САФУ
163060, г. Архангельск, ул. Урицкого д. 56