Настольная книга терминов и понятий для специалистов полимерного направления

г. Казань

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

НАСТОЛЬНАЯ КНИГА ТЕРМИНОВ И ПОНЯТИЙ ДЛЯ СПЕЦИАЛИСТОВ ПОЛИМЕРНОГО НАПРАВЛЕНИЯ

Словарь терминов и понятий

Казань
Издательство КНИТУ
2016

УДК 678
ББК 24.7

Авторы: И. Х. Гараев, А. М. Кочнев, Л. А. Зенитова, Н. Г. Ибрагимов, А. Е. Голубев, Э. Н. Ибрагимов, Р. А. Гараев

Настольная книга терминов и понятий для специалистов полимерного направления : словарь терминов и понятий / И. Х. Гараев [и др.]; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2016. – 408 с.
ISBN 978-5-7882-2065-9

В краткой форме представлена информация, касающаяся терминологии, используемой в описании синтеза, структуры, испытаний и исследований основных эксплуатационных характеристик полимерных материалов: изложены понятия, определения, наиболее часто встречающиеся в практической деятельности работников при производстве полимеров.

Предназначен для самостоятельной работы студентов, обучающихся по специальностям полимерного направления, аспирантов, работников предприятий, занимающихся синтезом мономеров, полимеров, переработкой и испытанием полимеров, а также для сотрудников научно-исследовательских и опытно-конструкторских институтов.

Подготовлен на кафедре «Технологии синтетического каучука».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: помощник директора по научной работе
ФКП «Гос. НИИХП» д-р техн. наук *Н. Б. Завьялова*
гл. науч. сотр. ФКП «Казанский пороховой завод»,
д-р техн. наук, проф. *Е. Л. Матухин*

ISBN 978-5-7882-2065-9

© Авторы, перечисленные на обороте титула, 2016
© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Введение……. 11
Агенты антимикробные…… 13
Адгезия…… 14
Анализ дифференциальный термический (ДТА)…… 16
Анализ концевых функциональных групп……. 17
Анализ рентгеноструктурный полимеров……. 20
Анализ элементный…… 22
Аномалия вязкости полимеров…… 24
Антиозонаты…….. 26
Антиоксиданты……. 28
Антипирены…… 31
Антипластификация……. 37
Антирады…… 38
Антистатики…….. 39
Балансы материальный и тепловой химического процесса…….. 42
Боропластики……. 47
Вещества пленкообразующие…….. 49
Вещества поверхностно-активные…….. 51
Вещества поверхностно-активные ионогенные…… 52
Вещества поверхностно-активные неионогенные…… 52
Вещества поверхностно-активные образующие мицелл…… 53
Вещества поверхностно-активные не образующие мицелл….. 53
Взрыв тепловой…… 54
Влагопроницаемость полимеров……. 55
Водостойкость полимеров…… 56
Волокнит…… 57
Восстановление высокоэластическое (присадка)……. 58
Вулканизация…….. 59
Высокоэластичность……..…….. 61
Высокоэластичность вынужденная……. 63
Вязкость полимеров……..…….. 63
Вязкость по Муни……. 65
Газообразователи……..…….. 67
Газообразователи физические……. 69
Гелеобразование……. 71
Гель-эффект…….. 73
Гетинакс……..…… 75

Гибкость макромолекулы…….. 75
Гомополимер…….. 78
Гранулирование полимеров…….. 79
Графит…… 80
Грунтовки…… 82
Гуммирование…… 84
Гуттаперча……... 85
Дендриты…… 86
Деполимеризация……... 87
Деструкция полимеров…….. 88
Дефекты надмолекулярной структуры…… 91
Деформация полимеров…… 93
Диаграммы фазовые растворов полимеров…… 94
Дилатометрия…… 96
Дихроизм в полимерах…….. 97
Долговечность полимеров…… 99
Жаростойкость……... 100
Жидкости неньютоновские……... 100
Жизнеспособность…… 103
«Жучки» при пластификации полимеров…….. 104
Закон Фика…….. 104
Зольность полимеров…… 105
Идентификация полимеров…….. 105
Изделия латексные…… 110
Изомеры оптические…….. 112
ИК-спектрометрия…….. 112
Индекс расплава…… 114
Испытания механические пластических масс…… 115
Испытания механические резин……... 116
Калориметрия…… 121
Калориметрия дифференциальная сканирующая (ДСК)……... 122
Карбидопластики …….. 123
Карбоксильная группа в полимерах…… 124
Катализ…… 125
Катализаторы…….. 125
Каучу́ки……... 129
Классификация красителей……... 131
Классификация лаков по составу……. 133
Классификация синтеза полимеров…….. 134

Классификация полимеров по способам синтеза…… 136
Классификация технологии полимеров……... 140
Классификация реакторов по гидродинамической обстановке…. 142
Классификация реакторов по конструктивным характеристикам 143
Классификация реакторов по режимам работы…….. 144
Классификация реакторов по способу организации процесса….. 144
Классификация реакторов по условиям теплообмена…… 145
Классификация реакторов по фазовому составу реакционной смеси…… 147
Классификация реакторов по характеру изменения параметров процесса во времени…….. 147
Клеи полимерные……... 148
Клетки эффект…… 150
Композиты углерод-углеродные…….. 151
Конфигурация макромолекул……... 152
Конформация макромолекул……..... 153
Красители…… 155
Краски…….. 156
Краски порошковые……... 157
Кристаллизация…….. 159
Кристаллизация вторичная…… 161
Кристаллизация первичная……... 162
Лаки…… 162
Лигнин……. 166
«Лотос-эффект»…….. 166
Макроионы…….. 167
Макромолекула……... 169
Маркировка лакокрасочных материалов на упаковке…… 170
Масса молекулярная…….. 172
Масс-спектроскопия полимеров……... 178
Материалы композиционные полимерные…….. 180
Материалы лакокрасочные (ЛКМ)……. 181
Мембраны ионитовые…… 183
Мерсеризация……. 185
Металлопластики……... 186
Механодеструкция……. 187
Мицелла…….. 188
Модификация химическая полимеров……. 189
Модуль упругости…….. 192

Модуль Юнга…….. 194
Молекулярная масса средневязкостная……... 195
Молекулярная масса среднемассовая…….. 195
Молекулярная масса среднечисловая…….. 196
Мономер…….. 196
Морозостойкость полимеров…… 197
Нанесение печати на полимеры…… 199
Нанокомпозиты…….. 202
Наполнители……... 206
Наполнители красок…….. 207
Напряжения остаточные…… 213
Номенклатура красителей……. 214
Определение двойных связей (бромное число)…….. 215
Определение кислотного числа…… 217
Органопластики…….. 217
Ориентация полимеров…….. 219
Отвердители…… 221
Отходы полимеров……. 222
Параметр ориентационный Цветкова…….. 225
Параметры термодиамического сродства…… 226
Пеноматериалы микробаллонные…… 228
Пенопласт…… 230
Пенопласт поливинилхлоридный……. 231
Пенопласт полистирольный…… 232
Пенопласт полиуретановый…….. 233
Пенопласт полиэтиленовый…….. 233
Переработка пластических масс……... 234
Переход фазовый…… 236
Пигменты красок…… 237
Пикнометрия……... 238
Плавление……... 238
Пластикат…… 239
Пластикация каучуков……... 240
Пластикация пластмасс…… 241
Пластификаторы…… 242
Пластификация……... 243
Пластичность…….. 247
Пластмассы газонаполненные…….. 248
Пленки полимерные…….. 249

Плотность кажущаяся…… 250
Плотность полимеров…… 251
Плотность энергии когезии…….. 251
Податливость полимеров……. 253
Поликонденсация в расплаве…… 254
Поликонденсация в растворе…… 255
Полимеризация……... 256
Полимеризация газофазная……... 263
Полимеры стереорегулярные…… 264
Получение пленки поливом дисперсии полимера…….. 265
Получение пленки каландрованием полимера…… 266
Получение пленки поливом расплава полимера…… 267
Получение пленки строганием заготовок полимера…….. 267
Поликонденсация межфазная……... 268
Полимеризация анионная…….. 270
Полимеризация в массе……. 270
Полимеризация катионная…… 273
Полимеризация координационно-ионная…… 274
Полимеры живущие…….. 275
Полимерцемент…….. 276
Полиморфизм……. 277
Поропласт……... 278
Пост-эффект…… 280
Потери гистерезисные……... 280
Премиксы…… 283
Препреги……. 283
Прессование полимера…….. 284
Пре-эффект……. 286
Проницаемость диэлектрическая полимеров…….. 286
Противоутомители резин……. 288
Прочность полимеров…… 289
Прочность полимеров электрическая……... 290
Распределение молекулярно-массовое…… 291
Растворители красок…….. 292
Растворы полимеров…….. 292
Реактор…… 293
Реакции сшивания исходных молекул……. 294
Реакция гетерогенная……. 296
Реакция гомогенная……... 296

Реакция полимеров – особенности…….. 297
Режимы переработки пластмасс…….. 297
Резины……. 299
Резины губчатые……. 299
Релаксация в полимерах…… 301
Реология полимеров…….. 304
Реопексия…… 307
Сверхсопряжение……... 308
Светостабилизаторы…… 308
Светостойкость полимерных материалов…… 310
Свойства полимеров электрические……. 311
Связи водородные…….. 313
Связи сопряженные…… 313
Связующие красок……. 313
Сегмент Куна…… 314
Синерезис…… 314
Система организации макромолекул……... 315
Содержание гидроксильных групп…….. 316
Содержание изоцианатных групп……. 317
Содержание эпоксидных групп…… 317
Соединение высокомолекулярное…… 318
Сольватация…… 318
Сополимер……... 319
Состав гранулиметрический полимеров…….. 320
Состояние полимеров жидкокристаллическое……... 321
Состояние физическое полимеров…… 323
Сотопласты……. 323
Спектроскопия атомно-эмиссионная (АЭС)……... 325
Спектроскопия колебательная полимеров……... 326
Стабилизация полимеров…… 327
Стабилизация резонансная…… 328
Старение полимеров…….. 328
Стеклование…… 332
Стеклование механическое……... 334
Стеклование структурное…….. 334
Стеклопластики…… 336
Степень кристалличности……. 337
Степень полимеризации…… 339
Стереоизомерия…… 339

Структура концентрированных растворов полимеров…….. 341
Структура надмолекулярная……. 342
Структура химическая макромолекул……. 343
Структурообразователи……. 345
Студни……. 345
Сферолиты…… 347
Температура каплепадения……... 349
Температура плавления……. 349
Температура плавления полимеров…….. 350
Температура стеклования полимеров…….. 352
Теплоемкость полимеров...…… 354
Теплота полимеризации…… 356
Термодинамика процессов полимеризации…… 357
Термогравиметрия полимеров…… 360
Термолюминесценция полимеров…… 361
Термоэластопласты…… 362
Технология переработки вторичных полимеров…… 363
Течение химическое……... 365
Тиксотропия…… 367
Турбулентность высокоэластическая…….. 367
Углепластики…….. 368
Усадка полимеров…….. 370
Усталость динамическая……... 372
Устойчивость термодинамическая……... 373
Фильтрование и адсорбционая очистка растворов полимеров…. 374
Формирование сетчатых структур…… 375
Формование центробежное……... 377
Форполимер…… 377
Фотоупругость полимеров…… 378
Фракционирование полимеров……. 379
Функциональность……. 383
Хемилюминесценсия полимеров…….. 384
Хроматография полимеров……... 385
«Хрящи» в каучуках……... 388
Центры реакционные мономеров, олигомеров и полимеров……. 389
Число газовое…….. 390
Шпаклевка……... 391
Эбониты…… 394
Экстракция…….. 395

Экструзия расплава полимера…….. 395
Эластичность…… 396
Элемент газоструктккрный…… 396
Эмали……. 397
Энергия внутренная…….. 398
Энергия Гельмгольца…… 398
Энергия Гиббса…….. 398
Энтальпия…… 399
Энтальпия кристаллизации полимеров…….. 399
Энтальпия при растворении полимеров…… 401
Энтропия……. 403
Эпитаксия……... 403
Этролы……. 404
Эффект индуктивный (индукционный)…….. 405
Эффект мезомерный…….. 405
Явления гистерезисные в полимерах……... 405

ВВЕДЕНИЕ

Словарь «Настольная книга терминов и понятий для специалистов полимерного направления» представляет собой однотомное краткое справочное издание понятий, терминов по разделам синтеза, анализа структуры, переработки и исследования свойств полимеров и полимерных композиционных материалов. На практике, особенно у начинающего работника, часто возникает проблема быстрого осмысления тех или иных терминов, использующихся в процессе работы. С целью решения этих проблем вызвана необходимость создания данного словаря.

Термины, понятия в области полимерной химии возникали по мере развития науки о полимерах. Значительная часть приведенных в словаре терминов встречается в различных разрозненных специализированных монографиях, статьях, многотомных энциклопедиях, справочниках и т.д. Такая разбросанность информации создает неудобство для пользователей. Авторы стремились написать словарь, где материалы собраны в компактном, доступном и максимально кратком виде, пригодном для широкого пользования в повседневной деятельности.

Авторы при создании словаря использовали литературные источники, доступныые для пользователей, и при изложении содержания отдельных статей старались придерживаться стиля изложения авторов, на которых даны ссылки в статье.

Статьи в справочнике для удобства расположены в алфавитном порядке. Даны названия понятий, их суть в сжатой форме, области их применения в той или иной ситуации. В словаре сознательно не отражены свойства существующих полимерных материалов, устройство различных аппаратов, применяемых для переработки полимеров и полимерных материалов. Авторы также старались по возможности избегать при описании понятий, терминов громоздких формул, графических зависимостей тех или иных параметров и теоретических рассуждений. Эта информация доступна в специализированных справочниках, энциклопедиях и монографиях, приведенных в списках литературы.

Содержание словаря оформлено в виде предметного указателя. Каждая статья снабжена списком литературы, где приведены м преимущественно онографии и обзорные статьи.

Словарь «Настольная книга терминов и понятий для специалистов полимерного направления» предназначен для студентов, преподавателей, аспирантов вузов и лицеев, специализирующихся в области полимерной химии. Надеемся, будет полезен также инженерно-техническим работникам, занимающимся синтезом, переработкой, исследованием свойств и анализом полимерных материалов.

АГЕНТЫ АНТИМИКРОБНЫЕ – это вещества, подавляющие развитие микробов в веществах. Они препятствуют зарождению и размножению микроорганизмов в полимерных материалах. Все *антимикробные агенты* для удобства распределяют по нескольким группам в соответствии с механизмом их действия. Особенно важно использование *антимикробных агентов* в полимерных материалах, применяемых в пищевой промышленности, медицине.

Химическая деятельность микроорганизмов чрезвычайно разнообразна. Они способны осуществлять все известные типовые реакции ферментативной химии и синтезировать самые различные химические соединения, обладающие биологической активностью. Из продуктов микробного синтеза огромное значение имеют антибиотики - *мощные антимикробные агенты*, нашедшие широкое применение в медицине, ветеринарии и в различных отраслях народного хозяйства.

Для предохранения пластмасс и резин в полимерные композиции перед формованием вводят оловоорганические соединения, галогенсалициланилиды, эфиры пентахлорфенола, бисфенолы, фолпет. Некоторые ускорители вулканизации, например дитиокарбаматы и тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД), также являются антимикробными агентами и обладают бактерицидным действием.

В клеевые и эмульсионные краски в качестве антимикробных агентов добавляют 3-метил-4-хлорфенол, 2-фенилфенол, хлорацетамид, 3-бензизотиазолон, в другие краски – дитиокарбаматы, ТМТД, фолпет, метил-2-бензимидазолкарбамат и т.д. В так называемые необрастающие краски, которые защищают днища кораблей и подводные конструкции от обрастания водорослями, моллюсками и другими организмами, вводят обычно Cu_2O, $(C_4H_9)_3SnF$, $[(C_4H_9)_3Sn]_2O$, а также оловосодержащие полимеры, например сополимер трибутилоловометакрилата с метилметакрилатом (1:1). Последние служат одновременно связующими; срок их защитного действия достигает 5 лет.

Для защиты клеев животного происхождения используют главным образом фенолы, для других клеев – также бис-(трибутилолово)оксид, 1-хлорбензальдоксим, производные формальдегида, 3-бензизотиазолон, эфиры n-гидроксибензойной кислоты, бензойную кислоту.

Литература: 1. Энциклопедия нефти и газа. М.: Большая Российская энциклопедия, 2004. - 527 с. *2.* Ильичев, В.Д. Экологические основы защиты от биоповреждений / В.Д. Ильичев, Б.В. Бочаров, М.В. Горленко. - М.: Наука, 1985. - 202 с.

АДГЕЗИЯ – это межфазное явление, характеризующее энергию взаимодействия между фазами, или адгезия – термодинамическая работа, которую необходимо совершить для разделения в равновесных условиях двух приведенных в контакт разнородных тел.

Адгезия имеет место в самых разнообразных процессах: при склеивании одних материалов с другими, нанесении и эксплуатации лакокрасочных покрытий, создании многокомпонентных материалов. Во всех этих случаях очень важна прочная связь между разнородными поверхностями.

Адгезия непосредственным образом связана с поверхностным натяжением (свободной поверхностной энергией), под которым понимается энергия, которую необходимо затратить для образования единицы новой поверхности.

Адгезия – результат стремления системы к уменьшению поверхностной энергии. На основании этого и закона сохранения энергии равновесную работу адгезии рассчитывают исходя из поверхностного натяжения тел:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_{12},$$

где W_a– работа адгезии; γ_1 и γ_2 - поверхностное натяжение 1-й и 2-й фаз; γ_{12} – поверхностное натяжение между 1-й и 2-й фазами.

Если известно поверхностное натяжение жидкости, то для определения работы адгезии этой жидкости к поверхности достаточно измерить угол смачивания твердой поверхности этой жидкостью. Однако измерить этот угол можно только для капельных жидкостей, обладающих небольшой вязкостью. Для высоковязких расплавов полимеров этот угол измерить невозможно, а в результате не удается определить и термодинамическую работу адгезии полимера к твердой поверхности.

Процесс образования адгезионной связи обычно делят на две стадии:

- на первой, так называемой транспортной стадии, происходит перемещение молекул веществ и их определенное ориентирование в межфазном слое.

- вторая стадия образования адгезионного соединения состоит в непосредственном взаимодействии контактируемых тел, которое может быть обусловлено различными силами – от ван- дер- ваальсовых до химических.

Тип взаимодействия определяется природой контактирующих тел и условиями их взаимодействия.

Применительно к полимерам определяют не адгезию, а адгезионную прочность. Адгезионная прочность – это удельная работа или удельная сила разрушения связи между адгезивом и субстратом. При этом субстратом считают полимерную основу, а адгезивом является твердый наполнитель.

При механическом разрушении адгезионного соединения работа, затрачиваемая на отслоение двух тел, идет не только на преодоление адгезии, но и на другие побочные процессы (деформацию тела, преодоление сил механических зацеплений). Поэтому не только величины, но и понятия адгезии и адгезионной прочности нетождественны, и их нужно четко разграничивать.

В настоящее время известно много теорий адгезии: механическая, адсорбционная, электрическая, диффузионная, химическая, электрорелаксационная и другие, по-разному трактующие механизм образования и разрушения адгезионного соединения. Основная задача всех теорий – предсказать величину адгезионной прочности между субстанциями исходя из их химического строения, структуры и условий образования контакта между ними. Ни одна из этих теорий не дает полного представления о формировании адгезионной связи, а затрагивает лишь его отдельные аспекты.

Известны два способа повышения адгезии между полимерными фазами – это введение высокомолекулярных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и введение высокодисперсных частиц твердого наполнителя.

К высокомолекулярным ПАВ относятся блок-сополимеры и привитые сополимеры с блоками того же химического строения, что и два соединяемых полимера. Адгезионную прочность между фазами полимеров можно повысить введением в смесь твердых частиц высокодисперсного наполнителя. Эффективность твердых частиц наполнителя как добавки, способствующей совместимости в смесях полимеров, зависит от его характеристик; она возрастает с уменьшением размера частиц и увеличением их удельной поверхности.

Литература: 1. Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. - Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *2*. Берлин, А.А. Основы адгезии полимеров / А.А. Берлин, В.Е. Басин. - М.: Химия. 1969. - 320 с. *3*. Заикин, А.Е. Основы создания полимерных композиционных материалов / А.Е. Заикин, М.Ф. Галиханов. - Казань: Изд-во КГТУ, 2001. - 140 с.

АНАЛИЗ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ (ДТА) – это метод физико-химического анализа, применяемый для изучения процессов, которые возникают в полимерных телах при нагреве или охлаждении. Метод заключается в измерении разности температур между исследуемым образцом и «инертным» веществом при непрерывном нагреве (реже охлаждении). Инертным считают вещество, не претерпевающее в данном температурном интервале никаких термических превращений. Обычно инертным веществом служит Al_2O_3. Если превращения в образце не сопровождаются тепловыми эффектами, а связаны лишь с изменениями теплоемкости, то на термограммах фиксируются характерные отклонения дифференциальной кривой от основной линии. Основной количественной информацией, получаемой из термограмм, являются температурные характеристики превращений. Анализ термограмм в ряде случаев затруднен в связи с тем, что различные по своей природе физические и химические процессы отображаются на термограммах одинаково. Поэтому для выяснения природы процесса иногда проводят серию экспериментов. Часто для облегчения анализа термограмм применяют дифференциально-термический анализ совместно с термогравиметрией, микроструктурными исследованиями.

При переходе полимера из стеклообразного в высокоэластическое или вязкотекучее состояние изменяется его теплоемкость, что приводит к характерному скачку на дифференциальной кривой. Кристаллизация полимеров сопровождается выделением тепла, что на термограммах выражается экзотермическим пиком в том случае, если в данном температурном интервале скорость кристаллизации выше скорости охлаждения или нагрева. Особенно часто с помощью дифференциально-термического анализа исследуют плавление полимеров. Из-за дефектности кристаллической структуры полимеров плавление их практически всегда происходит не в строго определенной точке, а в температурном интервале, ширина которого зависит в первую очередь от таких факторов, как регулярность строения макромолекул и термическая предыстория образца. ДТА позволяет оценить влияние этих факторов на плавление. Характерным для многих полимеров является случай, когда термогравиметрическая кривая в области плавления полимера характеризуется не одним, а двумя или несколькими пиками. Причиной этого у гомополимеров чаще всего является наличие кристаллитов различной степени совершенства. В некоторых случаях по-

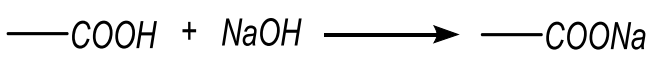
явление более чем одного пика на кривой плавления полимера связано со способностью полимера существовать в нескольких различных кристаллографических модификациях. При определенных условиях по термограммам можно не только определить температурные интервалы переходов, но и рассчитать тепловые эффекты, которыми сопровождаются такие переходы. В настоящее время разработаны и используются совмещенные исследования термического и калориметрического анализа. При этом у аналитических приборов значительно повышена точность измерений и уменьшена навеска испытуемого образца.

Литература: 1. Берг, Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. - М.: Наука, 1969. - 395 с. *2*. Новейшие методы исследования полимеров; пер. с англ. / под ред. В.А. Каргина и Н.А. Платэ. - М.:Мир,1966. - 570 с. *3*. Пластические массы. Методы испытаний. - М.: Изд-во Комитета стандартов, 1967. - 313 с. *4*. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин, Казань: Изд-во КГТУ, 2002. - 604 с. *5*. Мощенский, Ю. В. Дифференциальный термический анализ высокого разрешения в физикохимии гетерогенных конденсированных систем: автореф. дис…д-ра. хим. наук Ю.В. Мощенский: Саратов, 2008. - 50 с.

АНАЛИЗ КОНЦЕВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП – это способ определения концевых функциональных групп в полимерах. Эти группы определяют в основном для конденсационных полимеров, и полученные результаты используют главным образом для расчета их молекулярной массы.

Анализ карбоксильных концевых групп в полиэфирах, как и боковых, анализируют прямым титрованием щёлочью с применением для определения точки эквивалентности методов потенциометрии, калориметрии и перехода окраски соответствующих индикаторов.

Определение заключается в прямом титровании карбоксильных групп спиртовым раствором щелочи по реакции



Карбоксильные группы можно также определить по интенсивности поглощения в инфракрасной области твердых образцов полимера.

Анализ гидроксильных групп обычно проводят косвенными методами, чаще всего с использованием реакции ацетилирования хлористым ацетилом или уксусным ангидридом. Затем число гидроксильных групп устанавливают соответственно анализом метоксигрупп (метод Цейзеля) или гидролизом ацетатных групп.

В полимерах гидроксильные группы могут быть спиртовыми или фенольными. Спиртовые гидроксильные группы содержатся в насыщенных и ненасыщенных полиэфирах. Фенольные гидроксильные группы присутствуют в фенопластах, поликарбонатах, полисульфонах и др. Ряд полимеров имеют в молекулах одновременно как спиртовые, так и фенольные гидроксильные группы.

Для количественного определения гидроксильных групп применяют различные методы. К общим для спиртовых и фенольных гидроксильных групп относятся широко применяемые методы ацетилирования. Методом ацетилирования определяют первичные и вторичные спиртовые и фенольные гидроксильные группы.

Метод ацетилирования основан на взаимодействии гидроксильных групп полимера с уксусным ангидридом в присутствии пиридина:

$$R\text{–}OH + (CH_3CO)_2 + C_5H_5N \longrightarrow C_5H_5N\cdot CH_3COOH + RO(O)CCH_3$$

Анализ аминогрупп в полиамидах осуществляют непосредственным титрованием кислотой (в растворах спирта или фенола), а также измерением окраски производных динитробензола после предварительного ацетилирования аминогрупп.

Анализ альдегидных групп в полимерах проводят с помощью реакции оксимирования. Существуют и другие методы. Так, альдегидные группы в целлюлозе анализируют йодометрическим методом с определением так называемого йодного числа (количество 0,1 н раствора йода (мл) на 1 г целлюлозы):

$$RCHO + J_2 + 3NaOH \rightarrow RC(O)ONa + 2NaJ + 2H_2O.$$

Анализ метоксильных групп основан на взаимодействии метоксильных групп исследуемого полимера с йодисто-водородной кислотой. Полученный алкилйодид реагирует с раствором брома в уксусной кислоте с образованием алкилбромида и неустойчивого йодбромида, который в присутствии ацетатов щелочей окисляется бромом до йодноватой кислоты. Избыток брома разлагается муравьиной кислотой, после чего к раствору прибавляют иодид калия и серную кислоту. Выделившийся йод титруют тиосульфатом натрия в присутствии раствора крахмала. Реакция протекает по следующим уравнениям:

$$ROCH_3 + HY \longrightarrow CH_3J + ROH$$
$$CH_3Y + Br_2 \longrightarrow CH_3Br + YBr$$

$$HYO_3 + 5HJ \longrightarrow 3Y_2 + 3H_2O$$

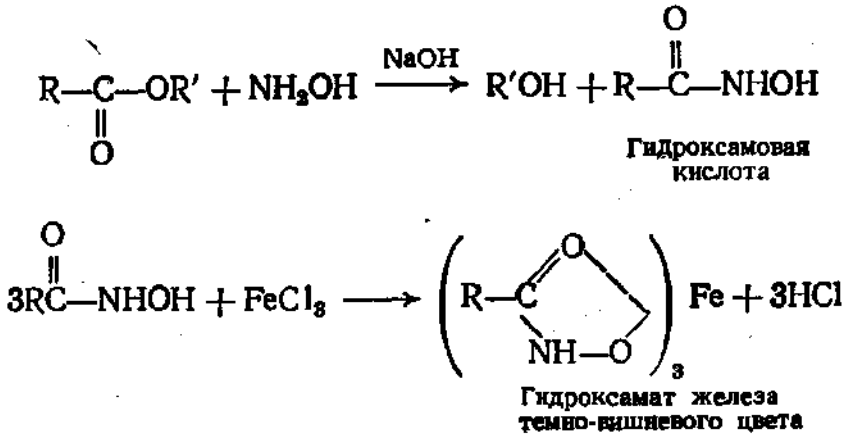
$$3Y_2 + 6Na_2S_2O_3 \longrightarrow 6NaY + 3Na_2S_4O_6.$$

Одна метоксильная группа эквивалентна шести атомам йода, что обусловливает высокую чувствительность и точность метода.

Другие концевые группы могут быть количественно определены теми же методами, которые применяют и для их определения в боковой цепи.

Анализ сложноэфирных групп. Сложноэфирные группы в полимерах *RC(O)OR'* образованы многоатомными спиртами (гликоль, глицерин) и органическими, преимущественно алифатическими и ароматическими, кислотами и их производными.

Наиболее распространенным и надежным способом определения сложноэфирных групп является их гидролитическое разложение (омыление) на спирт и кислоту, происходящее под влиянием как ионов водорода, так и ионов гидроксила. Исследуемое вещество подвергают щелочному гидролизу, в результате чего образуются спирт (гликоль) и соль соответствующей кислоты:



Природа омыляющего агента оказывает решающее влияние на процесс омыления. Обычно в качестве омыляющего агента используют КОН в виде раствора в соответствующем спирте.

Скорость гидролиза эфирных групп может служить косвенным показателем природы эфирной группы. Так, если в результате гидролиза эфирной группы полимера образуется поликислота (т.е. карбок-

сильная группа связана непосредственно с углеродом макроцепи), то омыление таких групп затрудняется. Если же при гидролизе образуется полиспирт (т.е. ОН-группы связаны непосредственно с углеродом макроцепи), то омыление происходит легко.

Содержание сложноэфирных групп может быть рассчитано по числу омыления. Число омыления – это масса КОН (мг), прореагировавшего со свободными кислотами и сложными эфирами, содержащимися в 1 г исследуемого вещества. Число омыления равно сумме кислотного и эфирного чисел (последнее представляет собой массу КОН (мг), необходимую для омыления 1 г сложного эфира). Для сложных эфиров, не содержащих свободных карбоксильных групп, число омыления совпадает с эфирным числом.

В последнее время для анализа концевых групп широко используется метод инфракрасной (ИК) спектроскопии (см. *ИК-спектрометрия*).

Для исследования структуры (наличия различных функциональных групп) полимеров обычно изучают спектры поглощения, т.е. определяют, какая часть энергии падающей длины волны поглощается при прохождении её через слой исследуемого полимера. Для любых количественных измерений по ИК-спектрам требуется предварительная градуировка спектра. Для получения градуировочных спектров лучше использовать растворы полимеров, чтобы исключить влияние кристаллической фазы на интенсивности частоты полос, выбранных для анализа.

Литература: 1. Гараев, И.Х. Лабораторный анализ компонентов СТРТ. / И.Х. Гараев, А.В. Косточко, Т.И. Мухаметшин. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2015. - 72 с. *2.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: Изд-во КГТУ, 2002. - 604 с.

АНАЛИЗ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ ПОЛИМЕРОВ – это метод исследования структуры веществ с помощью дифракции рентгеновских лучей. При попадании в образец первичного пучка лучей вследствие дифракции возникают дифрагированные лучи. Изучая направление и интенсивность таких лучей, получают сведения о структуре вещества.

С помощью рентгеноструктурного анализа находят длины связей, углы между ними, определяют конформацию молекулы и упаковку молекул в кристалле. Этим методом определены параметры

элементарных ячеек кристаллов многих полимеров и конформации макромолекул в кристаллическом состоянии. Исходя из размеров элементарной ячейки и числа звеньев макромолекулы, приходящихся на одну ячейку, находят плотность кристаллов. Экспериментально определенная плотность полимера всегда меньше плотности кристаллитов, поскольку в образце имеются менее упорядоченные, аморфные участки, обладающие меньшей плотностью, а также поры и другие неоднородности.

Рентгеноструктурный анализ применяют в основном для оценки степени кристалличности неориентированных образцов полимеров. Метод основан на том, что на рентгенограммах многих полимеров наряду с узкими кристаллическими рефлексами обнаруживаются широкие гало, характерные для дифракции на аморфных неупорядоченных структурах. Интенсивность кристаллических рефлексов пропорциональна количеству кристаллитов, а интенсивность аморфного гало зависит от общего количества аморфного материала в образце. Сравнивая интенсивности рефлексов и гало, можно судить о степени кристалличности образца.

Для изучения структуры аморфных полимеров, как и при исследовании низкомолекулярных аморфных веществ, применяется рентгенографический метод радиального распределения. Метод заключается в том, что на кривой распределения интенсивности, полученной от аморфного вещества, с помощью преобразования Фурье получают кривую радиального распределения. Эта кривая показывает, как в среднем меняется плотность по мере удаления от какого-либо атома в структуре. Анализ кривой радиального распределения дает возможность сделать ряд заключений о конформации макромолекул и их взаимном расположении.

Малоугловой дифракцией называется рассеяние рентгеновских лучей в диапазоне углов (отсчитываемых от первого пучка) от нескольких минут до нескольких градусов при использовании излучения с длиной волны 1-2 ангстрема. Чем меньше угол дифракции, тем больше расстояние между соответствующими частицами в структуре. Поэтому изучение дифракции в малых углах дает возможность получить сведения о размерах, форме и взаимном расположении частиц размером в десятки и сотни ангстрем.

Литература: 1. Гринье, А. Рентгенография кристаллов; пер. с франц. / А. Гринье. - М.: Наука, 1961. - 604 с. *2.* Вундерлих, Б. Физика макромолекул; пер. с англ. / Б. Вундерлих. - М.: Мир, 1976. - 623 с. *3.* Бокий, Г.Б. Рентгеност-

руктурный анализ / Г.Б. Бокий, М.А. Порай-Кошиц. - М.: МГУ, 1964. - 489 с. *4.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин, Казань: Изд-во КГТУ, 2002. - 604 с. *5.* Исследование изменений физических свойств высокомолекулярных соединений при взаимодействии их с высокочастотным разрядом пониженного давления / сост.: Е.И. Мекешина-Абдуллина [и др.] – Казань, Изд-во КГТУ, 2000. - 28 с.

АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТНЫЙ – это способ определения качества и количества химических элементов в исследуемом веществе. Из большого разнообразия способов проведения элементного анализа органических соединений наибольшее значение для анализа полимеров получили различные микрометоды.

Определение углерода и водорода основано на количественном сжигании образца полимера в потоке кислорода до CO_2 и H_2O и последующем улавливании этих веществ с помощью соответствующих адсорбентов, помещенных в поглотительные аппараты. В качестве поставщика кислорода для сжигания органического вещества могут служить как газообразный кислород, так и некоторые твердые соединения, действующие в качестве окислителей при повышении температуры. Такими твердыми окислителями могут служить CuO, $PbCrO_4$, MnO_2, $AgVO_3$, GeO_2, V_2O_5, Co_3O_4 и др. При определении углерода и водорода в полимерах, содержащих азот, в поглотительную часть системы анализа между поглотительными аппаратами для H_2O и CO_2 добавляют еще один - аппарат Прегля, наполненный адсорбентом для улавливания окислов азота (двухромово-кислый калий или марганцово-кислый калий в серной кислоте и продукты разложения перманганата серебра).

Определение углерода, водорода и фосфора осуществляют после пиролитического сжигания образца в потоке кислорода. Образующийся при этом P_2O_5 улавливают кварцем, помещенным поверх навески в кварцевый стаканчик. Далее рассчитывают количество фосфора по привесу этого стаканчика.

При одновременном определении углерода, водорода и кремния также проводят пиролитическое сжигание образца в токе кислорода, улавливают при этом на потоке газа H_2O и CO_2 хромированным асбестом, помещенным поверх навески в кварцевый стаканчик, и определяют кремний по привесу стаканчика.

Азот определяют чаще всего методом Дюма–Кьельдаля. Для газометрического определения азота по Дюма вещество, предвари-

тельно смешанное с окисью никеля, пиролитически сжигают в кварцевом стаканчике в атмосфере CO_2 при 850-1000 ºС и выделившийся газообразный азот собирают в азометре над 50 % раствором КОН.

Галогены наиболее часто определяют после сжигания образца в колбе с кислородом на платиновом катализаторе (метод Шенигера). Образовавшиеся галогениды определяют количественно соответствующими методами.

Определение кислорода основано на пиролитическом разложении образца при 950 ºС в атмосфере гелия с применением платинированной или никелированной сажи. При этом кислород количественно превращается в оксид углерода, который окисляют количественно на оксиде меди CuO при 550 ^{o}C до CO_2. Определение CO_2 проводят на хроматографической колонке для определения C, H, N с заменой в восстановительной трубке половины слоя проволочной меди на оксид меди CuO.

Определение серы производится также путем сжигания образца (например, по методу Шенигера в колбе с кислородом) с последующим окислением образовавшихся продуктов до сульфат-иона (например, перекисью водорода), который количественно определяется подходящим методом.

Бор в виде борного ангидрида после сжигания полимера поглощается щелочью (образуется борат). После нейтрализации бората освободившаяся борная кислота определяется путем титрования щелочью (предварительно добавляется маннит). Индикатор – фенолфталеин.

Фтор после сжигания полимера поглощается водой в виде фтористо-водородной кислоты. Кислота титруется азотно-кислым торием. Индикатор - натриевая соль ализаринсульфокислоты.

Фосфор, кроме описанного выше метода, может быть определен в продуктах сжигания полимера после поглощения их разбавленной азотной кислотой, осаждением фосфат-иона в аммиачной среде хлористым магнием, избыток которого оттитровывается трилоном Б. Индикатор – эриохром Т.

Другие элементы в полимерах определяются по методикам, применяющимся для анализа обычных органических веществ.

Литература: 1. Гараев, И.Х. Лабораторный анализ компонентов СТРТ / И.Х. Гараев, А.В. Косточко, Т.И. Мухаметшин.- Казань: КНИТУ, 2015. - 72 с. *2*. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полиме-

ров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. - Казань: КГТУ, 2002.- 604 с.
3. Тельг, Г. Элементный ультрамикроанализ / Г. Тельг. - М.: Химия, 1973. - 199с.

АНОМАЛИЯ ВЯЗКОСТИ ПОЛИМЕРОВ – это явление, характеризующееся тем, что вязкость полимеров, обозначаемая символом η и определяемая как отношение напряжения сдвига τ к скорости сдвига $\dot{\gamma}$, убывает по мере возрастания $\dot{\gamma}$. А в случае обычных ньютоновских жидкостей η остается постоянной. Аномалия вязкости характерна для значительной части полимерных систем (расплавов, концентрированных растворов и дисперсий) и представляет собой проявление специфичности их механических свойств.

Графическая зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига $\tau = f(\dot{\gamma})$ достаточно полно характеризует реологическое поведение жидкости в широких интервалах изменения параметров течения. Кривые течения графически обычно представляют в логарифмических координатах, поскольку интервал изменения вязкостных характеристик τ и $\dot{\gamma}$ перкрывает 9-10 десятичных порядков (рис. 1, 2). Согласно закону Ньютона зависимость $\tau = f(\dot{\gamma})$ представляет собой прямую, величина наклона которой определяется вязкостью η. В зависимости от характера отклонения зависимости $\tau = f(\dot{\gamma})$ от закона Ньютона все неньютоновские жидкости принято делить на три основные группы: псевдопластичные, дилатантные и бингамовские.

Аномалия вязкости обусловлена изменением структуры полимерных систем под влиянием деформирования. Это обнаруживается при повышении напряжений и скоростей сдвига и проявляется при молекулярных массах $M > M_{кр}$. Молекулярная масса выше критической молекулярной массы $M_{кр.}$, соответствует интенсивному развитию структурообразования. При неньютоновских режимах течения зависимость вязкости от молекулярной массы ослабевает. Для очень высоких скоростей и напряжений сдвига, когда достигается ньютоновская вязкость и структура полимера становится предельно измененной, зависимость вязкости от молекулярной массы оказывается линейной.

Псевдопластики – это системы, для которых характерно постепенное уменьшение эффективной вязкости с увеличением скорости сдвига. К ним относятся растворы и расплавы полимеров, каучуки и резиновые смеси. Принято считать, что вязкостные характеристики псевдопластиков не зависят от продолжительности деформации, т.е. изменение эффективной вязкости происходит столь быстро, что вре-

менной эффект не может быть обнаружен методами обычной вискозиметрии.

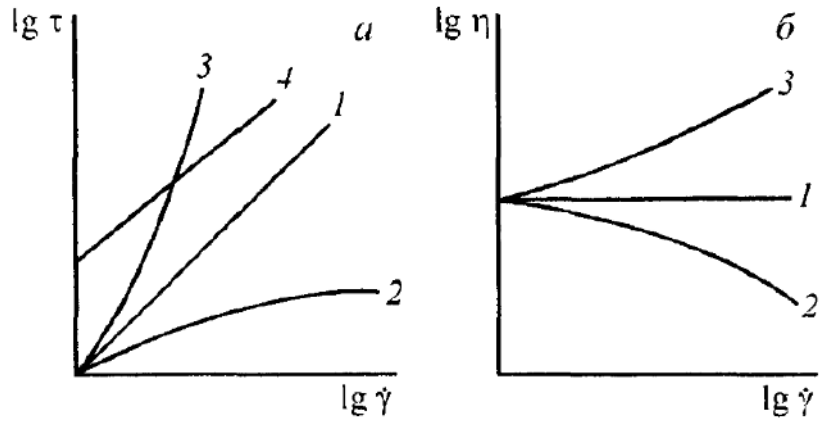


Рис. 1. Кривые течения (а) и зависимость вязкости от скорости сдвига (б) для различных по реологическому поведению жидкостей: ньютоновские (1), псевдопластичные (2), дилатантные (3), бингамовские (4)

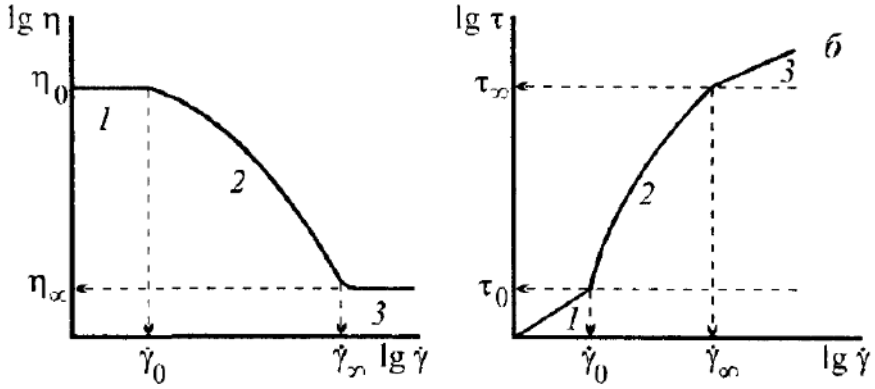


Рис. 2. Зависимость η и τ от скорости сдвига

Жидкости дилатантные - материалы, эффективная вязкость которых постепенно увеличивается с возрастанием скорости сдвига. При этом также следует отметить, что изменение эффективной вязкости во времени происходит быстро.

Жидкости бингамовские – материалы, имеющие в состоянии покоя достаточно жесткую пространственную структуру, разрушающуюся только при достижении определенного значения напряжения сдвига τ_0. При $\tau < \tau_0$ такие тела не способны течь и ведут себя как твердые или эластичные материалы. При $\tau > \tau_0$ система ведет себя как неньютоновская жидкость, свойства которой характеризуются пластической вязкостью η_1.

Чем шире молекулярно-массовое распределение, тем аномалия вязкости развивается в более широком диапазоне скоростей сдвига. Снижение эффективной вязкости с возрастанием скорости сдвига происходит тем сильнее, чем выше жесткость полимерной цепи и молекулярная масса полимера и ниже температура. Пластификация способствует тому, что область, в которой проявляется аномалия вязкости, сдвигается в сторону низких напряжений и охватывает более широкий диапазон скоростей сдвига.

В практической работе аномалию вязкости фиксируют по более резкому, нежели линейное, возрастанию:

а) объемного расхода жидкости при увеличении перепада давления на концах капилляра;

б) скорости вращения тела, помещенного в жидкость, при увеличении крутящего момента.

Уменьшение вязкости при возрастании скорости сдвига в общем случае связывают с разрушением структуры деформируемого материала. Конкретный вид этого разрушения зависит от природы взаимодействия между макромолекулами в системе.

Трансформация структуры полимерных систем, являющаяся внутренней причиной аномалии вязкости и сопутствующих эффектов, происходит во времени, вследствие чего все эти явления имеют тиксотропный характер. По мере возрастания деформации происходит разрушение исходной структуры системы. Этот процесс завершается выходом на режим установившегося течения, которому соответствует динамическое равновесие процессов восстановления и разрушения структурных связей между макромолекулами.

Литература: 1. . Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Рейнер, М. Деформация и течение; пер. с англ. /М.Рейнер. - М., 1963. *3.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. - Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *4.* Урьев, Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев. - М.: Химия, 1980. - 320 с.

АНТИОЗОНАНТЫ – это вещества, повышающие устойчивость резин к действию атмосферного озона.

Антиозонанты могут действовать по различным механизмам. Скорость реакции озона с двойной связью C=C в 100 000 раз выше, чем скорость реакции озона с одинарной связью C-C. Поэтому от озона в первую очередь страдают каучуки и резины. В случае предельных соединений озон является инициатором обычной реакции окисления.

Основной путь предотвращения озонной деструкции каучуков и резин - поиск веществ, которые реагируют с озоном быстрее, чем озон реагирует с двойными связями каучуков и резин.

Вводят антиозонанты в смесь при ее изготовлении (1-3 % от массы каучука), инертные иногда наносят на поверхность изделия (воскование). Присоединяясь по двойным связям молекул каучука, O_3 образует нестабильные озониды. Распад этих озонидов сопровождается разрывом цепи, что ведет к растрескиванию, а иногда и к полному разрушению материала, особенно эксплуатируемого в напряженном (растянутом) состоянии. Благодаря применению антиозонантов сопротивление резин растрескиванию повышается в некоторых случаях более чем в 10 раз.

Единая теория действия антиозонанта отсутствует. Предполагают, что реакции каучука с O_3 может препятствовать образуюшийся на поверхности резины сплошной слой самого антиозонанта (мигрирующего из внутренних слоев материала) или продуктов его взаимодействия с O_3. Кроме того, антиозонант может реагировать с озонированными макромолекулами каучука и таким образом тормозить их деструкцию или сшивать деструктированные молекулы.

Наиболее эффективные антиозонанты - N,N'-замещенные 1,4-фенилендиамина общей формулы

$$RHNC_6H_4NHR',$$

где R и R' = Alk,Ar. Среди них особенно активны производные с короткими алкильными заместителями, однако их применение ограничивается высокой летучестью и неблагоприятным влиянием на вулканизацию резиновых смесей. Оптимальным комплексом свойств обладают 1,4-фенилендиамины с алкильными заместителями C_7-C_8, а также алкиларилпроизводные. К числу наиболее распространенных антиозонантов относятся:

- N-изопропил-N'-фенил-1,4-фенилендиамин (диафен ФП);

-N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамин (диафен 13);

-N,N'-бис-(1-метилгептил)-1,4-фенилендиамин (антиоксидант 30);

-N,N'-бис-(3-метил-1-этилпентил)-1,4-фенилендиамин (антиоксидант 31).

Защитное действие проявляют также производные хинолина, в частности 2,2,4-триметил-6-этокси-1,2-дигидрохинолин. Все перечис-

ленные антиазонанты окрашивают резину. Слабоокрашивающие антиозонанты, например диалкилдитиокарбаматы Ni, некоторые производные мочевины и бензофурана, как правило, мене эффективны, чем окрашивающие, и имеют ограниченное применение.

Защитное действие антиозонанта тем больше, чем выше его содержание в резине. На практике в резиновую смесь вводят два или три соединения, преимущественно разной химической структуры. При этом количество каждого антиозонанта не превышает, как правило, 2-3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В большинстве случаев антиозонанты применяют совместно с защитными восками.

Литература: 1. Эмануэль, Н.М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бухаченко. М.: Наука, 1988. - 367 с. *2.* Денисов, Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров / Е.Т. Денисов. - Л.: Химия, 1990. - 286 с. *3.* Шляпников, Ю. А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А. Шляпников, С.Г. Кирюгакин, А.П. Марьин. - М.: Химия, 1986. - 256 с. *4.* Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров; пер. с англ. / Н. Грасси, Дж. Скотт. - М.: Мир, 1988. - 246 с. *5.* Физикохимия полимеров / А.М.Кочнев [и др.]. - Казань: Карпол, 1997. - 179 с. *6.* Минксер, К.С. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида / К.С. Минксер, С.В. Колесов, Г.Е. Заиков. - М.: Наука, 1982. - 272 с. *7.* Гринберг, А.Е. Антиозонаты для светлых и цветных резин / А.Е. Гринберг, А.Я. Золотаревская, Д.М. Липкин.- М.: Изд-во НИИнефтехим, 1969. - 40 с. *8.* Химические добавки к полимерам: справочник / под. ред. И.П. Масловой. - М., 1981. - 264 с.

АНТИОКСИДАНТЫ – это специфическая группа химических веществ различного химического строения, обладающих одним общим свойством – способностью связывать свободные радикалы (активные формы кислорода) и замедлять окислительно-восстановительные процессы.

Механизм действия наиболее распространённых антиоксидантов (ароматические амины, фенолы, нафтолы и др.) состоит в обрыве реакционных цепей: молекулы антиоксиданта взаимодействуют с активными радикалами с образованием малоактивных радикалов. Окисление замедляется также в присутствии веществ, разрушающих гидрооксиды (диалкилсульфиды и др.). В этом случае падает скорость образования свободных радикалов. Даже в небольшом количестве (0,01–0,001 %) антиоксиданты уменьшают скорость окисления, поэтому в течение некоторого периода времени (период торможения, индукции) продукты окисления не обнаруживаются. В практике торможения окислительных процессов большое значение имеет явление синергиз-

ма – взаимного усиления эффективности антиоксидантов в смеси либо в присутствии других веществ.

По механизму действия антиоксиданты можно разделить на следующие группы:

1) Ингибиторы, обрывающие цепи по реакции с пероксидными радикалами. К ним относятся фенолы, ароматические амины, аминофенолы, гидроксиламины, ароматические многоядерные углеводороды. Эффективность торможения этих ингибиторов в значительной степени зависит от константы скорости реакции с пероксидными радикалами;

2) Ингибиторы, обрывающие цепи по реакции с алкильными радикалами. К таким ингибиторам относятся хиноны, нитроксильные (стабильные) радикалы, молекулы иода и др.;

3) Ингибиторы, разрушающие гидропероксиды. В реакциях автоокисления главный инициатор - это гидропероксиды (ROOH). Поэтому автоокисление также тормозит вещества, разрушающие гидропероксиды без образования свободных радикалов: сульфиды, дисульфиды, эфиры фосфористой кислоты.

Основные типы антиоксидантов.

Алкилфенолы. У них алкильные заместители находятся в положении 2, 4 и 6, например 2,6- дитретбутил-4-метилфенол (ионол, агидол 1, алкофен). Ионол - стабилизатор различного вида синтетических каучуков. Защищает резины на основе натуральных, бутадиен-стирольных, бутадиеновых, изопреновых и хлоропреновых каучуков от термоокислительного и слабо от светового старения. Используется в светлых и цветных резиновых изделиях. Дозировка 0,5-2,0 %. Антиоксидант для жиров, масел, витаминов.

Другие представители: 6-третбутил-2,4-диметилфенол (аниоксидант А); 2.4,6-тритретбутилфенол (антиокидант П-23, алкофен Б); смесь а-метилбензилфенолов (агидол 20, алкофен МБ).

Бифенолы. Например, 2,2-ди-(4метил-6-третбутилфенол)метан (антиоксидант 2246, агидол 2, бисалкофен). Стабилизатор синтетических каучуков (бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных, бутадиеновых, этиленпропиленовых, хлоропреновых, бутилкаучука, хлорбутилкаучука), сополимеров на основе тетрагидрофурала и других. Дозировка 1,5-2,0 %. Защищает резины на основе натурального и перечисленных выше синтетических каучуков от термоокислительного и светоозонового старения, разрушения при многократных деформациях. Используется в светлых и цветных резиновых изделиях. Эффек-

тивность повышается в сочетании с тиобис(алкилфенолами). Антиокислительная присадка к нефтепродуктам, моторным топливам. Разрешен для применения в полимерах, контактирующих с пищевыми продуктами. Стабилизатор высокоплавких битумов, буровых растворов (особенно в сочетании с карбоксиметилцеллюлозой). Другие представители этой группы: 2,2-метиленбис(6-третбутил-4этилфенол) (агидол 7, бисалкофен ЭБ, антиоксидант425); 4,4-метиленбис(2,6-дитрет-бутилфенол) (антиоксидант 702, Бисалкофен БМ).

Амины ароматические. Производные n-фенилендиамина и гидрированного хинолина. Основные представители: N-изопропил-N-фенилендиамин-1,4 (диафен ФП, антиоксидант 420). Защищает резины на основе натурального и синтетических каучуков от термоокислительного и светоозонового старения, разрушения при деформациях. Особенно эффективен с 2,2,4-триметил-6-этокси-1,2-дигидрохинолином и микрокристаллическим воском. Дозировка до 1 %. Термостабилизатор полиэтилена, полистирола, полиамида. 2,2,4-триметил-6-этокси-1,2-дигидрохинолин (хинол ЭД, антиоксидант ES). Стабилизатор различного вида синтетических каучуков. Эффективен с N-изопропил-N-фенилфинелендиамином-1,4. Дозировка 1-6 %.

Фосфиты: трифенилфосфит, три(n-нонилфенил)фосфит, смесь α-метилбензилфенилфосфитов и др. Все являются стабилизаторами синтетических каучуков.

Использование антиоксидантов в производстве каучуков.

Среди изученных в последние годы и уже рекомендованных, либо подготавливаемых к рекомендации для включения в ГОСТы на синтетический каучук антиоксидантов отвечающим и этому требованию можно назвать следующие группы продуктов:

а) смеси N-фенил-N-алкил-n-фенилендиаминов (6PPD и 7PPD), в которых в качестве алкильных групп используются 1,3-диметил- и 1,3-диметилпентильные радикалы; к этим продуктам относятся несколько отличающиеся соотношением 6PPD и 7PPD жидкие продукты Сантофлекс 134 (производства фирмы «Флексис») и Флекзон 11Л;

б) смеси N-фенил-N-алкил-n-фенилендиаминов на основе сравнительно "легкого" (6PPD) и "тяжелого" кумилированного в n-положение к атому азота фенильного кольца 6PPD; такой антиоксидант переходит в легкоподвижную жидкость при температурах выше 35 °С.

Использование антиоксидантов для сохранения нужных свойств резиновых изделий в процессе их старения и эксплуатации началось

после Второй мировой войны. Антиоксиданты – сложные органические соединения, которые при концентрации 1–2 ч на 100 ч каучука препятствуют росту жесткости и хрупкости резины. Воздействие воздуха, озона, тепла и света – основная причина старения резины. Некоторые антиоксиданты также защищают резину от повреждения при изгибе и нагреве.

Литература 1. Эмануэль, Н.М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров /Н.М. Эмануэль.- М.: Наука, 1988, 367 с. *2*. Денисов, Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров / Е.Т. Денисов. - Л.: Химия, 1990. - 286 с. *3*. Шляпников, Ю. А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А. Шляпников, С.Г. Кирюгакин, А.П. Марьин. - М.: Химия, 1986. - 256 с. *4*. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров; пер. с англ. / Н. Грасси, Дж. Скотт.- М.: Мир, 1988. - 246 с. *5*. Физико химия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. - Казань: Карпол, 1997. - 179 с. *6*. Минксер, К.С. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида / К.С. Минксер, С.В. Колесов, Г.Е. Заиков. - М.: Наука, 1982. - 272 с. *7*. Горбунов, Б.Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б.Н. Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П. Маслова. - М.: Химия, 1981. - 368 с.

АНТИПИРЕНЫ – это вещества, которые защищают изделия от возгорания. Горение полимеров представляет собой очень сложный физико-химический процесс, включающий как химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера в конденсированной фазе (а также химические реакции превращения и окисления газовых продуктов), так и физические процессы интенсивных тепло- и массопередачи. Реакции в конденсированной фазе фактически приводят к двум основным типам продуктов: газообразным веществам (горючим и негорючим) и твердым продуктам (углеродсодержащим и минеральным). При протекании реакции в газовой фазе в предпламенной области образуются топливо для пламени, сажа и др.

В результате термической деструкции полимеров выделяются летучие продукты распада, содержащие группы С-С и С-Н, которые образуют свободные радикалы, вступающие в реакцию с кислородом. Полагают, что способность к возгоранию и скорость распространения пламени зависят от скорости образования радикалов вида НО*. Реакции, приводящие к образованию CO_2 и H_2O, проходят с выделением большого количества тепла. Это тепло создаёт условия для самоускорения реакций окисления и последующего горения. При высоких температурах антипирены разлагаются с образованием галогенрадикалов, реагирующих преимущественно с очень активными радикалами НО*.

Эффективность галогенсодержащих соединений определяется тем, насколько легко могут диссоциировать связи С–Х. То есть эффективность антипирена зависит не только от содержания галогена, но и от радикала, к которому он присоединён.

При пожаре под воздействием высокой температуры (200 ^{o}С и более) начинается их пиролиз, т.е. разложение макромолекул полимера и древесины на низкомолекулярные углеводороды, которые далее подвергаются реакциям окисления (горению), происходящим с большим выделением тепла и продуктов разложения.

Природа древесины и полимерных материалов такова, что их невозможно сделать негорючими или полностью пожаробезопасными. Однако, можно снизить их способность к возгоранию и поддержанию горения. Для этой цели в некоторые виды древесно-полимерных композиции (ДПК) вводятся добавки, затрудняющие воспламенение и снижающие скорость распространения пламени – антипирены.

Антипирены для термопластичных ДПК можно разделить на две группы:

- интумесцентные добавки;
- добавки, механически смешиваемые с полимером.

Интумесцентные (вспучивающиеся) добавки останавливают горение полимера на ранней стадии, т.е. на стадии его термического распада, сопровождающегося выделением горючих газообразных продуктов. Интумесцентный процесс заключается в комбинации коксообразования и вспенивания поверхности горящего полимера. Образующийся вспененный ячеистый слой кокса предохраняет горящий материал от воздействия теплового потока или пламени.

Среди механических добавок наиболее распространены три группы:

- галогенсодержащие соединения;
- фосфоросодержащие соединения;
- гидроксиды металлов, например тригидрат алюминия, оксид сурьмы, гидрооксид магния, фосфаты эфиров, борат цинка.

Чаще всего в качестве антипиренов применяются хлор- и бромсодержащие соединения, так как они обеспечивают наилучшее соотношение цена/качество. Номенклатура и объём использования бромсодержащих антипиренов больше, чем хлорсодержащих. Бромсодержащие антипирены намного более эффективны по сравнению с хлорсодержащими, так как продукты их горения менее летучи. Кроме того, хлорсодержащие антипирены выделяют хлор в широком интервале

температур, поэтому содержание его в газовой фазе низкое, а бромсодержащие антипирены разлагаются в узком интервале температур, обеспечивая, таким образом, оптимальную концентрацию брома в газовой фазе. Применение хлора в последнее время сильно сокращается в связи с давлением общественных организаций, обеспокоенных токсичностью данных соединений.

Бромированные эпоксиолигомеры (БЭО) применяются для конструкционных термопластов (ПЭТ, ПБТ, ПА6, 66 и т.д.), термопластичных полиуретанов и смесей ПК/АБС. Благодаря высокой молекулярной массе не мигрируют, обладают высокой термостабильностью, химстойкостью.

Ангидрид тетрабромфталевый и его производные. Используются в реактопластах и полиуретанах. Могут использоваться в ПВХ и термоэластопластах.

Трибромнеопентанол (ТБНПО) содержит 70 % алифатически присоединенного брома, вводится на стадии синтеза, химически взаимодействует с полимером. Обладает очень высокой термо- и светостойкостью. Не подвержен гидролитической деструкции. Хорошо растворим в полиолах, что делает его особенно подходящим для изготовления негорючих полиуретанов.

Антипирены хлорсодержащие содержат большое количество хлора и действуют в газовой фазе. Чаще всего используются в комбинации с оксидами сурьмы в качестве синергиста. Они относительно дешевы, обладают высокой светостабильностью, но требуется большое количество антипиренов данного типа для достижения желаемого класса пожаробезопасности. Они в целом менее термостабильны по сравнению с бромсодержащими и более склонны вызывать коррозию оборудования.

Применяются в основном три типа хлорсодержащих антипиренов:

- хлорированные парафины;
- хлорированные алкилфосфаты;
- хлорированные циклоалифатические углеводороды.

Хлорпарафины выпускаются с содержанием хлора до 72 % в жидкой или твёрдой форме в зависимости от длины углеводородного радикала, на основе которого они синтезированы. Чаще всего используются в качестве пластификаторов ПВХ совместно с диоктилфталатом (ДОФ) или дибутилфталатом (ДБФ). Основное применение – линолеум и кабельная изоляция.

Углеводороды хлорированные циклоалифатические. Основной представитель соединений данного класса – додекахлордиметилдибензоциклооктан. Это соединение может применяться для широкого спектра полимеров, включая полиамиды и полиолефины. Часто используется совместно с синергистами, такими как оксид сурьмы и борат цинка. Данный антипирен обладает комплексом ценных свойств:

- высокая теплостойкость - до 320 ºС;
- высокая светостойкость;
- не мигрирует на поверхность;
- не пластифицирует полимер;
- образует очень мало дыма;
- низкая плотность и низкая цена.

Смеси синергические. Большая часть галогенсодержащих антипиренов применяется в виде синергических смесей с оксидами сурьмы. Сам по себе оксид сурьмы не задерживает горения, так как плавится при температурах выше температур воспламенения большинства пластмасс. Однако в смеси с галогенсодержащими соединениями оксид сурьмы образует галогениды и оксигалогениды сурьмы, которые при температуре воспламенения находятся в газообразном состоянии и разбавляют горючие газы. Кроме того, галогениды и оксигалогениды действуют как поглотители радикалов OH* аналогично действию HCl и HBr.

При выборе антипирена необходимо учитывать несколько факторов, главный из которых – тип полимера и требования по огнеопасности. Другим важным условием является поведение антипирена при переработке в изделие, т.е. термостабильность, температура плавления, качество смешения с полимером. Эффективность антипиренов не зависит от степени их диспергирования или растворимости в полимере, так как большинство реакций, связанных с торможением горения, происходит в газовой фазе. Поэтому эффективность добавок определяется скоростью диффузии галогенрадикалов и скоростью их взаимодействия со свободными радикалами. Необходимо также учитывать влияние антипирена на физико-механические, электрические и прочие свойства, определяемые конечным применением изделия. Вот здесь как раз и оказывается важным фактор равномерного диспергирования. Более того, рекомендуется выбирать антипирен таким образом, чтобы галогенрадикалы образовывались при той же температуре, что и горючие продукты пиролиза полимера. Таким образом, поглотители свободных радикалов окажутся в газовой фазе одновременно с топли-

вом, что обеспечит максимальную эффективность действия антипирена. Скорость образования галогенрадикалов должна быть такой, чтобы улавливание активных радикалов могло происходить в течение всего времени, пока температура на поверхности остаётся выше температуры возгорания летучих.

Соединения фосфорсодержащие могут быть органическими и неорганическими. Они активны в газовой или конденсированной фазе, а иногда и в обеих. Полагают, что соединения фосфора действуют в газовой фазе через образование радикалов PO*, поглощающих активные радикалы H* и OH*, которые способствуют распространению пламени.

Действие в конденсированной фазе заключается в том, что при разложении антипирена образуются остатки фосфорной кислоты, которые действуют как дегидратирующий агент, способствуя образованию карбонизированных структур. При этом также может образовываться аэрозоль, способствующий дезактивации радикалов за счёт эффекта стенки.

Красный фосфор является прекрасным антипиреном для гетероцепных полимеров (ПЭТ, ПК, и т.п.). Специально обработанный красный фосфор используется для огнезащиты электротехнических изделий из полиамидов. В комбинации со вспенивающими и карбонизирующими агентами применяется в интумесцентных антипиренах. Применение фосфора ограничено его токсичностью и красным цветом.

Триарилфосфаты. Трифенилфосфат (ТФФ) применяется в смесях ПК/АБС и полифениленоксиде. Трикрезилфосфат (ТКФ) в основном используется в ПВХ в качестве пластификатора, повышающего огнестойкость, и в стиролсодержащих полимерах.

Диарилфосфаты – бесцветные жидкости, используемые в основном в смесях ПК/АБС, ПБТ, ПФО. Это низколетучие, теплостойкие продукты, с более низким, по сравнению с триарилфосфатами, пластифицирующим эффектом. Обычно достаточно 10-15 % таких соединений для достижения соответствующего класса огнестойкости по UL-94. Обладают высокой стойкостью к гидролитической деструкции.

Алкилфосфонаты – высокая эффективность соединений данного класса обусловлена высоким содержанием фосфора. Однако высокая летучесть таких антипиренов ограничивает их применение в жёстких полиуретановых пенах и высоконаполненных полиэфирах.

Фосфонаты олигомерные циклические – высокая вязкость таких соединений усложняет их использование в чистом виде. Чаще всего используются суперконцентраты. В основном применяются для изготовления негорючих волокон из ПЭТ, при содержании 6 % активного компонента в ПЭТ удовлетворяют всем требованиям к такой продукции. Благодаря низкой летучести могут использоваться в жёстких полиуретановых пенах.

Гидроксиды металлов

Гидроксиды алюминия и магния занимают первое место среди антипиренов по объёму применения (более 40 % всего объёма антипиренов). Это обусловлено их низкой стоимостью по сравнению с системами на основе галогенов или фосфора. Неорганические гидроксиды легки в обращении и нетоксичны. Правильно подобранная система на основе гидроксида металла позволяет получить дешёвый негорючий материал с небольшим количеством дыма, выделяющегося при разложении.

Применение гидроксидов в качестве антипиренов постоянно возрастает, что обусловлено давлением экологических организаций, обеспокоенных влиянием галогенсодержащих соединений на окружающую среду. Применение гидроксида алюминия особенно быстро увеличивается в Европе, где экологические организации особенно влиятельны. Этот антипирен широко используется в полиолефинах, ПВХ, термоэластопластах и т.д. Наибольшая эффективность наблюдается при использовании гидроксида алюминия в кислородсодержащих полимерах (ПЭТ, ПБТ, ПА).

Гидроксид магния – представляет собой белый порошок с размером частиц от 0,5 до 5 мкм. Так же, как и гидроксид алюминия, для достижения соответствующего огнезащитного эффекта вводится в количестве 50-70 % от массы полимера. Гидроксид магния дороже, чем гидроксид алюминия, поэтому объём применения на порядок меньше. Но у него есть одно неоспоримое преимущество - он обладает более высокой теплостойкостью (до 300 ^{o}C), поэтому может применяться при переработке конструкционных термопластов. В основном используется в полипропилене, АБС пластиках и полифениленоксиде. Не рекомендуется использовать этот антипирен в термопластичных полиэфирах (ПЭТ, ПБТ), так как он ускоряет деструкцию таких полимеров.

Меламин и его производные – небольшой, но довольно быстро развивающийся сегмент рынка. Включает в себя меламин, его гомологи и соли с органическими и неорганическими кислотами (борной,

циануровой и фосфорной). Меламинсодержащие антипирены обладают комплексом ценных свойств – огнезащитное действие происходит и по физическому (эндотермическое разложение, интумесценция, разбавление горючих газов), по химическому (поглощение радикалов и образование углеродистых структур) механизмам. Более того, меламинсодержащие соединения недороги, нетоксичны и не вызывают коррозии оборудования.

В настоящее время применяются в основном во вспененных и термопластичных полиуретанах, полиамидах, полиолефинах и термопластичных полиэфирах.

Борат цинка – может применяться для огнезащиты ПВХ, полиолефинов, полиамидов, эластомеров и эпоксидных смол. В галогенсодержащих системах применяется совместно с оксидом сурьмы, а в безгалогенных – с гидроксидами металлов или красным фосфором.

Кремнийорганические соединения – образуют защитный слой на поверхности изделия. Модифицированные кремнийорганикой полиуретаны обладают лучшей огнестойкостью по сравнению с необработанными. Разработаны добавки на основе кремнийорганических соединений для ПК и смесей ПК/АБС. Полученные материалы обладают высокими физико-механическими свойствами и прекрасной огнестойкостью.

Нанокомпозиты – полимеры, наполненные слоистыми ультрамикродисперсными наполнителями, в основном каолином. Были проведены исследования нанокомпозитов на основе ПА6 и ПС, показавшие, что скорость тепловыделения снижается на 63 % при введении 5 % ультрамикродисперсного каолина. При горении образуется слой, действующий как теплоизолятор и препятствующий выделению горючих газов.

Литература: 1. Леонович А.А. Огнезащита древесных плит и слоистых пластиков / А.А. Леонович, Г.Б. Шалун. – М.: Лесн. пром.-сть, 1974. – 128 с. *2*. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна /под ред. А. А. Конкина. — М.: Химия, 1978. 424 с. *3*. Кодолов, В. И. Замедлители горения полимерных материалов / В.И. Кодолов. - М.: Химия, 1986. - 130 с.

АНТИПЛАСТИФИКАЦИЯ. Иногда при введении небольших количеств пластификатора в полимеры, у которых имеется релаксационный переход ниже температуры стеклования (β – релаксационный переход), имеет место увеличение модуля упругости и прочности, хо-

тя температура стеклования закономерно снижается. Это явление получило название антипластификации.

Наличие антипластификации определяется не только природой и концентрацией полимера и пластификатора, но и температурно-временными условиями приготовления образцов. Как правило, это явление имеет место при небольшом количестве пластификатора и при достаточно большом времени формирования образца перед испытанием. Антипластификация протекает при значениях молекулярной массы, не превышающих некоторого, по-видимому критического, значения. Кроме того, эффект антипластификации наблюдается лишь в стеклообразном состоянии.

Рост модуля и увеличение плотности полимера обусловлены рядом причин. Главная из них – это усиление сил межмолекулярного взаимодействия за счет отрицательной энтропии смешения полимера и пластификатора. Другая причина – это повышение структурной упорядоченности полимера при малых добавках пластификатора.

Доказательством изложенных выше изменений в полимере является уменьшение максимума механических потерь, относящихся к переходу, и смещение самого максимума в область более низких температур.

Другая причина антипластификации заключается в протекании вследствие повышения подвижности макромолекул под действием пластификатора дополнительной кристаллизации полимера, что приводит к возрастанию величины модуля упругости за счет более высокого модуля кристаллических участков.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Тагер, А.А. Физико химия полимеров / А.А. Тагер / под ред. А.А. Аскадского. - М.: Научный мир, 2007. - 573 с. *3.* Физикохимия полимеров А.М. Кочнев [и др.]. - Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *4.* Кочнев, А.М. Пластификация полимеров, конспект лекций / А.М. Кочнев, С.С. Галибеев. - Казань: Изд-во КГТУ, 1997.

АНТИРАДЫ – это вещества**,** повышающие стойкость пластиков, резин, смазок, топлив и других материалов к действию ионизирующих излучений. Наиболее распространенные антирады – ароматические соединения, такие как углеводороды (например, нафталин и его производные, антрацен, фенантрен, пирен); амины (производные n-фенилендиамина, фенилнафтинамины); фенолы (β-нафтол, n-метоксифенол, 2,6-дитретбутил-4-метилфенол, пирокатехин и др.);

тиофенолы, тионафтолы, дифенил- и дифениленсульфиды; фенотиазин и его производные; бензо- и нафтохиноны; фенил- и нафтилхинонимины; гидрохинон; 2,5-дифенил- и 2-(1-нафтил)-3-фенилоксазолы; гидрохинолин и 2,2,4-триметил-6-фенил-1,2-дигидрохинолин. Содержание ароматических антирад в материале составляет обычно 0,1-10 % мас. Свойствами антирад обладают также некоторые загустители смазочных материалов (стеараты Al, Bi, нафтенаты Hg), ингредиенты резиновых смесей (сера, тетраметилтиурамдисульфид) и др.

Эффективную защиту материалов, которые облучают в условиях, вызывающих окислительные процессы (например, на воздухе при повышенных температурах), обеспечивает применение антирад совместно с антиоксидантами. В ненасыщенных углеводородных эластомерах вторичные ароматические амины служат одновременно антиоксидантами и антирадами, тогда как антиокислительные присадки аминного типа в маслах (например, дифениламин) могут не быть оптимальными антирадами. Возможность практического использования даже самых активных антирад иногда ограничивается их недостаточной растворимостью в материале или неблагоприятным влиянием на его технологические свойства.

Литература: 1. Махлис, Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров / Ф.А. Махлис. - М.: 1972, С. 239-272. *2.* Романцев, М. Ф. Химическая защита органических систем от ионизирующего излучения / М.Ф. Романцев. - М., 1978. *3.* Бухаров, С.В. Фенольные стабилизаторы на основе 3,5-дитребутил-4-гидроксибензилацетата: монография / С.В. Бухаров, Н.А. Мукменева, Г.Н. Нугуманова. - Казань: Изд-во КНИТУ, 2006. - 200 с.

АНТИСТАТИКИ – это вещества, подавляющие образование статического электричества в материалах при эксплуатации. Они придают антистатические свойства, позволяют избавиться от статического эффекта, присущего всем полимерам.

Выпускаемые промышленностью полимеры являются диэлектриками. При изготовлении и эксплуатации изделий из полимеров на их поверхности возникают и накапливаются электрические заряды. Для предотвращения этого явления используются два основных приема.

Первый — в полимер вводятся различные антистатические поверхностно-активные вещества, уменьшающие поверхностное сопротивление. Такие вещества в своем химическом строении имеют кратные связи (четвертичные аммониевые основания, амины и др.). Содержание вводимых антистатиков, как правило, не превышает 2 %.

Прием второй заключается во введении в полимерную матрицу электропроводящих наполнителей. Ими могут служить как металлы, так и их соединения (серебро, никель, медь). Требования к таким наполнителям: оптимальная дисперсность и отсутствие оксидной пленки на поверхности частиц. Количество электропроводящих наполнителей и их распределение в полимерной матрице должны обеспечить образование в композите токопроводящих мостиков. Второй прием позволяет получать технологичные композиты с весьма высокой электропроводностью (на уровне алюминия). Например, введение антистатика или смазки оказывает еще и пластифицирующее действие, порошковые антипирены влияют на материалы и как дисперсные наполнители и т.д. Таким образом, формируя то или иное прикладное качество полимерного материала, необходимо оценивать комплексный вклад каждого компонента из его состава в свойства получаемого композита.

Электричество статическое в пластмассах

Электрический заряд обычно образуется при трении двух материалов с различной способностью к потере электрона. Один из материалов теряет электроны и становится положительно заряженным. Другой приобретает электроны и становится отрицательно заряженным. Величина заряда зависит от степени контакта, физических свойств, среды, окружающей материал, от его электрических свойств, таких как:

- диэлектрическая константа: константа пропорциональности между плотностью поверхностного заряд и напряжением поля. Материалы с низкой диэлектической константой способны к образованию высокой поверхностной разности потенциалов;

- удельное сопротивление: заряд – это локальное явление, существующее в точках контакта между материалами или в особых местах оборудования непрерывного процесса. Разряд (стекание) заряда может происходить через материал и зависит в этом случае от удельного объемного сопротивления. Стекание заряда может происходить и по поверхности материала. Эффективность стекания в этом случае определяется удельным поверхностным сопротивлением.

В любом случае низкое удельное сопротивление помогает стеканию заряда и снижает разность потенциалов. Удельное поверхностное сопротивление является наиболее легко изменяемой характеристикой и с наименьшими побочными эффектами. Для его снижения применяются антистатики.

По способу применения антистатики делятся на внутренние (когда антистатик вводится в полимер на стадии компаундирования вместе с другими добавками) и внешние (когда антистатик наносится на поверхность изделия).

Антистатики внешние.

Нанесение на поверхность изделия покрытия из антистатика является недорогим и эффективным способом предотвращения накопления электрического заряда. Покрытие можно наносить распылением, погружением или смачиванием, используя во всех случаях 1-2 % раствор антистатика в воде или другом растворителе. Внешние антистатики пригодны к применению с самыми разными полимерами, но действие их ограничено во времени. Основой таких антистатиков обычно являются четвертичные соли аммония, что, как правило, исключает их применение для использования в контакте с продуктами питания.

Антистатики внутренние.

Внутренние антистатики обеспечивают долговременную защиту от накопления статического электричества. Будучи включенными в состав полимерных соединений, данные реагенты мигрируют к поверхности готовых изделий. Антистатический эффект достигается за счет взаимодействия с атмосферной влагой, в результате чего образуется электропроводящий слой, ускоряющий диссипацию (стекание) электрических зарядов. Поскольку атмосферная влажность служит предпосылкой к действию антистатиков, то их эффективность в антистатическом отношении повышается с возрастанием относительной влажности.

Суперконцентрат СКП-ПН (ПЭ) 402.00. 013

Суперконцентрат СКП-ПН 402.00.013 работает по механизму внутреннего антистатика, поэтому изделия, изготовленные с применением суперконцентрата, обладают преимуществами внутренних антистатиков.

Способ ввода

Суперконцентрат антистатической добавки выпускается в форме свободнопоточных гранул, удобных для обращения и дозировки. Обеспечивает высокую дисперсность при смешивании. Смешивание с полимером обычно выполняют во встроенных мешалках или экструдерах одновременно с подмешиванием концентратов красителей и других добавок. Суперконцентрат обеспечивает дополнительное преимущество, действуя как диспергент в отношении пигментов.

Рекомендуемые уровни ввода суперконцентрата в полимеры сведены в таблицу:

Полимер	Дозировка концентрата, % мас.
Полиэтилен Пленка Литье	0,5 – 3,0 до 0,5 до 3,0
Полипропилен Пленка Литье	0,5 – 3,0 до 2,0 до 4,0

Достаточная антистатическая эффективность достигается, как правило, за 0-72 ч по завершении технологического процесса в зависимости от количества вводимой добавки. Как скорость образования, так и длительность действия можно повысить увеличением концентрации добавки. Однако излишняя концентрация антистатика может иметь следствием замасливание поверхности изделий, неблагополучно повлиять на полиграфические характеристики полимерного материала.

Особенности применения

Эффективность применения суперконцентрата антистатической добавки в значительной мере определяется технологическими режимами изготовления конечных изделий. Оказывая влияние на морфологию полимеров, технологический режим тем самым влияет на миграционные характеристики антистатика. Например, антистатические свойства изделий, полученных литьем под давлением, зависят от температуры, при которой выполняется операция. Снижение температуры исполнения операции литья под давлением, как правило, усиливает миграцию и тем самым улучшает антистатические показатели.

Литература: 1. Справочник но пластическим массам / под ред. В. Н. Катаева, Т. 1-2. - М., 1975. *2.* Реферат по дисциплине Химия на тему: Пластические массы; понятие и виды, классификация и структура, 2014-2015, 2016 . - 214 с. *3.* Василенок, Ю.И. Предупреждение статической электризации полимеров / Ю. И. Василенок . – Л. : Химия, 1981. – 209 с. *4.* Швердяев, О.Н. Антипатические полимерные материалы / О.Н. Швердяев. - М.: Химия, 1983. - 174 с. *5.* Гуль, В.Е. Электропроводящие полимерные материалы / В.Е. Гуль, Л.З. Щенфиль. - М., Химия, 1984. - 240 с.

БАЛАНСЫ МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ТЕПЛОВОЙ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА. Составляются на основе законов сохранения

массы и энергии. Материальный баланс представляет собой основу для вывода зависимости связи между степенью превращения, скоростью и временем химического процесса, которая является необходимым элементом его расчета и носит название характеристического уравнения реактора. Если химическое превращение вещества протекает в неизотермических условиях, тепловой баланс процесса следует рассматривать совместно с его материальным балансом.

Уравнения материального и теплового балансов служат основой расчета реакционного объема аппарата (при заданной степени превращения) или степени превращения в реакторе (при заданных условиях). При расчете чаще всего пользуются выражением общего баланса, составленного по одному из исходных веществ, участвующих в химическом процессе. Вид уравнения зависит от типа реактора, в котором протекает процесс химического превращения веществ.

Формулы расчетные:

1. *Баланс материальный общий реакционной системы* равен сумме материальных балансов по каждому из реагирующих веществ:

$$dM/dt = — D\,M_{общ},$$

где M — общее количество реакционной смеси, кмоль; t — время реакции, с; $D\,M_{общ}$ — изменение общего количества реакционной смеси, кмоль·с$^{-1}$.

2. Общее уравнение материального баланса для i-го вещества, участвующего в реакции:

$$dMi\,/dt = — DMi + riV,$$

где Mi — количество i-го вещества в системе, кмоль; DMi — изменение количества i-го вещества, кмоль·с$^{-1}$; ri —скорость химической реакции, выраженная по i-му веществу, кмоль·м$^{-3}$·с$^{-1}$; V —реакционный объем, м^3.

3. Уравнения материального баланса для различных типов химических реакторов.

Уравнение материального баланса для реактора периодически действующего идеального смешения:

$$dMi\,/dt = d\,(VC\,i)/\,dt = riV,$$

где Ci — концентрация i-го вещества в системе, кмоль·м$^{-3}$.

Уравнение материального баланса для реактора непрерывно-действующего идеального смешения:

$$d(VCi)|d\tau = \upsilon_0 Ci_0 - \upsilon_{вых} Ci_{0\ вых} + ri_{вых} V,$$

где Ci_0, $Ci_{0\ вых}$ — концентрация i-го вещества в системе на входе в реактор и выходе из него, соответственно, кмоль·м$^{-3}$; υ_0 — объемная скорость подачи реагирующих веществ; ri — скорость химической реакции по i-му веществу в системе, кмоль·м$^{-3}$·с$^{-1}$.

Уравнение материального баланса для каскада n непрерывно-действующих реакторов идеального смешения:

$$(Vn/M_{общ}) = r_i n = C_{ir}\, \upsilon_r - C_{ir-1}\, \upsilon_{r-1},$$

где С- концентрация i-го вещества в системе на выходе из n-го реактора, кмоль·м$^{-3}$; r_in —скорость реакции по i-му веществу в n-м реакторе, кмоль·м$^{-3}$·с$^{-1}$.

Уравнение материального баланса для Реактора непрерывно-действующего идеального вытеснения:

$$u\, dCi = riS\, dL,$$

где S — площадь поперечного сечения потока реагирующей системы, м^2; L — длина реактора, м.

Уравнение материального баланса для реактора полунепрерывно действующего идеального смешения:

$$dM/d\tau = d(pV)/d\tau = M_{общ\ о} - M_{общ\ вых}$$

По i-му веществу для этого реактора имеем:

$$d(VC_{iвых})|d\tau = \upsilon_0 Ci_0 - \upsilon_{вых} Ci_{0\ вых} + ri_{вых} V,$$

где Ci_0, $Ci_{0\ вых}$ — концентрация i-го вещества в системе на входе в реактор и выходе из него, соответственно, кмоль•м$^{-3}$; $ri_{вых}$ —скорость химической реакции по i-му веществу в системе на выходе из реакто-

ра, кмоль·м$^{-3}$·с$^{-1}$; υ_0 — объемная скорость подачи реагирующих веществ.

Общий вид уравнения теплового баланса:

$$d(UM)/dt = -D.(M_{общ}I)-KF(T_p - T_x)+p(dV/dt),$$

где U — внутренняя энергия реакционной системы, кДж·кмоль$^{-1}$; I — энтальпия системы, кДж·кмоль$^{-1}$; K — коэффициент теплопередачи, Вт(м^2·К)$^{-1}$; F — площадь поверхности теплопередачи, м^2; T_p — температура реакции, К или °С; T_x—температура теплоносителя (хладоагента), К или °С; р — давление в системе, Па.

4. Уравнения теплового баланса для различных типов химических реакторов.

Уравнение материального баланса для реактора периодически действующего идеального смешения при V = const:

$$M\,(dU/dt) = Mcu\,(dT_p/dt) = M\,(— DHr)\,(dx/dt) — KF\,(T_p — T_x),$$

где cu — удельная теплоемкость смеси реагирующих веществ при постоянном объеме, кДж(кмоль·К)$^{-1}$; DHr — тепловой эффект реакции, кДж·кмоль$^{-1}$.

Уравнение материального баланса для реактора непрерывнодействующего идеального смешения с внешним теплообменом:

$$\upsilon_o\, C_o\,(-\Delta Hr)_{T=Ti}\, x = \upsilon_0\, p \int_{T0}^{T1} Cp\, dT + RF(T_1 - Tx),$$

где υ_0 — объемная скорость подачи реагирующих веществ, м^3·с$^{-1}$; Со – начальная концентрация реагирующих веществ, кмоль·м$^{-3}$; х – степень превращения; То—начальная температура реакционной смеси, К или °С; T_1 — конечная температура реакционной смеси, К или °С; ср – удельная теплоемкость смеси реагирующих веществ при постоянном давлении, кДж(кг·К)$^{-1}$.

Уравнение материального баланса для реактора непрерывно действующего идеального вытеснения с внешним теплообменом при постоянной температуре и составе по поперечному сечению потока:

$$\upsilon_o\, C_o\,(-\Delta Hr)dx = p\,\upsilon_o\, C_p\, dT_1 + \frac{K(T1-Tx)}{Rr}\, SdL,$$

где S – площадь поперечного сечения, м^2; Rr – гидравлический радиус, м.

Уравнение материального баланса для реактора непрерывнодействующего идеального смешения, работающий в автотермическом режиме:

$$\upsilon_o C_o (-DHr)x = \upsilon_o r_{cp}(T_1-T_0)+KF((T_1-T_x)$$

Адиабатический непрерывнодействующий реактор идеального вытеснения с теплообменом между реагентом и продуктами реакции (система теплообменник — реактор):

- *для реактора:*

$$T_1 - T = x\Delta T_{ox\ x=1}$$

где $\Delta T_{ox\ x=1} = C_0(DHr)/(r_{cp})$ — разность температур в адиабатическом реакторе при x =1;

- *для теплообменника:*

$$\upsilon_o r_{cp}(T_0-T'_0)+KF((T_1-T_0),$$

где To — температура исходной смеси на входе в реактор, К или °С; T'_0 — температура исходной смеси на входе в теплообменник, К или ^{o}С.

Уравнение материального баланса для реактора непрерывнодействующего идеального вытеснения с внутренним теплообменом между исходными веществами и реакционной смесью (при подогреве исходных веществ):

$$\upsilon_o r_{cp} (T-Ti) = \upsilon_o C_o (-DHr)dx,$$

где Ti— температура реакционной смеси во внутреннем подогревателе, К или °С.

Литература: 1. Общая химическая технология / под ред. А.Г.Амелина. М.:Химия, 1997. - 410 с. *2.* Общая химическая технология: в 2 кн. / под ред. И.П.Мухленова. М.: Высш. шк., 1984. 3. Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгантер. М.: Высш. шк., 1990. - 520 с. *4.* Введение в теорию химико-технологических систем: в 2 кн. /В.Г. Иванов [и др.]. - Казань: КГТУ, 1997. – 463 с.

БОРОПЛАСТИКИ (бороволокниты) — это полимерные конструкционные материалы, в которых как арматуру используют борные волокна. Диаметр борных волокон 90–150 мкм, в то время как диаметр элементарных углеродных волокон 5–7 мкм. Борную арматуру применяют в виде элементарных нитей, однонаправленных лент различной ширины, листового шпона и тканей.

Свойства. Плотность боропластиков 2000–2200 кг/м^3 – выше, чем углепластиков. Но большой диаметр волокон обеспечивает большую устойчивость изделий из них под действием сжимающих нагрузок. Прочность боропластиков при сжатии на 20–30 % выше, чем при растяжении, тогда как у углепластиков наблюдается обратное явление. Различие в прочности боропластиков при сжатии и растяжении связано с тем, что имеющиеся на поверхности волокон дефекты по- разному ведут себя под действием сжимающих и растягивающих нагрузок. Наибольшую прочность и жесткость удается реализовать в однонаправленных боропластиках вдоль оси волокон. Прочность (см. «Прочность полимеров») и модуль Юнга (см. «Модуль Юнга») полимерных конструкционных материалов с увеличением объемной концентрации борных волокон линейно возрастают, достигая максимального значения при наполнении 65–70 % об., тогда как у углепластиков оптимальная концентрация волокон ниже иа 5–10 % об. Существенно ухудшаются прочностные свойства в направлении армирования, если имеются искривления волокон.

Недостатком однонаправленных боропластиков, как и других полимерных конструкционных материалов с такой текстурой, является низкая прочность и жесткость в направлениях, перпендикулярных к оси волокон. Чтобы повысить эти характеристики, используют перекрестное армирование с расположением слоев под углами 90, 60 и 45°. Перекрестно армированные боропластики имеют меньшую анизотропию свойств. Так, если у однонаправленных бороволокнитов отношение модулей упругости в направлении армирования и в перпендикулярном к нему направлении составляет 8–10, то жесткость полимерных конструкционных материалов с текстурой 1:1 или 1:1:1 (армирование под углом 60°) одинакова в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Однако у таких материалов модуль Юнга почти в два раза меньше, чем у однонаправленных вдоль оси армирования композитов.

Полимерные конструкционные материалы с борными волокнами имеют высокие значения предела усталостной прочности, который

очень слабо зависит от температуры испытаний в пределах работоспособности связующего. Сочетание хороших демпфирующих характеристик с повышенной усталостной прочностью делает целесообразным применение бороволокнитов в изделиях, работающих в условиях вибрации.

Как и для углепластиков, для бороволокнитов в качестве связующих наиболее широко используются эпоксидные смолы. Если температура эксплуатации материала выше 200 ^{o}C, то используют кремнийорганические, полиимидные или другие высокотемпературные связующие. Полимерные конструкционные материалы на их основе уступают эпоксибороволокнитам по прочности и жесткости при низких температурах, но превосходят при повышенных. Термостойкие связующие для своего отверждения нуждаются в больших давлениях и высоких температурах. Часто бывает трудно обеспечить отсутствие в них пор, пористость может доходить до 7–20 %.

Борные волокна относятся к классу полупроводников, что позволяет получать в армированных борными волокнами полимерных конструкционных материалах сравнительно высокие значения тепло- и электропроводности.

Оптимизировать свойства бороволокнитов (повысить пластичность и ударную вязкость при достаточно высокой прочности) можно армированием связующих совместно борными и другими волокнами, например стеклянными или углеродными. Следует учитывать, что предельное удлинение борных волокон составляет 0,5–0,7 %, тогда как стеклянные разрушаются при деформации 1–2 %. Кроме того, в силу различия модулей Юнга волокна из разных материалов берут на себя различную долю общего приложенного напряжения. Поэтому прочность и упругие свойства боростеклопластиков с малыми концентрациями стеклянных волокон определяются свойствами борных волокон, а при малых концентрациях борных волокон – свойствами стеклянных волокон. При этом существует определенная переходная концентрация стеклянных волокон, которая соответствует переходу от одного механизма разрушения к другому.

Применяются бороволокниты, как и углепластики, в космической и авиационной технике. Их высокая прочность и жесткость при сжатии используются при конструировании несущих частей летательных аппаратов — балок, панелей, стрингеров и т. п. Например, если металлическая двутавровая балка работает на изгиб, то ту же балку, на которую действуют сжимающие напряжения, усиливают пластинами из

боропластика, а другую балку, работающую на растяжение, упрочняют углепластиком. Масса такой балки на 20–30 % ниже, массы балки из алюминиевых сплавов при одинаковой несущей способности. В настоящее время проектируется применение боропластиков в лопастях несущих носовых винтов и в трансмиссионных валах вертолетов, в стойках шасси, отсеках фюзеляжа, обшивке крыльев самолетов, в дисках компрессоров газотурбинных двигателей. В перспективе использование боропластиков в корпусных деталях, работающих при всестороннем или одноосном сжатии, в трубах, сосудах внутреннего давления. Замена металлических изделий боропластиковыми позволяет снизить их массу, повысить удельную жесткость, статическую прочность, предел выносливости и вибропрочность.

Литература: 1. Тюкаев В. Н., в кн.: Пластики конструкционного назначения / под ред. Е. Б. Тростянской. - М., 1974. - С. 120-203. *2*. Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски; пер. с англ.: М:, 1981. *3*. Справочник по композиционным материалам / под ред. Дж. Любина; пер. с англ.- Кн. 1. - М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.

ВЕЩЕСТВА ПЛЁНКООБРАЗУЮЩИЕ – это основные компоненты любых лакокрасочных материалов, придающие этим материалам способность к образованию пленки при нанесении на твердую подложку. Наибольшее значение имеют синтетические пленкообразующие вещества, на основе которых получают покрытия с более стабильными и разнообразными свойствами, чем на основе природных пленкообразующих веществ. Наряду с органическими пленкообразующими веществами возрастающее значение приобретают элементоорганические пленкообразующие вещества, в частности кремнийорганические полимеры.

Большинство пленкообразующих веществ реакционноспособные олигомеры разветвленного или линейного строения (алкидные, фенолоформальдегидные, полиэфирные и эпоксидные смолы, некоторые сополимеры акрилатов и др.). В качестве пленкообразующих веществ используют также сравнительно низкомолекулярные полимеры, обычно не содержащие реакционноспособных групп (нитроцеллюлоза, термопластичные полиакрилаты, перхлорвиниловые смолы, хлорсодержащие полимеры и др.). Функции пленкообразующих веществ в порошковых красках выполняют высокомолекулярные полимеры, например поливинилбутираль.

В зависимости от характера процессов, протекающих при пленкообразовании, различают пленкообразующие вещества двух типов:

- непревращаемые (неотверждаемые, термопластичные, обратимые);

- превращаемые (отверждаемые, термореактивные, необратимые).

Первые не претерпевают при высыхании химических превращений и образуют пленку в результате физических процессов: испарения органического растворителя, воды и др. Превращаемые пленкообразующие вещества содержат в макромолекуле функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные, эпоксидные, аминогруппы, двойные связи) и образуют пленку в результате химических процессов – поликонденсации или полимеризации.

Пленкообразующие вещества должны обладать следующими общими свойствами: 1) хорошо смачивать защищаемую поверхность и легко и равномерно распределяться на ней; 2) не содержать водорастворимых веществ, которые могут вызывать коррозию металла; 3) высыхать (отверждаться) при комнатной или повышенной (80-200 ^{o}C) температуре за сравнительно короткое время (от нескольких минут до одних суток). В пигментированных лакокрасочных материалах (красках, грунтовках, шпатлевках) пленкообразующее вещество должно смачивать поверхность частиц пигментов и наполнителей, адсорбироваться на этих частицах и служить дисперсионной средой (связующим). Применение водных дисперсий (латексов) высокомолекулярных полимеров (поливинилацетата, сополимера стирола с бутадиеном и др.) позволяет не только исключить органические растворители, но и получить системы с содержанием сухого остатка 50-60 % (эмульсионные краски).

Важнейшие характеристики пленок – адгезия к подложке, твердость, прочность при растяжении и изгибе, влагопроницаемость, термостойкость и др. – можно варьировать, применяя пленкообразующее вещество соответствующего химического состава, или модификацией пленкообразующего вещества. Так, полярные группы в макромолекулах пленкообразующего вещества обусловливают хорошую адгезию пленок к металлической поверхности. Присутствие в макромолекулах пленкообразующих веществ бензольных, триазиновых или других циклов способствует повышению твердости и термостойкости пленок, но одновременно приводит к снижению их гибкости.

Литература: 1. Дринберг, А.Я. Технология пленкообразующих веществ / А.Я. Дринберг. - Л.: Госхимиздат, 1955. - 652 с. *2*. Гольдберг, М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий / М.М. Гольдберг. - М., 1972. - 633 с. *3*. Шампетье, Г. Химия лаков, красок и пигментов. Г. Шампетье, Г. Рабатэ; пер.с франц.- М.: ИХЛ, 1966. - т.1. - 576 с. *4*. Иванова, Р.Р. Получение эпоксиуретановых пленкообразующих веществ и покрытий на их основе с использованием моноуретанов / Р.Р. Иванова.- Казань: КГТУ, 2006. - 153 с.

ВЕЩЕСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ – это вещества, адсорбирующиеся на поверхности раздела двух фаз и образующие на ней слой повышенной их концентрации (адсорбционный слой). Пове́рхностно-акти́вные вещества́ (*ПАВ*) – химические соединения, которые, концентрируясь на поверхности раздела термодинамических фаз, вызывают снижение поверхностного натяжения. При соответствующих условиях поверхностно-активным веществом может быть любое вещество, являющееся компонентом жидкого раствора или газа (пара), поскольку оно способно под действием межмолекулярных сил сгущаться на тех или иных межфазных поверхностях. Основной количественной характеристикой ПАВ является поверхностная активность – способность вещества снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз — это производная поверхностного натяжения по концентрации ПАВ при стремлении концентрации к нулю.

Накопление и ориентация в адсорбционном слое молекул или ионов ПАВ – следствие их дифильности (двойственности свойств). Каждая молекула типичных ПАВ имеет олефильную, или липофильную часть (один или несколько углеводородных радикалов) и гидрофильную часть (одну или несколько полярных групп). Олефильная часть молекулы определяет ее тенденцию к переходу из полярной (например, водной) среды в неполярную (например, углеводородную). А гидрофильные группы, наоборот, удерживают молекулу в полярной среде или, если молекула находится в углеводородной фазе, определяют ее тенденцию к переходу в полярную среду. Поверхностная активность ПАВ, растворенных в углеводородных жидкостях, обусловлена гидрофильными группами.

По типу гидрофильных групп ПАВ делят на ионные (см. Ионогенные ПАВ), или ионогенные, и неионные, или неионогенные (см. Неионогенные ПАВ).

Все ПАВ можно разделить на две категории по типу систем, образуемых ими при взаимодействии с растворителем (водой в наиболее практически важном случае). К одной категории относятся мицелло-

образующие (полуколлоидные, мылоподобные) ПАВ (см. *ПАВ, образующие мицелл*), к другой – ПАВ, не образующие мицеллы (см. *ПАВ, не образующие мицелл*).

Литература:1. Шварц, А. Поверхностно-активные вещества и моющие средств / А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берч.-М.; пер. с англ, 1960. - 340 с. *2.* Штюпель, Г. Синтетические моющие и очищающие средства / Г.Штюпель; пер. с нем. - М., 1960. - 672 с. *3.* Неволин, Ф.В. Химия и технология синтетических моющих средств / Ф.В. Неволин. - М.,1971. - 422 с. *4.* Успехи коллоидной химии. - М.: Наука, 1973. - с. 363. *5.* Поверхностно-активные вещества в народном хозяйстве /В.Г. Правдин, И.Т. Полковниченко [и др.]. - М.: Химия, 1989. – 48 с.

ВЕЩЕСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ИОНОГЕННЫЕ – это вещества, которые диссоцируют в растворе на ионы, один из которых обладает адсорбционной активностью. Если адсорбционны анионы, ПАВ называются анионными или анионоактивными, в противоположном случае – катионными или катионоактивными. Некоторые ПАВ содержат как кислотные, так и основные группы. Такие ПАВ обладают амфотерными свойствами и в зависимости от pH среды проявляют себя как анионоактивные или как катионоактивные.

Литература: 1. Шварц, А. Поверхностно-активные вещества и моющие средства / А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берч; пер. с англ. - М., 1960. - 340 с. *2.* Штюпель, Г. Синтетические моющие и очищающие средства / Г.Штюпель; пер. с нем. - М., 1960. - 672 с. *3.* Неволин, Ф.В. Химия и технология синтетических моющих средств / Ф.В. Неволин. - М., 1971. - 422 с. *4.* Успехи коллоидной хиии, М.: Наука, 1973. С. 363. *5.* Поверхностно-активные вещества в народном хозяйстве / В.Г. Правдин [и др.]. - М.: Химия, 1989. – 48 с.

ВЕЩЕСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ НЕИОНОГЕННЫЕ – это вещества, которые не диссоцируют на ионы при растворении; носителями гидрофильности в них обычно являются гидроксильные группы и полигликолевые (полиоксиэтиленовые, или полиэтиленоксидные) цепи различной длины.

Литература: 1. Шварц, А. Поверхностно-активные вещества и моющие средства / А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берч; пер. с англ. - М., 1960. - 340 с. *2.* Штюпель, Г. Синтетические моющие и очищающие средства /Г.Штюпель; пер. с нем. - М., 1960. - 672 с. *3.* Неволин, Ф.В. Химия и технология синтетических моющих средств / Ф.В. Неволин. - М., 1971. - 422 с. *4.* Успехи коллоидной химии, М.: Наука, 1973. с. 363. *5.* Поверхностно-активные вещества в народном хозяйстве / В.Г. Правдин [и др.]. - М.: Химия, 1989. – 48 с.

ВЕЩЕСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ, ОБРАЗУЮЩИЕ МИЦЕЛЛ – это вещества, которые в растворе выше некоторой (определенной для каждого вещества) «критической» концентрации образуют мицеллы, т.е. молекулярные или ионные ассоциаты с числом молекул (ионов) от нескольких десятков до нескольких сотен. Ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) вещество находится в истинно растворенном состоянии, а выше ККМ – как в истинно растворенном, так и мицеллярном состоянии. Мицеллы ПАВ находятся в обратимом термодинамическом равновесии с молекулами; при разбавлении раствора они распадаются, а при увеличении концентрации вновь возникают. Обычно такие растворы обладают моющей способностью.

Литература: 1. Шварц, А. Поверхностно-активные вещества и моющие средств; пер. с англ. / А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берч. - М., 1960. *2.* Штюпель, Г. Синтетические моющие и очищающие средства; пер. с нем. / Г.Штюпель. - М., 1960. - 672 с. *3.* Неволин, Ф.В. Химия и технология синтетических моющих средств / Ф.В. Неволин. - М., 1971. - 422 с. *4.* Успехи коллоидной химии, М.: Наука, 1973. С. 363. *5.* Правдин, В.Г. Поверхностно-активные вещества в народном хозяйстве /В.Г. Правдин, И.Т. Полковниченко и др. - М.: Химия, 1989. – 48 с.

ВЕЩЕСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ, НЕ ОБРАЗУЮЩИЕ МИЦЕЛЛ – это вещества, которые не образуют мицелл ни в растворах, ни в адсорбционных слоях. При любой концентрации они находятся в истинно растворенном состоянии.

Однако, ПАВ имеет предел растворимости (так называемую критическую концентрацию мицеллообразования, или ККМ), с достижением которого при добавлении ПАВ в раствор концентрация на границе раздела фаз остается постоянной, но в то же время происходит самоорганизация молекул ПАВ в объёмном растворе (мицеллообразование или агрегация). В результате такой агрегации образуются мицеллы. Внешним отличительным признаком мицеллообразования служит помутнение раствора ПАВ. Водные растворы ПАВ, при мицеллообразовании также приобретают голубоватый оттенок (студенистый оттенок) за счёт преломления света мицеллами.

Литература: 1. Шварц, А. Поверхностно-активные вещества и моющие средств; пер. с англ. / А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берч. - М., 1960. *2.* Штюпель, Г. Синтетические моющие и очищающие средства; пер. с нем. / Г.Штюпель. - М., 1960. - 672 с. *3.* Неволин, Ф.В. Химия и технология синтетических моющих

средств / Ф.В. Неволин. - М., 1971. - 422 с. *4.* Успехи коллоидной химии, М.: Наука, 1973. С. 363. *5.* Правдин, В.Г. Поверхностно-активные вещества в народном хозяйстве / В.Г. Правдин, И.Т. Полковниченко [и др.]. - М.: Химия, 1989. – 48 с.

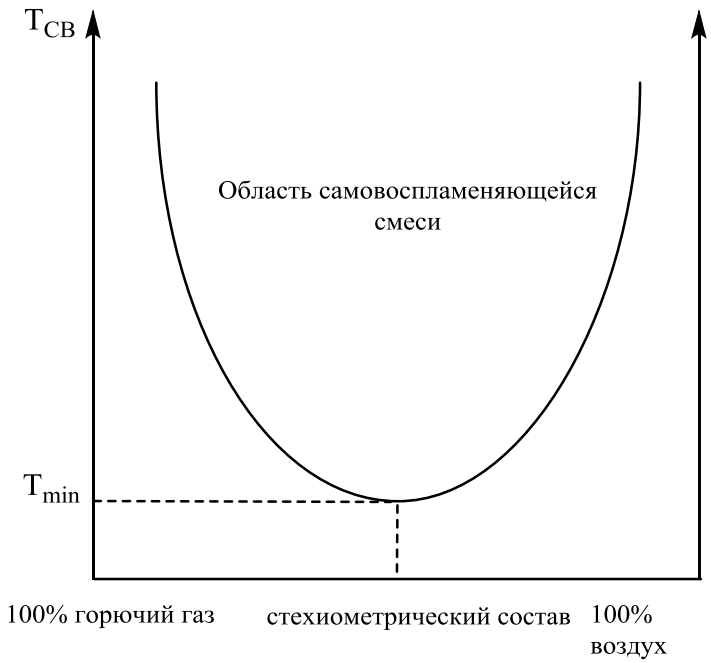
ВЗРЫВ ТЕПЛОВОЙ – это экзотермическая самоускоряющаяся химическая реакция, протекающая с высокой скоростью и сопровождающаяся интенсивным тепло- и газовыделением.

При окислительной реакции, проходящей с полной отдачей образующегося тепла, горение не возникает. Горение возникает лишь в условиях резкого самоускорения химического процесса, связанного с накоплением либо тепла в системе (так называемое тепловое самовоспламенение), либо катализирующих промежуточных продуктов реакции (цепное самовоспламенение).

Решающим условием возникновения процесса горения является превышение скорости выделения тепла реакции над скоростью отдачи тепла реагирующей системой в окружающую среду, например стенкам реакционного сосуда, или равенство этих скоростей. В общем, условие теплового самовоспламенения сводится к тому, что начальный саморазогрев горючей смеси в результате реакции окисления должен превысить некоторое критическое значение называемое характеристическим интервалом температуры:

$$\Delta T \geq \frac{RT_O^2}{E} ,$$

Зависимость температуры самовоспламенения от состава горючей смеси показанана рисунке.



Область самовоспламенения горючих смесей

Литература: 1. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович [и др.]. - М.: Наука, 1980 . — 479 с. *2.* Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. — М.: Наука, 1987. — 502 с.

ВЛАГОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – это способность полимерных систем пропускать водяные пары при наличии градиентов давления водяных паров или температуры. Влагопроницаемость полимеров зависит от химического состава и структуры полимера, концентрации воды в нем и температуры. Влагопроницаемость полимеров характеризуется коэффициентом влагопроницаемости, значение которого зависит от состава и структуры полимеров, градиента концентрации воды в полимере и температуры. Коэффициент водопроницаемости определяется из общего уравнения диффузионной проницаемости и выражается массой паров воды, прошедшей в единицу времени через единицу площади при единичном градиенте концентрации или давления. Допустимые значения коэффициента влагопоглащаемости полимерных материалов для конкретных условий эксплуатации устанавливаются соответствующими стандартами (1г/(см·ч·мм рт. ст.) = $208 \cdot 10^{-9}$ кг/(м·с· Н/$м^2$).

Механизм перемещения водяных паров через полимеры зависит от размера пор и характера водопоглощения. Если диффузия паров не сопровождается набуханием полимера, перенос влаги протекает аналогично переносу инертных газов. При набухании изменяется структура полимера и появляется концентрационная зависимость диффузии. Для некоторых систем полимер-вода диффузия может рассматриваться как «условно-фиковская» в случае применения закона Фика в форме

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right),$$

где D – функция концентрации, если у поверхности полимера поддерживается постоянная концентрация водяных паров.

Диффузия паров воды через полимерные стекла иногда не подчиняется закону Фика (см. *Закон Фика*) даже с учетом концентрационной зависимости коэффициента D.

Коэффициент влагопроницаемости определяется манометрическим, весовым, радиоизотопными и другими методами. В манометрическом методе измеряется скорость падения вакуума в соединенной с манометром эвакуированной камере, «замкнутой» испытуемой пленкой. Весовые методы очень просты и получили широкое распространение при технических определениях коэффициента влагопроницаемости. Один из них заключается в периодическом взвешивании содержащего воду стаканчика, «замкнутого» испытуемой пленкой и помещенного в эксикатор с осушителем. Кроме того, существуют методы определения влагопроницаемости в полимерных материалах с помощью водяных паров, меченных радиоактивными изотопами, например тритием.

Литература: 1. Михайлов, М.М. Влагопроницаемость органических диэлектриков / М.М. Михайлов. - М.-Л.: Госэнергоиздат, 1960. - 163 с. *2.* Бухина, М.Ф., Техническая физика эластомеров / М.Ф. Бухина. - М.: Химия, 1984. - 224 с.

ВОДОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – это способность полимеров сохранять свои свойства при длительном воздействии воды. Вода при контакте с полимером диффундирует через поверхность в глубь материала, при этом происходит набухание полимеров (поропласты могут поглощать воду без набухания). Поглощение воды ино-

гда приводит к искажению формы изделия, снижает прочностные, диэлектрические показатели полимера и др. При этом структура и свойства полимерных материалов могут изменяться в результате экстракции водой водорастворимых компонентов (пластификаторов, стабилизаторов и др.).

Кроме водостойкости полимерные материалы характеризуются также влагостойкостью.

Влагостойкость – способность сохранять свои свойства при длительном воздействии влажного воздуха. Чаще, однако, наблюдается накопление воды в поверхностном слое (адсорбция). В этом случае влага может проникать в микротрещины полимера и способствовать его разрушению под действием расклинивающих сил. Поглощение воды иногда сопровождается гидролитическим расщеплением связей в молекулах полимера. Этот процесс протекает с заметной скоростью лишь при повышенных температурах, преимущественно в полимерах поликонденсационного типа. При длительном контакте материала с водой водопоглощение достигает равновесия.

Водопоглощение выражают в процентах от массы образца или массой поглощённой воды, отнесённой к единице поверхности образца, например в *г/дм*^{2}, *кг/м*^{2}. *Водостойкость* полимеров и их *влагостойкость* (см. *Влагопроницаемость полимеров*) зависит от природы полимера, его структуры, состава полимерной композиции, от степени отверждения связующего, способа переработки, толщины и пористости изделия.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2*. Молчанов, Ю.М. Физические и механические свойства полиэтилена, полипропилена и полиизобутилена: справочник / Ю.М. Молчанов.- М.: Зинатне, 1966. - 440 с. *3*. Купорев, Б. А. Водостойкость адгезионных соединений термореактивных полимеров с металлом / Б.А. Купорев. - Киев, 1988. - 17 с.

ВОЛОКНИТ – это пресс-материал, состоящий из волокна, пропитанного термореактивной смолой. Особенность изделий из волокнита – высокая ударная прочность.

Наполнителем для волокнита служат длинные волокна хлопка, сизаля, джута, кенафа и др. Используют также кусочки бумаги или древесного шпона (иногда их предварительно расщепляют на волокна), кусочки ткани (получают так называемый текстолит- крошку), кордные нити (получают кордоволокнит). Кроме наполнителя и свя-

зующего, волокнит содержит олеиновую кислоту (пластификатор), тальк (повышает текучесть при прессовании и увеличивает водостойкость), известь, окись магния или уротропин (ускорители отверждения смолы), графит (повышает износостойкость изделий из волокнита). Свойства волокнита определяются в основном видом наполнителя.

Детали из волокнита применяют в приборах, машиностроении (футляры, корпуса и крышки аппаратов, шестерни, маховики, втулки и др.), в строительстве (ручки дверные, панели, арматура и др.). Волокниты из химических волокон часто обладают высокой разрывной прочностью (до 1200 мН/м^2), значительным разрывным удлинением, хорошей формоустойчивостью, несминаемостью, высокой устойчивостью к многократным и знакопеременным нагружениям, стойкостью к действию света, влаги, плесени, бактерий, хемо- и термостойкостью. Физико-механические и физико-химические свойства химических волокнитов можно изменять в процессах формования, вытягивания, отделки и тепловой обработки, а также путем модификации как исходного сырья (полимера), так и самого волокна. Это позволяет создавать даже из одного исходного волокнообразующего полимера химический волокнит, обладающий разнообразными текстильными и другими свойствами.

Литература: 1. Николаев, Л.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе / Л.Ф. Николаев. - М.-Л., 1966. - 444 с. *2.* Разработка композиций кровельного материала "Пластоволокнит". - Казань, 1989. - 27 с.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ (ПРИСАДКА) – это увеличение поперечных размеров экструдента (струи) по сравнению с поперечными размерами канала. Высокоэластическое восстановление (обозначается символом *e*) характерно при истечении эластомеров, расплавов и растворов полимеров, обладающих способностью к одновременному развитию обратимых и необратимых деформаций. Полимерные цепи в расплавах и растворах полимеров в статических условиях характеризуются высокой степенью переплетения цепей макромолекул, создавая пространственную структуру. В процессе сдвигового течения за счет разрыва сил взаимодействия густота переплетений уменьшается и также уменьшается способность жидкости к высокоэластическому восстановлению по окончании деформирования. Количественно высокоэластическое восстановление оценивают коэффициентом высокоэластического восстановления *e* – отношением диаметра экструдата, выходящего из цилиндрического

капилляра, к диаметру капилляра. Значение *e* уменьшается с увеличением длины капилляра при неизменном расходе, асимптотически стремясь к некоторому значению. Фактическое значение *e* зависит не только от размера высокоэластической деформации материала, но и от перестройки профиля скоростей, происходящей на выходе из капилляра, и сил поверхностного натяжения. Иногда величину *e* используют как технологический показатель эластичности эластомеров и термопластов.

Существование нормальных напряжений является причиной широкоизвестного эффекта высокоэластического восстановления. Величина эластического восстановления зависит от ряда факторов. Так, с увеличением скорости сдвига $\dot{}$ величина высокоэластического восстановления возрастает, причем этот рост носит асимптотический характер, поскольку во всех случаях *e* стремится к некоторому предельному значению.

Литература: 1. Мак-Келви, Д.М. Переработка полимеров / Д.М. Мак-Кельви [и др.]. - М.: Химия, 1965. - 444 с. *2.* Торнер, Р.В. Основные процессы переработки полимеров (теория и методы расчета) / Р.В. Торнер. - Химия, 1972. - 466 с.

ВУЛКАНИЗАЦИЯ – это технологический процесс резинового производства, при котором каучук превращается в резину. В процессе вулканизации происходит соединение макромолекул каучука поперечными связями в пространственную вулканизационную сетку.

В процессе вулканизации претерпевают изменения следующие свойства каучука:

- прочность при растяжении;
- относительное удлинение;
- напряжение при заданном удлинении;
- твердость;
- остаточная деформация;
- эластичность;
- морозостойкость;
- набухаемость;
- газопроницаемость;
- теплостойкость;
- электрическое сопротивление.

Количество поперечных связей, образующихся при вулканизации, определяет степень сшивания каучука, или степень вулканиза-

ции. С увеличением степени сшивания наблюдаются следующие изменения:

- уменьшение относительного и остаточного удлинения, асимптотически приближаясь к некоторому малому значению;
- повышение способности вулканизатов проявлять высокоэластические свойства при пониженных температурах;
- уменьшение способности вулканизата набухать в органических растворителях;
- некоторое снижение способности к диффузии газов в эластомерах;
- увеличение механической прочности системы, приближаясь асимптотически к некоторому максимальному значению.

При вулканизации сильно меняются такие характеристики, как динамическая потеря, сопротивление к многократным деформациям, теплообразование при многократных деформациях. В меньшей степени изменяется износостойкость.

Процесс вулканизации в зависимости от поведения резиновой смеси делят на 4 стадии:

1. Подвулканизация (схватывание). При этом резиновые смеси теряют способность к текучести.
2. Недовулканизация (напряжение увеличивается с небольшими скоростями, и еще велики остаточные деформации).
3. Оптимум вулканизации. На этой стадии достигается наилучшее сочетание физико-механических свойств резин.
4. Перевулканизация. Для многих синтетических каучуков на этой стадии еще несколько повышается модуль.

Существуют горячая и холодная вулканизация каучуков.

При горячей вулканизации двойные связи сшивают серой при 140-160 ^{o}C.

Вулканизация холодная осуществляется с помощью хлористой серы (S_2Cl_2). Одной из разновидностью серной вулканизации является вулканизация по методу Пичи, который состоит в том, что каучук первоначально помещают в среду газообразного диоксида серы SO_2, а затем в среду H_2S. В этих условиях происходит быстрая вулканизация при комнатной температуре. Недостатком серной вулканизации является низкая термическая и химическая стойкость.

Наряду с серной вулканизацией каучуки на основе диенов могут вулканизоваться не содержащими серу агентами: органическими перекисями, хинонами и их оксимами или иминами, алкилфеноло-

формальдегидными смолами, полигалогенсодержащими соединениями, диазодикарбоксиэфиры, диазоамидобензол, а также действием ионизирующей радиации, ультрафиолетового света. Полиорганосиликаны, хлорсульфированный полиэтилен, полиэфиры можно вулканизовать только бессерными вулканизирующими агентами. Каучуки, содержащие в макромолекулах функциональные группы, могут вулканизоваться дифункциональными веществами.

Литература: 1. Гоффмани, В. Вулканизация и вулканизующие агенты / В. Гофмани; пер. с нем.- Л.: Химия, 1968. - 462 с. *2.* Вулканизация эластомеров / под ред. Г. Аллигера, Н. Съетуна; пер. с англ. - М., Химия, 1967. - 428 с. *3.* Ключников, Я. О. Механизм первичных актов С-нитрозной вулканизации непредельных каучуков / Я.О. Ключников. - Казань, 2012. - 131 с.

ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ. Полимеры могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем, которые отличаются уровнем подвижности и временем релаксации.

Высокоэластическое состояние – это одно из физических состояний амофных полимеров, при котором доминирующим видом деформации являются большие упругие (высокоэластические) деформации. Полимеры, а также набухшие жесткоцепные полимеры представляют собой типичные высокоэластические материалы в различных интервалах температур.

Основное отличие полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии, заключается в том, что полимеры способны к течению. Течение – это необратимое направление перемещения центров тяжести молекул относительно друг друга под влиянием приложенного извне усилия, сопровождающегося развитием пластической деформации.

Макромолекулы могут находиться в различных конформациях. Переход от одной конформации к другим происходит путем вращения звеньев цепи вокруг одиночных связей. Макромолекулу можно рассматривать как смесь ее поворотных изомеров. Растяжение макромолекулы сопровождается:

1) перераспределением поворотных изомеров звеньев цепи без изменения их полного набора;

2) изменением набора поворотных изомеров при переходе от свернутых к трансизомерам. Первый процесс связан с изменением энтропии цепи, но не ее внутренней энергии, второй – с изменением энтропии и внутренней энергии цепи.

Для стеклообразного состояния характерны минимальный уровень подвижности, связанный с колебательными движениями атомов около положения равновесия, и большие времена релаксации, порядка 10^{13} с.; высокоэластического состояния характерны сегментальная подвижность и соизмеримые со временем наблюдения времена релаксации; вязкотекучего состояния макромолекулярная подвижность и очень малые времена релаксации, порядка 10^{-13}с.

Существенной особенностью полимеров в конденсированной фазе является то, что релаксационные процессы перегруппировки цепных макромолекул и их агрегатов под действием внешних нагрузок протекают чрезвычайно медленно, не заканчиваясь иногда в течение многих суток и даже месяцев. Зависимость релаксационных явлений от температуры особенно ярко проявляется в тех интервалах температуры, в которых происходят легко поддающиеся наблюдению изменения подвижности тех или иных элементов структуры тела. В полимере всегда должны протекать две группы процессов: одни, - связанные с перемещениями участков цепей, и другие - обусловленные колебаниями малых частей цепи.

Нельзя оценивать высокоэластичность полимерных изделий, работающих при различных динамических режимах, по их высокоэластическим свойствам, определенным в статических или почти статических испытаниях (разрывные машины, эластомер Шора и т.п.). Одним из лучших методов характеристики, приближенных к условиям эксплуатации, является задание зависимости деформации от частоты изменения напряжения и температуры.

Уточнение структуры полимеров в высокоэластическом состоянии должно быть сделано с учетом молекулярной упорядоченности. В линейных полимерах при низких температурах обнаруживается молекулярная упорядоченность в виде пачек. При их разрушении и с повышением температуры образуются менее устойчивые надмолекулярные структуры.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Френкель, С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации / С.Я .Френкель. - М.-Л.: Наука,1965. - 270 с. *3.* Резинковский, М.М. Механические испытания каучука и резины / М.М. Резиновский, А.И. Лукомская. - М.: Химия, 1968. - 500 с. *4.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. Казань: Фэн, 2003. - 536 с.

ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ ВЫНУЖДЕННАЯ – это явление, выражаюзщееся в том, что в кристаллических или стеклообразных полимерах при напряжениях, превышающих некоторый предел $\sigma_в$, развивается высокоэластичная деформация. Величина $\sigma_в$ называется пределом вынужденной эластичности. При напряжениях, меньших $\sigma_в$, твердый полимер деформируется подобно низкомолекулярному твердому телу.

При низких температурах стеклообразные линейные, разветвленные и редкосетчатые полимеры также ведут себя как хрупкие материалы. Соответствующую температуру перехода из стеклообразного состояния в высокоэластичное называют температурой хрупкости. Стеклообразные густосетчатые полимеры всегда ведут себя как хрупкие тела. Для таких полимеров характерны небольшие упругие деформации, а вынужденная эластичность отсутствует.

Развивающиеся в стеклообразном и кристаллическом состояниях большие деформации по своей природе высокоэластические, поскольку связаны с изменением конформации макромолекул. Для изменения конформации макромолекулы в твердом состоянии необходимо действие внешних сил. Одно тепловое движение не способно заметно изменить конформации макромолекул, фиксированные межмолекулярным взаимодействием. При этом развивающаяся вынужденная высокоэластичная деформация оказывается после снятия действия внешних сил фиксированной.

Высокоэластичность вынужденная аморфных полимеров объясняется релаксационной теорией. В полимерных стеклах благодаря гибкости цепных молекул возможны перегруппировки отдельных частей макромолекул без нарушения целостности тела, так как длинные макромолекулы сохраняют взаимную связь даже при значительном вынужденном перемещении отдельных сегментов. Возможность возникновения вынужденной высокоэластичности, основанной на молекулярной или структурной природе деформации, определяется соотношением между напряжением, необходимым для перестройки цепных молекул или элементов надмолекулярных структур, и прочностью материала.

Литература: Каргин, В.А. Краткие очерки по физикохимии полимеров / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский. - М., 1967. - 231 с.

ВЯЗКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – это свойство полимерных систем, находящихся в вязкотекучем состоянии, оказывать сопротивление

необратимому изменению формы образца. Количественно вязкость характеризуется коэффициентом вязкости, называется просто вязкостью и обозначается символом η. Для полимеров необходимо строгое разделение в эксперименте полной деформации на необратимую деформацию течения и обратимую (высокоэластическую) деформацию, определяющую упругие свойства текучего полимера. Значение вязкости определяется только необратимой деформацией течения.

Вязкость полимеров зависит от строения молекул полимера, межмолекулярных связей, скорости сдвига и свойств различных наполнителей, которые могут входить в состав полимерной композиции. Для всех видов полимеров различают динамическую и кинематическую вязкость, которая связана с молекулярно-массовыми характеристиками материала.

В настоящее время существует множество теорий и зависимостей для определения вязкости полимеров, но чаще всего для определения вязкости конкретного полимерного материала необходимо проводить целый ряд измерений, на основе которых выводится аналитическая зависимость или строится таблица вязкости. Как правило, вязкость полимеров представляется в виде таблицы, где ее значения приведены в зависимости от температуры. Понятие вязкости полимера часто применяют при разработке конструкции экструзионных головок для агрегатов, предназначенных для получения полимерных изделий.

В случае, если для изготовления полимеров используются вещества с различной вязкостью, для однородного смешения композиционной пластической массы необходимо добавление смазок или низкомолекулярных компонентов (пластификаторов), что ведет к снижению давления в канале и получению полимерного материала с равномерной однородной структурой.

В современной технологической практике для оценки вязкостных свойств полимерных композиций применяют различные условные показатели, отвечающие измерению вязкости в определенных, строго регламентированных условиях (температура и режим формования), позволяющих наиболее легко производить оценку текучести и моделирующих реальный процесс переработки полимера. Для термопластов наиболее широко принято измерение индекса расплава. Он представляет собой характеристику текучести, измеренную методом капиллярной вискозиметрии при строго определенных температуре и напряжении сдвига. Кроме того, для оценки вязкостных свойств термопластов, перерабатываемых методом литья под давлением, измеря-

ют, на какую глубину затекает расплавленный полимер в спиральный канал стандартной форы. Этот показатель, измеренный при различных давлениях и температурах литьевого цилиндра, служит для характеристики технологического свойства материала. Для невулканизованных каучуков и резиновых смесей широко распространен метод оценки их вязкости путем измерения вязкости по Муни.

Литература: 1. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров, 4-е изд. / перераб. и доп. учебн. пособие для хим. фак. ун-тов / под. ред. А.А. Аскадского /А.А. Тагер. - М.: Научный мир, 2007. - 573 с. *2*. Каргин, В.А. Краткие очерки по физикохимии полимеров, 2 изд. / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский. - М., 1967. - 231 с. *3*. Ананьева, Е. С. Регулирование и оптимизация процессов структурообразования в полимерных материалах с целью увеличения вязкости разрушения / Е.С. Ананьевна. - Бийск, 2002. - 23 с.

ВЯЗКОСТЬ ПО МУНИ – это вязкость каучука или резины, измеренная с помощью *вискозиметра Муни.*

Прибор предназначен для определения вязкости, перепада вязкости, способности к преждевременной вулканизации и эластического восстановления материала при деформации сдвига с заданной скоростью в соответствии со стандартами ГОСТ 10722-76, ГОСТ Р54552–2011.

Вискозиметр Муни состоит из приводимого во вращение мотором ротора, помещенного в цилиндрическую камеру, образованную двумя полуформами. В приборе поддерживаются заданные условия по температуре и усилию смыкания полуформ. С помощью вискозиметра Муни определяют влияние температуры и продолжительности испытания на вязкость каучуков. С целью измерения релаксации напряжения в образце вискозиметр оснащен устройством для быстрой остановки ротора и регистрации релаксации напряжения как функции времени.

Метод испытаний разделяют на три этапа.

Этап А – измерение вязкости (вязкость по Муни). Вязкость по Муни измеряют с помощью металлического ротора (диска), погруженного в образец каучука, находящийся в жесткой цилиндрической полости, в которой поддерживаются определенное давление и температура, и медленно вращающегося с постоянной скоростью (2,00±0,02) об./мин в одном направлении в течение определенного времени. Сопротивление, оказываемое каучуком этому вращению, вызывает возникновение крутящего момента на роторе, которое измеряют в условных единицах, называемых вязкостью по Муни образца.

Этап В – определение релаксации напряжения. Релаксацию напряжения в образце определяют сразу же после измерения вязкости по Муни. В конце испытания для определения вязкости по Муни ротор мгновенно останавливают и регистрируют изменение крутящего момента как функцию времени.

Этап С – определение характеристик подвулканизации. Это метод измерения способности резиновой смеси к подвулканизации (преждевременной вулканизации). Вязкость резиновой смеси регистрируют во время ее нахождения внутри нагретых до заданной темературы полуформ. Промежутки времени, необходимые для превышения минимального значения вязкости на заданные величины, используют для измерения начала и скорости вулканизации.

Результаты измерений вязкости, полученные традиционным методом, соответствуют вязкости по Муни порядка 90 - это значительная величина для нормального прямого смешения, если только не используется специальная рецептура с добавлением масла. Поэтому обычно перед смешением вязкость каучука снижают до подходящего уровня с помощью механической обработки или пластикации. Для повышения эффективности переработки в небольших количествах добавляют химические пластификаторы.

Оценка реологических параметров на капиллярных вискозиметрах представляется наиболее удобным методом изучения поведения смесей при высоких скоростях сдвига, характерных для процессов переработки. Капиллярные реометры превосходят вибрационные, а также *вискозиметры Муни*, которые обеспечивают измерения в одной точке испытаний, дающие первое представление о технологичности материала, но не применимые для описания технологических свойств в широком диапазоне скоростей сдвига. Достоинствами прибора являются автоматическая обработка результатов и небольшая продолжительность (не более 2 минут) достижения образцом заданной температуры, что особенно важно для точной оценки способности резиновых смесей к предварительной вулканизации.

Вязкость испытуемого материала по Муни в единицах Муни характеризуют значением крутящего момента на оси ротора по истечении 4 мин от начала его вращения. Кроме того, при испытаниях по Муни можно определить эластические показатели. Для оценки реологических свойств полимера используют релаксационные показатели; в особых случаях исследуют спектр времен релаксации. Определение релаксации напряжения по Муни осуществляется сразу же после из-

мерения вязкости по Муни. После мгновенной остановки ротора в конце определения вязкости регистрируют уменьшение крутящего момента как функцию времени - изменение вращающего момента через 30 с после остановки ротора.

Литература: 1. ГОСТ Р 54552– 2011. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни. *2.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань. - КГТУ, 2002. - 604 с.

ГАЗООБРАЗОВАТЕЛИ – это группа веществ, которые в специальных условиях выделяют газообразные элементы. Вспенивание расплавов полимерных композиций осуществляют с помощью газообразователей (порофоров) — органических веществ, способных при повышенных температурах разлагаться с выделением газов.

Основными показателями, характеризующими газообразователи, являются: температура разложения, или температурный интервал, в котором происходит разложение; газовое число — количество кубических сантиметров выделяющегося газа при разложении 1 г газообразователя.

Газообразователи, или, как их еще называют, вспенивающие вещества, по агрегатному состоянию разделяют на твердые, жидкие и газообразные. По механизму процесса газовыделения твердые и жидкие газообразователи можно классифицировать следующим образом:

1) Газообразователи, выделяющие газообразные вещества вследствие необратимого термического разложения (порофоры).

2) Газообразователи, выделяющие газообразные вещества вследствие обратимого термического разложения.

3) Газообразователи, выделяющие газообразные вещества вследствие химического взаимодействия компонентов.

4) Газообразователи, выделяющие ранее поглощенные газы вследствие термической десорбции (адсорбенты).

5) Газообразователи — легкокипящие жидкости, вспенивающие полимер и при нагревании их до температуры кипения или при снижении давления.

По химической природе газообразователи можно разделить на органические и неорганические.

Газообразователи должны удовлетворять следующим требованиям:

1) температурный интервал максимального газообразования должен находиться вблизи температуры полного размягчения полимерной композиции;

2) газообразователь должен хорошо распределяться в полимерной композиции;

3) газообразователь и продукты его разложения не должны влиять на скорость отверждения полимера;

4) термическое разложение газообразователя должно протекать не скачкообразно, а постепенно, с выделением газа в количестве, близком к теоретическому;

5) разложение газообразователя не должно сопровождаться выделением такого количества тепла, которое вызовет деструкцию полимера;

6) при температурах, применяемых при производстве пенопластов, газообразователь и газы, образовавшиеся при его разложении, не должны вступать в реакцию с полимером или вызывать коррозию технологического оборудования;

7) газообразователи должны быть доступными, дешевыми и устойчивыми в условиях транспортирования и хранения;

8) газообразователи и продукты их термического разложения ие должны быть токсичными.

К газообразователям, выделяющим газы вследствие обратимого термического разложения, относятся неорганические вещества — карбонаты. Их преимуществом является дешевизна и доступность, а также то, что продукты их разложения, в отличие от органических газообразователей, не оказывают пластифицирующего действия на полимер, что позволяет получать пенопласты с более высокой теплостойкостью. Но их недостаток — плохое совмещение с полимером — затрудняет их равномерное распределение в смеси. Широкое применение для получения пенопластов из газообразователей этого вида нашли карбонат аммония и бикарбонат натрия.

Разложение начинается при 85 °С и ускоряется с повышением температуры. Теоретическое количество газообразных продуктов при разложении составляет 267 $см^3$/г. Разложение протекает спокойно, с образованием равномерной структуры без крупных пор. Бикарбонат натрия обладает относительно малым вспенивающим действием, поэтому его часто применяют в сочетании с карбонатом аммония. Размер зерен его должен быть не более 2 мм.

Сообщения об использовании газообразователей, выделяющих газы в результате химического взаимодействия компонентов, для получения пено- и поропластов появились сравнительно недавно. В настоящее время эти газообразователи довольно широко приеняются в производстве пенорезин. Для вспенивания фенолоформальдегидных полимеров используют реакции взаимодействия металлов, стоящих в ряду напряжения выше водорода (A1-, Zn, Mg, Fe), с минеральными кислотами H_2S0_4, H_3PO_4, HC1, сопровождающиеся выделением газов. Для облегчения диспергирования в полимере применяют тонкие порошки металлов с определенной пластинчатой формой частиц. Применяют также смеси порошков металлов (Zn, Al, Mg и др.) с органическими кислотами (например, олеиновой), которые при нагревании способны к довольно интенсивному газообразованию.

Для вспенивания этих же полимеров используют реакцию взаимодействия солей фенилдиазония (например, сульфита или фосфата) [(R') (R'')C_6H_3N=N] с водой при нормальной температуре, в результате чего выделяются азот, фенол н соответствующая кислота.

Литература: 1 . Дементьев, А.Г. Структура и свойства газонаполненных полимеров: дис… д-ра. техн. наук / А.Г. Дементьев. - М., 1977. - 413 с. *2*. Патент № 20665458. Россия. Дата приоритета 20.08.1995. *3*. Аблеев, Р.И. Актуальные проблемы в разработке и производстве негорючих полимерных компаундов для кабельной индустрии / Р.И. Аблеев // Кабель-news, 2009. - № 6 -7.

ГАЗООБРАЗОВАТЕЛИ ФИЗИЧЕСКИЕ – это ячеистые материалы, получаемые без газо- или пенообразователей. К применяемым на практике ячеистым материалам, в которых поры образуются в результате или удаления избыточной воды затвердения, или кипения смеси и избыточной воды.

Микросиликат. Микросиликат изготовляется из смеси молотой извести-кипелки с молотым песком или золой-уноса, молотым шлаком или другими кремнеземистыми компонентами путем введения в смесь избыточного количества воды, в дальнейшем испаряющейся, в результате чего образуются поры, с последующими термической обработкой (кипячением) и автоклавной обработкой.

В зависимости от активности извести и тонкости помола песка соотношение извести и песка для микросиликата принимается равным от 1 : 2 до 1:4. Водовяжущее отношение выбирается в пределах от 0,9 до1,1.

Производство микросиликата состоит из следующих операций: сухой помол извести-кипелки, сухой или мокрый помол песка, медленное перемешивание размолотого песка и воды в смесителе (при 20 об/мин) с одновременным нагреванием до 70 °С. После окончания нагревания смеси скорость перемешивания увеличивается до 60 об/мин, и в смеситель загружается известь-кипелка - от 75–80 % общего ее веса. В этой смеси при быстром перемешивании в течение 10–15 мин происходит гашение извести, причем сама смесь нагревается до 100 °С. Затем скорость вращения смесителя вновь уменьшается до 30 об/мин, и при этом числе оборотов смешение осуществляется - 30 мин, в течение которых происходит кипячение смеси. Далее смесь остывает до 40–45 °С и в нее добавляется стабилизатор. Готовая смесь разливается в формы и вибрируется на вибростоле в течение 30–45 с (в основном для удаления воздуха и лучшей укладки). После выдерживания в течение 6—8 ч формы со смесью направляются на автоклавную обработку при давлении 8 атм. Время выдержки зависит от толщины изделий. После автоклавной обработки изделия выдерживаются 10–12 ч при нормальной температуре, а затем направляются в сушильную камеру, где сушатся в течение 24 ч при температуре 80 °С.

Микросиликат имеет объемный вес 1000–1200 кг/м^3. Поры микросиликата в отличие от ячеистых материалов на газе или пене открытые, и водопоглощение его значительно – 54 % по объему. Несмотря на большой предел прочности при сжатии (200–300 кг/см^2), микросиликат - неморозостойкий материал, он выдерживает только 9 циклов. Вследствие большой влагоемкости и малой морозостойкости при большой прочности микросиликат в стеновых конструкциях может найти применение только для внутренних несущих стен. Мы не располагаем экономическими показателями этого материала, но большое число операций по его приготовлению и их длительность, вероятно, определяют его стоимость, заметно более высокую по сравнению с родственными ему газосиликатными и пеносиликатными материалами.

Термопорит изготовляют из цемента, извести, органических или минеральных волокнистых заполнителей, хлорной извести и жидкого стекла. Последовательность операций при изготовлении термопорита следующая. В растворомешалку подаются отмеренные количества воды, затем последовательно-растворимого стекла, извести, хлорной извести, цемента, и все это перемешивается в течение

1–2 мин. Затем загружаются опилки, и смесь снова перемешивается 3–5 мин. Из готовой смеси формуются изделия, твердеющие в естественных условиях при температуре 15–20 °С.

В термопорите опилки под действием хлорной извести и растворимого стекла подвергаются силикатизации, отбеливанию и антисептированию.

Термиз. Последовательность операций при изготовлении термиза следующая. В растворомешалку заливается вода и загружаются известь, цемент и кремнесодержащие составляющие (трепел, опока). Смесь перемешивается в течение 2–3 мин. В растворомешалку добавляются увлажненные опилки, и снова смесь перемешивается. Готовая смесь имеет пластичность 4–5 см по осадке стандартного конуса. Формовка изделий производится с уплотнением площадочными вибраторами. Изделия выдерживаются в течение 10–12 ч при температуре 10–15 °С, после чего пропариваются в камерах или запариваются в автоклавах.После термообработки изделия сушатся в камерах или в естественных условиях до конечной влажности не более 10 %.

Литература: 1. Берлин, А.А. Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров / А.А. Берлин.-М.: Госхимиздат, 1954. - 191 с. 2. Дементьев, А.Г. Структура и свойства газонаполненных полимеров: дис...д-ра. техн. наук / А.Г. Дементьев.-М., 1977. - 413 с. *3*. Патент № 20665458. Россия. Дата приоритета 20.08.1995. *4*. Воробьев, В.А. Полимерые теплоизоляционне материалы / В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. - М.: Стройиздат, 1972. *5*. Бакирова, И.Н. Газонаполненные полимеры / И.Н. Бакирова, Л.А. Зенитова. – Казань: КГТУ, 2009. - 103 с.

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ, желатинирование, желатинизация, желирование, студнеобразование, застудневание. Гелеобразование – это переход жидких (легкоподвижных, вязкотекучих) микрогетерогенных или гомогенных систем в твердообразное состояние геля или студня. Гелеобразование обусловлено возникновением в объеме жидкой системы пространственной фазовой или молекулярной сетки (каркаса), которая лишает систему текучести и придает ей некоторые свойства твердого тела (эластичность, пластичность, твердость, прочность).

Гели имеют типично коагуляционную структуру, в которой контакт между частицами осуществляется через тонкую прослойку дисперсионной среды за счет слабых вандерваальсовых сил. Характерные свойства такой структуры – малая прочность, пластичность, некоторая эластичность и тиксотропия, т.е. способность самопроизвольно обратимо восстанавливаться после механического разрушения. Чем боль-

ше анизометрия (асимметрия) частиц, тем при более низком содержании дисперсной фазы возможно гелеобразование.

При удалении из лиогелей жидкой среды образуются аэрогели, или ксерогели – микропористые тела, в которых взамен лабильных коагуляционных контактов между частицами возникают прочные когезионные или адгезионные контакты. Такие системы лишены пластичности и тиксотропных свойств, разрушаются они необратимо. К системам подобного типа относят также конденсационные структуры, возникающие при выделении новой фазы из пересыщенных паров, расплавов и растворов, в том числе из растворов высокомолекулярных соединений. В них возможны два пути конденсационного структурообразования:

1) через промежуточную стадию образования коацерватных капель с повышенным содержанием полимера;

2) через образование в эластичном полимерном студне капель разбавленного раствора - так называемых вакуолей.

В первом случае при десольватации и частичной коалесценции перешедших в высокоэластическое состояние капель возникает сетчатая структура срастания (аналогичные структуры образуются из полимерных глобул при желатинизации латекса в процессе производства губчатых резин). Во втором случае в результате разрастания и слияния вакуолей создается система связанных каналов. Одновременно в результате синерезиса происходит обеднение растворителем фазы студня, сопровождающееся возникновением структурной сетки ячеистого типа. При удалении растворителя из конденсационных структур описанных типов (так называемых псевдогелей) образуются полимерные аэрогели которые представляют практический интерес в производстве различных тонкодисперсных материалов: искусственной кожи, микропористых ионообменных смол, мембранных фильтров.

Процесс гелеобразования, как правило, делят на две стадии (сначала возникновение более слабых, а потом более сильных (прочных) связей:

1) На первом этапе увеличивается вязкость системы, но система все еще сохраняет свойства растворов. Данная стадия доказывается методом спектра мутности, основанным на определении оптической плотности при различных значениях длины волны падающего света. Существуют такие устройства молекул, которые и при больших разбавлениях, не разваливаются даже при слабой термообработке;

2) На второй стадии начинают проявляться свойства твердого тела (в частности, упругость), далее они растут и достигают предельного значения, устанавливающегося условиями гелеобразования.

Механизм гелеобразования схож с процессом поликонденсации, т.е. гелеобразование можно понимать как процесс, при котором в растворе постепенно образовываются вторичные макромолекулы. А они в свою очередь, взаимодействуют между собой и формируют пространственный полимерный каркас.

В химии и технологии полимеров гелеобразованием принято называть превращение реакционной смеси в процессе полифункциональной поликонденсации из вязкой жидкости в неплавкий и нерастворимый студнеобразный продукт. Момент, когда система внезапно теряет текучесть, называется точкой гелеобразования. При этом происходит сшивка растущих полимерных цепей и возникает трехмерная молекулярная сетка, пронизывающая весь объем смеси. В точке гелеобразования среднечисловая молекулярная масса продукта весьма мала, тогда как среднемассовая становится бесконечно большой.

Литература: 1. Каргин, В.А. Краткие очерки по физикохимии полимеров / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский. - М., 1967. - 231 с. *2.* Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. - М.: Химия,1964. - 512 с. *3.* Суханов, П. П. Анализ многокомпонентных полимерных систем методами ЯМР. Гелеобразование в мономер- и олигомерсодержащих композициях / П.П. Суханов. - Казань, 2006. - 267 с.

ГЕЛЬ-ЭФФЕКТ, эффект Тромсдорфа – это явление самопроизвольного увеличения скорости радикальной полимеризации некоторых мономеров при достижении определенной степени превращения мономера в полимер.

Основная причина самоускорения – уменьшение константы скорости реакции обрыва цепи из-за диффузионных затруднений перемещения макрорадикалов. В результате уменьшается вероятность встречи макрорадикалов друг с другом в вязких средах и в системах, где образующиеся макромолекулы имеют склонность к агрегации. Характер самоускорения определяется природой мономера, скоростью инициирования и условиями проведения полимеризации.

При полимеризации многих мономеров наблюдается гель-эффект ускорения полимеризации с увеличением вязкости раствора. Гель-эффект проявляется в том, что начиная с некоторой глубины превращения происходит ускорение полимеризации и увеличение степени по-

лимеризации. Вызвано это тем, что увеличение вязкости среды затрудняет обрыв цепей по реакции между двумя макрорадикалами.

Можно существенно подавлять гель-эффект, используя метод слабого ингибирования при полимеризации и проводить процесс в заданном температурном режиме. Примерами слабых ингибиторов, подавляющих гель-эффект при радикальной полимеризации некоторых мономеров, являются нитросоединения как алифатического, так и ароматического ряда, аллильные производные, ароматические амины, фенолы.

Гель-эффект есть следствие уменьшения скорости обрыва цепи, происходящего при увеличении вязкости реакционной среды. В то время как диффузия мономера в среде с возрастающей вязкостью остается возможной, диффузия растущих полимерных радикалов много большего размера значительно замедляется, что делает менее вероятным их обрыв. Поэтому, хотя молекулярная масса полимера растет в значительной степени беспрепятственно, скорость обрыва существенно уменьшается. Когда полимер осаждается из дисперсионной среды, свертывание полимерных радикалов делает их концы еще менее доступными, и в некоторых случаях в матрице полимера были даже обнаружены захваченные радикалы. Уменьшение скорости обрыва цепи при полимеризации метилметакрилата и стирола в «плохих» (трудно растворяющих полимер) растворителях (но не настолько «плохих», чтобы начиналось осаждение образующегося полимера при исследованных конверсиях) также относятся на счет затруднения обрыва радикал-радикал, обусловленного образованием плотно свернутых макрорадикалов.

В случае радикальной полимеризации существенно усиливается гель-эффект, т. е. резкое самоускорение полимеризации при достижении системой некоторой критической степени превращения. Это усиление гель-эффекта связано, по-видимому, с тем, что в случае радикальной полимеризации радикалы образуются при действии излучения как на мономер, так и на полимер.

Литература:1.. Френкель, С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации / С.Я . Френкель. - М.-Л.: Наука,1965. - 270 с. *2.* Гладышев, Г.П. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования / Г.П. Гладышев, К.М. Гибов. - Алма-Ата: Наука, 1968. - 144 с. 3. Акриловые олигомеры и материалы на их основе / А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Ю. М. Сивергин. – М.: Химия, 1983. - 231 с.

ГЕТИНАКС – это слоистый пластик на основе бумаги. Для изготовления гетинакса электротехнического назначения применяют бумагу из сульфатной целлюлозы (она обладает меньшей кислотностью, более высокой термостабильностью и большей прочностью, чем бумага из сульфитной целлюлозы) или сульфитно-тряпичную бумагу.

В качестве связующих материалов при производстве гетинакса применяют фенолоформальдегидные, эпоксиднофенольные и меламино-формальдегидные смолы, реже – эпоксиднофенолоанилино-формальдегидные и мочевиноформальдегидные смолы. Изделия, полученные из пропиточной бумаги, обладают лучшими электроизоляционными свойствами, особенно в условиях повышенной влажности. В основном используется как основа для заготовок печатных плат.

Основную массу деталей из гетинакса изготавливают механической обработкой: штамповкой, фрезированием, распиловкой, сверлением, а также обтачиванием. Из-за низкой огнеупорности в настоящее время гетинакс не используется в ответственных электронных устройствах. Вместо него применяются текстолиты (чаще всего — стеклотекстолит), которые превосходят гетинакс по огнеупорности, прочности, сцеплению с фольгой и ряду других параметров, важных для электроники.

Литература: 1. Барановский, В.В. Слоистые пластики электротехнического назначения / В.В. Барановский, Я.Л. Шугал. - М.: Энергия, 1963. - 232 с. *2.* Справочник по электротехническим материалам, т.1. - М., 2004. - 440 с.

ГИБКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛЫ – это ее способность изменять пространственную форму под действием различного рода внешних сил и легкость, с которой эта форма меняется. Гибкость цепи является тем ключевым параметром, который во многом обусловливает свойства полимеров и формальное или аналитическое описание которого с этой точки зрения носит предсказательный характер. Уровень гибкости сказывается на формировании надмолекулярной структуры полимеров, определяет их реологические, физико-механические, теплофизические свойства, технологические режимы переработки.

Гибкость макромолекул обусловлена их способностью к внутреннему вращению вокруг ковалентных σ-связей и нахождением соседних σ-связей под определенным углом (π- θ).

Внутреннее вращение возможно в соединениях, где между атомами имеются одинарные ковалентные связи (π-связи), например С-С в карбоцепных полимерах. Соседняя С-С - связь находится по отно-

шению к С-С - связи под некоторым фиксированным углом (π- θ), называемым валентным. Для большинства карбоцепных полимеров этот угол близок к значению $109^{o}28'$. Различные пространственные формы макромолекулы, переходы между которыми не связаны с разрывом химических связей, называются конформациями, а сами переходы – конформационными.

Термодинамическая способность гнуться определяется в основном химическим строением основной цепи. Этот фактор наиболее сильно влияет на гибкость цепи. Природа двойной связи такова, что вокруг нее невозможно вращение, следовательно, двойная связь не обладает термодинамической гибкостью. Появление в главной цепи полимера π-связей существенно ограничивает ее гибкость. Аналогичным образом сильно снижает гибкость наличие в главной цепи любых циклических фрагментов (фенильных, имидных, пиронозных и др.). Это обусловлено тем, что внутри цикла невозможно вращение.

К факторам, влияющим на кинетическую гибкость цепи относятся все факторы, изменяющие время перехода из одного энергетически выгодного конформационного состояния в другое.

Появление больших по объему заместителей у атомов главной цепи из-за стерических факторов повышает потенциальный барьер вращения, а это, в свою очередь, ведет к снижению гибкости цепи макромолекул.

Появление в полимере боковых заместителей с полярными связями повышает электростатическое взаимодействие как между соседними, так и между далеко удаленными атомами и группами, что увеличивает энергетический барьер вращения вокруг σ-связи основной цепи и снижает гибкость макромолекулы.

Образование поперечных сшивок между макромолекулами резко повышает активационный энергетический барьер вращения участвующих в ней фрагментов молекулы, в результате чего существенно ограничивается подвижность сшитого участка цепи. Наличие большего числа сшивок резко снижает гибкость всей макромолекулы. По мере уменьшения размера и углеводородного радикала в цепи увеличивается число эфирных связей, и гибкость цепи существенно возрастает.

В гибкости цепи можно выделить термодинамический и кинетический аспекты. Наличие хотя бы двух термодинамически выгодных конформационных положений обусловливает возможность макромолекулы переходить из одного состояния в другое, а значит, гнуть-

ся. Данное суждение о гибкости макромолекулы называют термодинамическим. Оно определяет потенциальную возможность макромолекулы гнуться. Термодинамическая способность гнуться определяется в основном химическим строением основной цепи.

Наглядное представление о влиянии внутримолекулярного вращения и его заторможенности на гибкость цепи дают модельные представления о строении макромолекулярной цепи. Существует несколько моделей для теоретического расчета гибкости макромолекулы. Самой упрощенной моделью является свободносочлененная цепь (цепь случайных блужданий), состоящая из n свободно вращаемых относительно друг друга звеньев фиксированной длины. Такая условная цепь носит статистический характер и описывается случайными величинами.

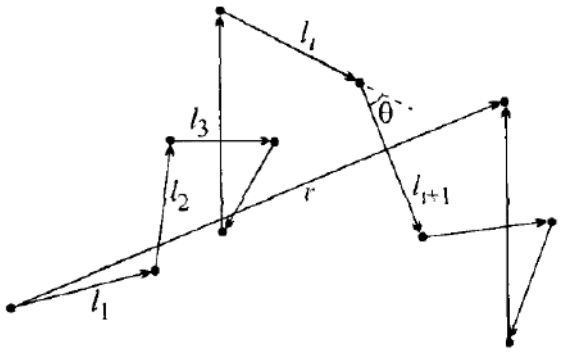


Схема свободносочлененной цепи

К размерным параметрам ее можно отнести:

- *длину гидродинамическую свободносочлененной цепи;*
- *расстояние среднеквадратическое между концами цепи L;*

$$(h^2) = nL^2;$$

- *радиус среднеквадратический инерции*, или среднее расстояние от центра тяжести макромолекулы до каждого из сегментов Куна и ее составляющих

$$(R^2) = \frac{1}{6}(h^2) = \frac{Nl^2}{6} \quad \text{или}$$

$$(h^2) = A\sqrt{N}, \text{ и } (R^2) = \frac{A\sqrt{N}}{6};$$

где N – число сегментов Куна длиной А;

-*степень свернутости* α – отношение гидродинамической длины к среднеквадратическому расстоянию между концами цепи:

$$\alpha = \frac{L}{(\mathrm{h2})} = \frac{AN}{\mathrm{A}\sqrt{N}} = \sqrt{N}$$

К термодинамическим параметрам жесткости цепи относятся:

- параметр жесткости σ, который равен отношению среднеквадратических расстояний между концами реальной и свободносочлененной цепей:

$$\sigma = \frac{(\mathrm{h}^2{}_\mathrm{p})^{1/2}}{(\mathrm{h}^2{}_\alpha)^{1/2}} = \frac{1+\overline{cos\varphi}}{1-\overline{cos\varphi}}$$

чем больше гибкость цепи, тем меньше угол внутреннего вращения φ и тем меньше σ.

- длина сегмента Куна, которая с ростом гибкости уменьшается;

- параметр Флори f_0, или доля гибких цепей:

$$f_0 = \frac{(z-2)\exp(-\frac{\varepsilon}{kT})}{1+(z-2)\exp(-\frac{\varepsilon}{kT})},$$

где z – координационное число решетки; ε – разность свободных энергий гибкой (свернутой) и жесткой (колинеарной) конформаций, т.е. энергия единичного излома стержневидной (в исходном состоянии) молекулы. Макромолекулы типа простых полиэфиров, содержащих гибкие связи, имеют небольшие значения f_0.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. - Казань: Фэн, 2003. - 536 с. 3. Марихин, В.А. Надмолекулярная структура полимеров / В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. - Л.: Химия, 1977. - 240 с.

ГОМОПОЛИМЕР – это полимер, макромолекулы которого состоят из одинаковых по составу и строению повторяющихся структурных единиц (мономерных звеньев). Они имеют такой же химический состав (эмпирическую формулу), что и молекулы исходного мо-

номера, только для полимеров, полученных полимеризацией ненасыщенного или циклического мономера. Если же при получении макромолекул в ходе реакции выделяется низкомолекулярное соединение, например при проведении поликонденсации, то повторяющееся звено отличается по составу от молекул мономера.

Литература: Мочалова, А.Е. Синтез и свойства привитых, блок-сополимеров и смесей гомополимеров N-винилпирролидона и акриламида с хитозаном / А.Е. Мочалова. - Нижний Новгород, 2006. - 27 с.

ГРАНУЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ – это превращение полимера в сыпучий зернистый продукт, состоящий из однородных по размеру частиц.

Полимеры гранулируют, уплотняя порошкообразные материалы с малой насыпной массой в плотные правильные образования – гранулы, таблетки и др. либо измельчая крупные блоки или всевозможные отходы, бракованные изделия из полимеров. Затем их фракционируют по размерам. Гранулы могут иметь разнообразную форму: цилиндр, шар, чечевица, куб, прямоугольная пластинка. Оптимальный размер гранул зависит от вида материала и метода его дальнейшей переработки повышением температуры плавления полимера размеры гранулы рекомендуется уменьшать с целью улучшения технологии их дальнейшей переработки. Форма и размеры гранул определяют насыпную плотность, коэффициент теплопроводности, скорость плавления и другие свойства материала, а следовательно, и качество формуемых изделий.

Наибольшее распространение получили методы переработки гранул на различных экструдерах. Получение мелких гранул сферической формы возможно также путем распыления тонких нитей расплава с помощью струи пара или инертного газа. При этом гранулы охлаждаются потоком газа и улавливаются с помощью циклонов. Существуют способы получения гранул при комнатной и пониженной температурах. Их применяют в тех случаях, когда термостабильность полимера низка, слишком велика вязкость расплава или если в полимере содержатся добавки порообразователей или отвердителей. Гранулирование – один из основных способов утилизации полимерных отходов, получаемых при переработке термопластов. Применение нагрева при гранулировании реактопластов осложнено опасностью преждевременного отверждения материала и потери им текучести. Поэтому реактопласты гранулируют обычно при умеренной температуре путем меха-

нического уплотнения. Некоторые материалы увлажняют с целью исключения агломерации гранулята. Для исключения слипания гранул применяют сухое опудривание через специальные сопла и опрыскивают водной суспензией, содержащей поверхностно-активные вещества.

К существенным преимуществам применения на практике гранулированного материала относятся:

1) повышение производительности процессов переработки в результате применения материала с большей плотностью, улучшения процессов теплопередачи и т.д.;

2) упрощение процесса дозировки материала, повышение точности дозирования и равномерности подачи материала;

3) резкое повышение качества и стабильности показателей готовой продукции;

4) сохранение сыпучести материала при фасовке и в условиях длительного хранения;

5) упрощение и облегчение их транспортирования;

6) улучшение способности материала течь, устранение опасности образования «сводов» и зависания в емкостях;

7) ликвидация запыленности в производственных помещениях, улучшение условий труда и снижение потерь в виде пыли;

8) уменьшение объема складских помещений и промежуточных емкостей.

Литература: 1. Грузнов, Г.Ф. Машины для переработки пластмасс / Г.Ф. Грузнов. - Л.: Машиностроение, 1966. - 224 с. *2*. Шенкель, Г. Шнековые прессы для пластмасс; пер. с нем. / Г. Шенкель. - Л.: Машиностроение, 1962. - 468 с. *3*. Пынкова, Т. И. Ресурсосберегающая и экологически безопасная технология процесса капсулирования твердофазных и жидкофазных продуктов / Т.И. Пынкова. - М., 2014. - 22 с.

ГРАФИТ – это минерал из класса самородных элементов, одна из аллотропных модификаций углерода. Структура слоистая.

Графиты – вещества серого цвета с металлическим блеском, аморфного, кристаллического или волокнистого сложения, жирные на ощупь, удельный вес от 1,9 до 2,6 г/см^3. По внешнему виду графит имеет металлический свинцово-серый цвет, колеблющийся от серебристого до черного, с характерным жирным блеском. Графит отличается способностью прилипать к твердым поверхностям, что позволяет создавать тонкие пленки при натирании им поверхностей твердых тел.

Графит представляет собой аллотропную форму углерода, которая характеризуется определенной кристаллической структурой, имеющей своеобразное строение.

Слои кристаллической решётки в графите могут по-разному располагаться относительно друг друга, образуя целый ряд политипов с симметрией от гексагональной сингонии (дигексагонально-дипирамидальный), до тригональной (дитригонально-скаленоэдрический). В зависимости от структурного строения графиты делятся на явно кристаллические, скрытокристаллические, графитоиды, высокодисперсные графитовые материалы, обычно называемые углями. В свою очередь, явно кристаллические графиты по величине и структуре кристаллов делятся на плотнокристаллические (Боготольское месторождение графита), чешуйчатые (Тайгинское месторождение графита). Кристаллическая решетка графита бывает двух типов: гексагональная (α-графит) и ромбоэдрическая (β-графит, метастабильная форма). Атомы углерода каждого слоя кристаллической решётки α-графита расположены напротив центров шестиугольников, находящихся в соседних (нижнем и верхнем) слоях; положение слоев повторяется через один, каждый слой сдвинут относительно другого в горизонтальном направлении на 0,1418 нм (укладка АВАВА). В ромбоэдрической решетке β-графита положение плоских слоев повторяется не через один слой, как в гексагональной решётке, а через два. Несмотря на то что β-графит метастабилен, в природном графите его содержание может доходить до 30 %. При температурах 2230-3030 °С ромбоэдрический графит полностью переходит в гексагональный. *Альфа*-графит и *бета*-графит обладают сходными физическими свойствами (за исключением несколько отличающейся структуры графена). Электропроводность кристаллов графита анизотропна: близка к металлической в направлении, параллельном базисной плоскости, и на порядок меньше в перпендикулярном направлении. Анизотропия характерна также для звукопроницаемости (акустических свойств) и теплопроводных свойств графита.

Свойства графита. Широкое применение графита основывается на нескольких уникальных свойствах:

- хорошая электропроводность;
- устойчивость к агрессивным средам;
- устойчивость к высоким температурам;
- высокая смазывающая способность.

Важным преимуществом при использовании графита является его несмачиваемость, прочность при высоких температурах. Применение графита при отливе деталей повышает качество отливов, уменьшает количество брака и предупреждает образование пригара, на удаление которого требуется большие усилия и затраты. Сырые литейные формы и стержни покрываются слоем сухого графитового порошка. Чистый графит имеет низкий коэффициент поглощения нейтронов и самый высокий коэффициент замедления, благодаря чему он незаменим в атомных реакторах.

Из графита готовятся тигли, лодочки для производства сверхтвердых сплавов. В химической промышленности материалы из графита незаменимы для производства теплообменников, работающих в агрессивных средах, а также для изготовления нагревателей, конденсаторов, испарителей, холодильников, скрубберов, дистилляционных колонн, форсунок, сопел, кранов, деталей для насосов, фильтров. Отечественная промышленность в большом ассортименте выпускает графитовые электрощетки для различных электрических машин, электрические осветительные угли для прожекторов и элементов гальванических батарей, сварочные графиты и для спектрального анализа, изделия для электровакуумной техники и техники связи. В машиностроении графит используется как антифрикционный материал для подшипников, колец трения, торцевых и поршневых уплотнений, подпятников.

Литература: 1. Веселовский, В. С, Угольные и графитовые конструкционные материалы / В.С. Веселовский. - М:.Наука, 1966. - 228 с. *2.* Костиков, В. И. Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами / В.И. Костиков, А.Н. Варенков.- М.: Металлургия, 1981. - 183 с.

ГРУНТОВКИ – это материалы, образующие нижние слои лакокрасочного покрытия в окрашиваемых изделиях. Общее назначение грунтовки – обеспечение надежного сцепления покрытия с окрашиваемой поверхностью. В этой связи грунтовка должна обладать хорошей адгезией как к окрашиваемой поверхности, так и к слоям краски и лаков. Кроме того, грунтовки в зависимости от назначения могут выполнять функции защиты металла от коррозии, «выявлять» текстуру дерева, заполнять поры на поверхности и т.д.

Грунтовки готовят на основе природных или синтетических пленкообразующих материалов, применяемых в виде жидкостей, растворов или дисперсий.

Грунтовки подразделяют в зависимости:

1) от типа окрашиваемого материала (для черных и цветных металлов, алюминиевых сплавов, дерева, ткани и др.);

2) вида изделий (для автомобильных колес, автокузовов, холодильников и др.);

3) метода нанесения (для кисти, окунания, распыления);

4) способа сушки (холодной или горячей сушки);

5) условий эксплуатации (для тропического климата, агрессивной среды, морской воды и др.);

6) вида пигмента (свинцо-восуричные, железосуричные, цинкохроматные и др.);

7) типа пленкообразующего материала (клеевые, масляные и др.).

Грунтовки по металлу в зависимости от механизма защитного действия подразделяются: 1) на пассивирующие; 2) фосфатирующие; 3) протекторные; 4) изолирующие.

В *пассивирующих* грунтовках пигментами служат цинковые или стронцевые кроны, иногда с добавкой цинковых белил.

Фосфатирующие грунтовки готовят одно- и двухкомпонентными. Последние состоят из основы (поливинилбутиральный лак с цинковым кроном) и кислотного разбавителя (раствор фосфорной кислоты в спирте). В этом случае два компонента смешивают незадолго перед употреблением. Однокомпонентные грунтовки содержат в качестве пигментов свинцовый крон или фосфат хрома. При нанесении на поверхность черного или цветного металла фосфатирующие грунтовки вступают с ней в химическое взаимодействие и обеспечивают более прочное сцепление покрытия с металлом, чем другие грунтовки. По защитным свойствам фосфатирующие грунтовки уступают пассивирующим, и поэтому поверх фосфатирующей грунтовки наносят слой пассивирующей.

Протекторные грунтовки пигментированы большим количеством цинковой пыли. Они обладают, подобно цинковому покрытию, протекторным действием по отношению к черным и цветным металлам.

Изолирующие грунтовки содержат обычно железоокисные пигменты. Иногда в них добавляют свинцовый крон и наполнитель (тальк).

Грунтовки по дереву должны заполнять поры на поверхности подложки, не впитываться в них в процессе сушки и легко шлифо-

ваться. Различают грунтовки под прозрачные и непрозрачные покрытия по дереву.

Грунтовки по ткани. В качестве грунтовки для полотняных тканей, применяемых для обтяжек деревянных каркасов, служит нитролак на основе высоковязкого коллоксилина.

Литература: 1. Дринберг, А.С. Антикоррозийные грунтовки / А.Я Дринберг, Э.Ф.Ицко, Т.В. Клинская. - Изд-во**:** СПб НИПРОИНС ЛКМ и П с ОП, 2008. – 168 с. *2.* Киселев, В.С. Производство лаков, олиф и красок. 2-е изд., перераб. и доп. /В.С. Киселев, А.Ф. Абашкина. - М.: Гос. научно-техническое издательство хим. литературы, 1961. - 208 с.

ГУММИРОВАНИЕ – это нанесение резинового или эбонитового покрытия на изделия из металлов или других конструкционных материалов с целью защиты их от коррозии, эрозии, кавитации и др. Наиболее ценным комплексом свойств обладают резины, которые не только противостоят действию коррозионно-агрессивных сред. Благодаря высокоэластичным свойствам, хорошо сопротивляются и абразивному износу, кавитационным воздействиям, выдерживают резкие колебания температур и механические знакопеременные нагрузки. Антикоррозионные свойства покрытий, получаемых при гуммировании, их стойкость к агрессивным средам, тепловому и окислительному старению, а также адгезионная способность зависят в основном от природы каучука. Особенно высокой химической стойкостью обладают карбоцепные каучуки с небольшим количеством непредельных связей (бутилкаучук, этиленпропиленовые каучуки) и полиизобутилен, практически не имеющий таких связей. Вулканизацию резины осуществляют паром (под давлением), горячим воздухом (без давления), горячей водой или раствором $CaCl_2$ или же используют резиновые смеси, которые способны вулканизоваться при комнатной температуре. В зависимости от назначения покрытия, типа выбранного материала, габаритов защищаемого изделия и др. применяют различные способы гуммирования:

Оклейка (обкладка) невулканизованными каландрованными листами резиновой или эбонитовой смеси – наиболее распространенный способ гуммирования. Такие листы после крепления к защищаемому изделию подвергают вулканизации (иногда такие покрытия эксплуатируют и в невулканизированном виде).

Использование для гуммирования готовых резиновых вкладышей или оболочек, одеваемых на защищаемое изделие, целесообразно при

защите небольших деталей, а также в тех случаях, когда возникают большие технологические затруднения при вулканизации или приклейке листов или же когда защищаемая деталь ввиду быстрого износа должна часто заменяться новой.

Нанесение резиновых смесей в виде растворов или паст с последующей вулканизацией (реже без нее). Можно наносить кистью, пульверизатором и другими простыми приемами. Этот способ гуммирования пригоден для защиты изделий сложного профиля, которые трудно или невозможно оклеить листовой резиной. Ремонтировать эти покрытия нанесением дополнительного слоя значительно легче.

Нанесение латексов или водных каучуковых дисперсий, которые в результате последующих тепловых, химических или электрохимических воздействий коагулируют и образуют покрытие, - перспективный способ гуммирования изделий.

Напыление газопламенное или вихревое предполагает использование таких каучукообразных полимеров, которые можно предварительно превращать в мелкодисперсный неслеживающийся порошок, способный при нагревании без давления переходить в вязкотекучее состояние без существенного разложения. Таким требованиям отвечают, например, некоторые типы полисульфидного каучука (тиокола).

Иногда гуммирование проводят одновременно несколькими различными способами. Например, внутреннюю поверхность химического аппарата оклеивают листовой резиной, мешалку защищают каучуковым раствором, а выявленные дефекты в покрытии устраняют быстровулканизующими пастами.

Литература: 1. Лабутин, А.Л. Каучуки в антикоррозионной технике / .Л. Лабутин. - М.: Госхимиздат, 1962. - 112 с. *2.* Бирюков, И.В. Технология гуммирования химической аппаратуры, 2 изд. / И.В. Бирюков. - М.: Химия, 1967. – 200 с. *3.* Межуев, А. В. Разработка технологии и оборудования для гуммирования валов полиуретановыми системами дис…канд техн. наук.: 05.02.13 Тамбов, 2005. - 176 с. РГБ ОД, 61:05-5/2888.

ГУТТАПЕРЧА – это продукт коагуляции млечного сока (латекса) многих видов тропических деревьев. Коагуляция латекса (гуттаперча) происходит самопроизвольно, после выделения его из растения. Получаемый продукт известен как подсочная гуттаперча. Гуттаперчу добывают также из листьев и коры ветвей экстракцией органическими растворителями.

Товарная гуттаперча – твердый кожеподобный продукт, состоящий в основном из углеводорода (так называемой гутты) и при-

родных смол. Ценность гуттаперчи определяется содержанием в ней гутты. Гутта - высокомолекулярный ненасыщенный углеводород, имеющий строение транс-формы полиизопрена $(C_5H_8)_n$. Макромолекула гутты – геометрический изомер макромолекулы натурального каучука. Гутта может существовать в двух кристаллических модификациях – α и β. При медленном охлаждении аморфной гутты образуется α-форма, а при быстром – β-форма. Обе формы кристаллической гутты имеют транс-конфигурацию, но являются поворотными изомерами. Наиболее ценные свойства гуттаперчи – высокое электрическое сопротивление, водонепроницаемость и термопластичность. Смолы гуттаперчи могут иметь самостоятельное применение, например для изготовления клейких изоляционных лент. Гуттаперча вулканизуется теми же вулканизующими агентами, что и натуральный каучук. Гуттаперчу применяют главным образом для изоляции подводных и подземных кабелей.

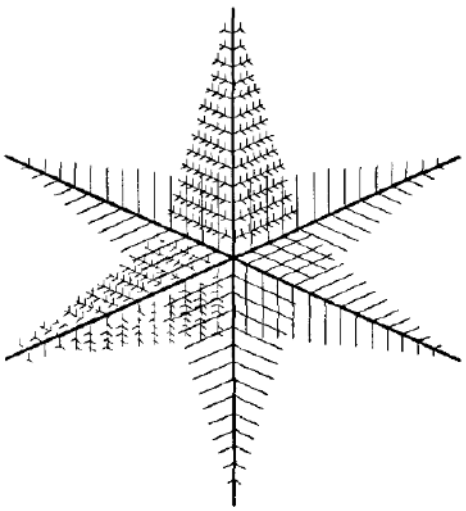
Литература: 1. Буин, К.В. в кн.: Химия больших молекул; пер. с англ./ под ред. В.А. Каргина / К.В. Буин. - М., 1948. - С. 137-203. *2*. Ходецкая, З.Ф. Большие молекулы / под ред. А.А.Берлина, З.Ф. Ходецкой. – М.: Издательство иностранной литературы, 1960. - 188 с.

ДЕНДРИТЫ - представляют собой разветвленные кристаллы, в отдельных случаях похожие на дерево, все ветви которого кристаллографически связаны друг с другом.

В результате кристаллическая структура объекта утрачивает свою первоначальную целостность, появляются кристаллографически разупорядоченные субиндивиды. Они ветвятся и разрастаются в направлении наиболее интенсивного массопереноса (поступления питающего материала к их поверхности). Кристаллографическая закономерность изначального кристалла в процессе развития из него дендрита всё более утрачивается по мере его роста. В случае зарастания промежутков между ветвями дендрита может возникнуть сложно построенное образование с постепенным переходом от индивида к агрегату (не единый кристалл, что принципиально отличает дендрит от скелета). Процесс образования дендрита принято называть дендритным ростом. Наряду с кристаллическими дендритами известны дендриты сферокристаллические, образованные ветвящимися дисимметричными сферокристаллическими сферолитами - сфероидолитами. При понижении температуры сначала образуются ламеллярные монокристаллы,

которые, все больше принимая форму скелета, затем переходят в разветвленные дендриты (рисунок).

Соответственно кристаллизация при быстром охлаждении всегда приводит к образованию дендритов. Образование дендритов может зависеть от градиентов концентрации, вызванных отбрасыванием некристаллизующихся компонентов, и градиентов температур, обусловленных направленным рассеянием теплоты кристаллизации. Кроме регулярных дендритов наблюдается образование нерегулярных, названных «ежами». Разветвления в них не связаны между собой, однако каждое разветвление является регулярным образованием.



Схематическое изображение дендрита.

Литература: 1. Вундерлих, Б. Физика макромолекул; пер. с англ. / Б. Вундерлих. - М.: Мир, 1976. - 623 с. *2*. Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. – Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *3*. Марихин, В.А. Надмолекулярная структура полимеров / В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. - Л.: Химия, 1977. - 240с.

ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ – это отщепление молекул мономера от макрорадикала или другого полимерного активного центра; реакция, обратная реакции полимеризации. Деполимеризацией также называют процесс разрушения макромолекул полимера, протекающий по закону цепных реакций. В этом случае отрыв звеньев от цепи идет непрерывно, с возрастающей скоростью, в результате чего в реакцию вовлекаются все новые и новые участки молекул. Этот цепной процесс быстро приводит к разрушению макромолекул до низкомолекулярных осколков (тримеров и димеров), а порой до молекул мономера.

Деполимеризация может играть существенную роль как при термическом распаде полимеров, так и в процессе полимеризации. Все полимеры подвержены деполимеризации при высоких температурах как следствие роста энтропии. В настоящее время существуют три метода снижения скорости деполимеризации:

1) введение в полимерную цепочку звеньев, отщепление которых требует значительно более высокой энергии активации, чем отщепление основных звеньев;

2) блокирование концевых групп, отвечающих за инициирование деполимеризации;

3) введение в полимер соединений, способных реагировать с активными центрами, ответственными за деполимеризацию, с образованием неактивных продуктов.

Разрыв цепей полимера по длине не только снижает средний молекулярный вес вещества, но и меняет молекулярно-массовое распределение. Отрыв отдельных атомов, групп атомов или целых звеньев от цепи меняет структуру и химический состав макромолекул, вызывая появление в материале новых свойств.

Деполимеризацией отходов синтетического каучука термомеханическим способом можно получать исходные мономеры, повторно используемые при производстве основной продукции. Таким способом перерабатывают резиновые отходы в изделия промышленного назначения. В отношении пластмасс процессу деполимеризации с получением мономеров подвергают только те виды, которые распадаются при сравнительно низких температурах (300-450 ^{o}C). К таким полимерам относятся полистирол и его сополимеры, полиакрилаты.

Литература: 1. Мадорский, С. Термическое разложение органических полимеров; пер. с англ. / С.Мадорский. - М.: Мир, 1967. - 330 с. *2.* Грасси, Н. Химия процессов деструкции полимеров; пер. с англ. / Н. Грасси. - М.: Химия, 1982. – 252 с. *3. Carraher Jr. 7 // Introduction of Polymer Chemistry. — 2nd. — New York: CRC Press, Taylor and Francis, 2010. — P. 224. 4.* Сангалов, Ю.А. Об электрофильной активности комплексов четырехкоординационного алюминия с разноименными лигандами / Ю.А. Сангалов [и др.]. – ТЭХ, 1982, т. 18, №5, С. 535-542.

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ – это разрушение макромолекул при воздействии тепла, кислорода, света, проникающей радиации, механических напряжений, биологических и других факторов. Деструкцией называют процессы разрыва связей в макромолекуле по длине (на два осколка) или отрыва отдельных атомов и целых групп от отдельных звеньев цепи. Степень разрушения, распада молекул зависит от характера и интенсивности внешнего воздействия. Процесс деструкции цепей протекает одновременно не во всем объеме материала, а лишь в некоторых его участках, нося, таким образом, местный, локальный характер. Чаще всего деструкция полимеров происходит при

совместном действии нескольких перечисленных выше факторов. В результате деструкции уменьшается молекулярная масса полимера, изменяются его строение, физические и механические свойства, ухудшаются эксплуатационные свойства, и полимер часто становится непригодным для практического использования.

Однако нередко деструкцию полимеров используют для частичного уменьшения молекулярной массы (особенно для каучуков), в результате чего облегчается переработка полимера. Деструкцию полимеров применяют так же для установления их химического строения, для получения из природных полимеров ценных низкомолекулярных веществ (гидролитическая деструкция целлюлозы или крахмала в глюкозу).

Деструкция независимо от силы и длительности будет наблюдаться при любых механических динамических нагрузках на полимер при следующих факторах: некоторой неравномерности в структуре вещества (даже самой малой), при наличии в материале микродефектов, флоктуации (сгущения) напряжений на тех или иных участках, неравномерной напряженности самих цепей полимера в процессе их деформации, полидисперсности макромолекул. Количество макромолекул, подвергающихся разрушению в тот или иной момент воздействия силового поля, может быть различным; обусловливается оно следующими параметрами: скоростью деформации, характером протекания в нагруженной системе релаксационных процессов, длительностью воздействия силового поля, структурой макромолекул и строением самого вещества.

Деструкция термическая обусловлена увеличением при повышении температуры вероятности сосредоточения на одной из химических связей в макромолекуле энергии, достаточной для разрыва этой связи. Для каждого полимера существует область температур, в которой происходит его быстрый распад. Химические связи в полимере могут разрываться либо в любом месте макромолекулы (по закону случая), либо по вполне определенным местам. Термическая деструкция полимеров, как правило, протекает с участием свободных радикалов.

Деструкция термоокислительная. В чистом виде термическая деструкция полимеров встречается довольно редко. Гораздо чаще полимер подвергается совместному действию тепла и кислорода. Термоокислительная деструкция начинается при более низкой температуре, чем термическая деструкция. Первичными продуктами окисления яв-

ляются гидроперекиси, при распаде которых образуются свободные радикалы, вследствие чего термоокислительная деструкция становится автокаталитическим процессом.

Деструкция фотохимическая. Разрыв полимерной цепи под действием света может произойти, если энергия квантов света достаточно велика. Поскольку фотодеструкция в основном определяется энергией поглощенных квантов света, она может происходить при низких температурах. В реальных условиях фотодеструкция происходит в присутствии кислорода.

Деструкция радиационная – результат действия на полимер γ-лучей, β- и α-частиц, нейтронов. Все эти частицы, как правило, обладают энергией, значительно превосходящей энергию химических связей. Радиационная деструкция протекает практически при любой температуре. Радиоактивное излучение может также ионизировать полимеры, вследствие чего в них, как правило, протекают и ионные реакции.

Деструкция механическая – один из наиболее практически важных видов деструкции полимеров. Она происходит в результате действия механических напряжений, которые возникают при механической переработке полимера (вальцевание, измельчение, прессование, каландрование и др.). Разрыв макромолекул могжет происходить также при замораживании водных растворов полимеров, при течении вязких растворов по узким капиллярам, при действии ультразвука и т.п. Большое влияние на характер процесса деструкции оказывает вид механического воздействия, размер прилагаемой нагрузки, температура и характер среды.

Деструкция гидролитическая. Склонность к гидролизу определяется природой функциональных групп и связей в макромолекуле, а также структурой полимера. Гидролитическая деструкция может сопровождаться гидролизом боковых функциональных групп. Из гетероцепных полимеров легче всего подвергаются гидролитической деструкции полиацетали, сложные полиэфиры и полиамиды. Карбоцепные полимеры, как правило, весьма устойчивы к гидролизу.

Деструкция биологическая. Многие полимеры подвергаются действию микроорганизмов. Под действием ферментов полимеры вовлекаются в гидролитические и окислительно-восстановительные реакции.

Появление в результате деструкции свободных звеньев и осколков молекул приводит не только к различным химическим перегруп-

пировкам в самих макромолекулах, но и к освобождению валентных связей.

Литература: 1. Грасси, Н. Химия процессов деструкции полимеров; пер. с англ. / Н. Грасси. - М.: Химия, 1982. - 252 с. *2*. Старение и стабилизация полимеров / под ред. А.С. Кузьминского. - Л.: Химия, 1972. - 544 с. *3*. Рэнби, Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров; пер. с англ. / Б. Ренби, Я. Рабек Я. - М.: Мир, 1983. - 384 с. *4*. Бакирова, И.Н. Получение, свойства и применение продуктов химической деструкции сетчатых полиуретанов / И.Н. Бакирова. - Казань: КГТУ, 2004. - 311 с. 5. Старение и стабилизация полимеров: учеб. пособие. Ч.1 / Е.Н. Черезова, Н.А. Мукменева, В.П. Архиреев. - Казань : КНИТУ, 2012. - 140 с.

ДЕФЕКТЫ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ. Одним из возможных вариантов нарушений периодического расположения атомов в кристаллической решетке является так называемые точечные дефекты – отсутствие атома в узле кристаллической решетки (вакансия) – дефекты по Шоттки, наличие лишнего атома (междоузлие) или замена атома в узле решетки атомом постороннего вещества (дефекты по Френкелю).

Вакансия может образоваться в кристалле, например, в месте окончания цепи или из-за нарушения химического строения молекулы. Отсутствие атома в узле решетки может быть следствием нарушения прямолинейного расположения молекул из-за нерегулярной последовательности в них поворотных изомеров. Отклонение молекул от прямолинейности зависит от очередности расположения звеньев в одной *транс*- и двух *гош*-конформациях. Эту очередность принято описывать в терминах кинков и джогов. Кинки приводят только к смещению молекул в плоскости, после чего она снова возвращается в исходное положение, джоги – к тому, что молекула занимает положение соседней цепи. Смещение в направлении цепи всегда кратно расстоянию С-С - связи.

Возможность включения в макромолекулярный кристалл кинков обусловливает не только появление вакансий, но и заполнение междоузлий. Однако в последних могут оказаться и атомы остаточного мономера или примесей. Кристаллы имеют тем меньше дефектов складывания, чем выше температура кристаллизации, ниже молекулярная масса и уже молекулярно-массовое распределение.

Кроме дефектов складывания возникают и другие дефекты, характерные для состояния, промежуточного между жидкостями и кристаллами, для описания которых используется концепция паракри-

сталличности. В паракристалле размеры элементарной ячейки статически изменяются от ячейки к ячейке. Эти флуктуации возрастают с увеличением расстояния, что приводит к перекрыванию расстояний смежных точек решетки и исчезновению дальнего порядка. Отклонение мотивов от их идеальных положений в кристаллической решетке называют дефектами первого рода. Тепловое движение всегда создают дефекты такого типа. При наличии таких дефектов первого рода дальний порядок сохраняется. Паракристаллические же дефекты второго рода появляются в том случае, когда отклонение каждого мотива зависит лишь от положения соседних мотивов, а не от смещения из идеальных положений в решетке.

В тех случаях, когда периодичность кристалла перекрывается в каком-либо направлении, появляются дислокации, которые можно отнести к категории линейных дефектов. Обычно различают два вида дислокации – краевые и винтовые.

Дислокация краевая, называемая дислокацией Тейлора-Орована, может быть получена путем частичного введения добавочной плоскости в кристалл.

Дислокация винтовая, называемая также дислокацией Бюргерса, образуется смещением части кристалла по отношению к оставшейся.

Поверхностный слой ламели носит дефектный характер и предполагает наличие аморфного слоя, доля которого составляет 15 % сегментов цепи. Цахман ввел понятие свободных петель между соседними стеблями складки. Флори допустил хаотичный возврат молекулы в кристалл при складывании. На возможность более высокой концентрации в поверхностном слое свободных концов молекул наряду с присутствием свободных петель указывает Франк. Таким образом, поверхность ламели имеет грубый рельеф.

Кристаллизация из расплава позволяет получать кристаллы больших размеров (до нескольких тысяч ангстрем) при достаточно больших временах кристаллизации. С ростом молекулярной массы возрастают перепутанность длинных цепей и кинетические затруднения в образовании термодинамически равновесных складок.

Поверхностные дефекты, или двумерные несовершенства, можно разделить на 4 группы: свободные поверхности, границы зерен с большим углом дезориентации, границы зерен с малым углом дезориентации и дефектностью упаковки.

Литература: 1. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров, 4-е изд. / перераб. и доп.: учебн. пособие для хим. фак. ун-тов / под. ред. А.А. Аскадского /

А.А. Тагер. - М.: Научный мир, 2007. - 573 с. *2.* Каргин, В.А. Журнал физической химии, 31, в. 6, 1328. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В.А. Каргин, Т.И. Соголова. - Химия, 1967. - 232 с. *3.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.].- Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *4.* Марихин, В.А. Надмолекулярная структура полимеров / В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. - Л.: Химия, 1977. - 240с.

ДЕФОРМАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ – это изменение формы или объема полимерного материала. Деформация полимеров обусловлена перемещением макромолекул или их агрегатов. Деформацию делят на упругую, высокоэластическую и пластическую (необратимую).

Деформация упругая связана со способностью тела полностью восстанавливать исходную форму сразу после снятия нагрузки, во многих случаях описывается законом Гука.

Деформация высокоэластическая характерна только для полимеров и возникает при наличии гибких макромолекул и возможности изменения их формы при воздействии силы.

Аналогичную природу имеет *вынужденная высокоэластическая деформация,* проявляющаяся у полимеров, находящихся в твердом стеклообразном или кристаллическом состоянии. В этом случае деформация полимера происходит вследствие быстрого перемещения цепей макромолекул при действии достаточно большой силы.

Вынужденная высокоэластическая деформация существенно отличается от *пластической деформации,* хотя и похожа на нее, т.к. при нагревании до температуры стеклования или при набухании полимера она полностью уничтожается, и полимерное тело восстанавливает исходную форму. Пластическая деформация обусловлена необратимым перемещением макромолекул или их агрегатов и всегда сопровождается развитием высокоэластической деформации, что очень осложняет наблюдение при деформационных явлениях.

Деформация бывает обратимой и необратимой (остаточной). При обратимой деформации после устранения внешних сил полностью восстанавливается первоначальная форма тела. Материалы, которые ведут себя подобным образом, называются упругими или эластичными, а их деформация – упругой или эластической. При остаточной деформации вновь приобретенная форма сохраняется после прекращения действия внешних сил (пластические тела или пластическая деформация). Часто наблюдается два вида деформации одновременно, т.е. после снятия внешнего воздействия первоначальная форма тела восстанавливается не полностью – процесс носит частично обра-

тимый характер. При наличии достаточно больших сил и температуры упругая деформация может переходить в пластическую деформацию. Этим явлением пользуются при формовании различных изделий. Эффект, вызванный внешними силами (нагрузкой), зависит не только от величины, но и от направления их (ее) и поперечного сечения деформируемого образца.

Литература: 1. Аскадский, А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев. - М.: Химия, 1983. - 248 с. *2.* Матвеенко, В. П. Термомеханика полимерных материалов в условиях релаксационного перехода / В.П. Матвеенко [и др.]. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. - 175 с.

ДИАГРАММЫ ФАЗОВЫЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ. Большинство полимеров неограниченно растворяются (истинное растворение) в низкомолекулярных жидкостях лишь в определенной области температур. Вне этой области взаимная растворимость компонентов становится ограниченной, и происходит разделение раствора на две жидкие фазы, существующие в равновесии, каждая из которых представляет собой насыщенный раствор одного компонента в другом. Составы сосуществующих фаз определяются равенством химических потенциалов компонентов в обеих фазах:

$$\Delta\mu_1' = \Delta\mu_1'',\ \Delta\mu_2' = \Delta\mu_{21}''$$

(нижние индексы обозначают компоненты, верхние – фазы).

Как известно, равновесие в многокомпонентной системе, в частности, в двухкомпонентной для пары полимер-растворитель, определяется правилом фаз Гиббса:

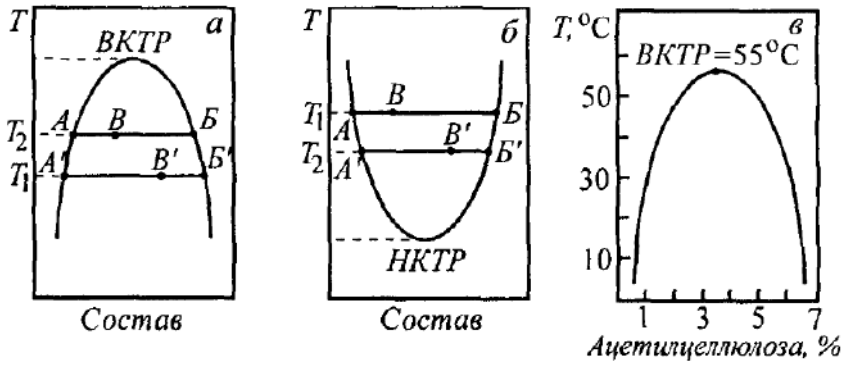
$$F = n + 2 - r,.$$

где r – число фаз в системе; n–число компонентов; F – число степеней свободы.

Число степеней свободы F показывает, какое число термодинамических переменных (давление, температура и др.) можно произвольно менять, не вызывая изменения числа фаз в системе, не нарушая ее равновесия. В случае растворов полимеров изменение давления практически не сказывается на свойствах, поэтому давление можно считать постоянным и записать уравнение фазового состояния в виде

$$F = W + 1 - r.$$

Это означает, что двухкомпонентная однофазная система полимер-растворитель имеет две степени свободы, т.е. состояние тонкой системы определяется температурой и концентрацией одного из компонентов (обычно полимера). При наличии двух фаз (r = 2) такая система имеет всего лишь одну степень свободы. Это означает, что изменение температуры вызывает изменение концентраций компонентов в каждой фазе. При некоторой температуре концентрации компонентов в фазах могут выравниваться, и система станет однофазной, и наоборот, при некоторой температуре однофазный раствор может разделиться на две фазы с разной концентрацией компонентов. Температуру, при которой происходит расслоение однофазного раствора на две фазы разного состава, называют температурой фазового разделения $T_{фр}$. О возможных состояниях многокомпонентных систем судят по диаграммам состояния (рисунок), т.е. по данным графического изображения «температура Т состав системы *1*». Состав *1* выражают в весовых, мольных или объемных долях компонентов.



Фазовые диаграммы состояния:
а – жидкость – жидкость с верхней критической точкой растворения;
б – жидкость – жидкость с нижней критической точкой растворения;
в – система ацетилцеллюлоза – хлороформ

На фазовых диаграммах в координатах температура-состав точки, в которых выполняются вышеназванные условия, образуют граничную кривую равновесия фаз – бинодаль. Наиболее общая форма бинодали – замкнутая кривая (овал). Внутренние точки этой кривой (В и В′) определяют температуру и составы, при которых растворы разделяются на две фазы. В подавляющем большинстве случаев наблюдается лишь

часть овала, близкая по форме к параболе. Ее низкотемпературная ветвь не может быть реализована из-за кристаллизации или стеклования раствора, а высокотемпературная – из-за достижения в ряде случаев температуры кипения растворителя. Поэтому в реальных растворах бинодаль в первом случае имеет форму незамкнутой кривой с максимумом, а во втором – с минимумом. Если действует оба ограничения, то реализуется только средняя часть овала, и бинодали имеют форму двух независимых кривых без экстремумов, между которыми лежит область расслоения раствора на две фазы. Максимум или минимум на бинодали (критическая точка) определяет верхнюю (ВКТР) и нижнюю (НКТР) критические температуры растворения и критические концентрации (А, А′, Б, Б′). В критических точках составы сосуществующих фаз совпадают. Форма и положение бинодали зависят от молекулярной массы полимера.

В отличие от низкомолекулярных растворов фазовое разделение в растворах полимеров происходит с образованием сильно набухшего осадка (коацервата), в котором гораздо больше растворителя, чем полимера.

Классическая теория Флори-Хаггинса позволяет количественно определить ВКТР и концентрации как функции молекулярной массы, а также рассчитать составы фаз, сосуществующих в равновесии. Как ВКТР, так и НКТР связаны с θ-точкой (в случае с НКТР – с θ_2-точкой Роулинсона), которая представляет собой критическую температуру растворения для полимера с бесконечной молекулярной массой.

Рассмотрение фазовых диаграмм позволяет установить термодинамический критерий разделения растворов на разбавленные и концентрированные, при этом левая ветвь бинодали может рассматриваться как правая граница разбавленного раствора, а правая ветвь - как левая граница концентрированного раствора.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Физикохимия полимеров /А.М. Кочнев [и др.]. – Казань: Фэн, 2003. - 536 с.

ДИЛАТОМЕТРИЯ – совокупность методов регистрации изменения объема тел под влиянием протекающих в них физических и химических процессов. С помощью дилатометрии изучают температурную зависимость линейного и объемного теплового расширения, аномалии теплового расширения полимеров при плавлении, кристаллизации и стеклования. Широко применяют дилатометрию при ис-

следовании физических и химических процессов в полимерах, сопровождающихся изменением объема, например фазовых превращений, полимеризации и др.

Данные дилатометрических исследований позволяют определить не только температуры фазовых переходов, но и исследовать влияние на них различных факторов (молекулярной массы, термической предыстории, скорости нагрева и др.). Дилатометрию широко используют для исследования кинетики кристаллизации, стеклования и переходов одной кристаллической модификации в другую. Физической основой применения дилатометрии в этих целях являются происходящее при указанных переходах в изотермических условиях изменение объема, обусловленное трансформацией расстояний между атомами и молекулами. Для проведения измерений образец в дилатометре нагревают выше температуры исследуемого перехода, после чего дилатометр помещают в изотермические условия, в которых может происходить изучаемый переход. При этом регистрируют изменение высоты дилатометрической жидкости в капилляре.

Литература: 1. Новейшие методы исследования полимеров; пер. с англ. / под ред. В.А. Каргина и Н.А. Платэ. - М.: Мир,1966. - 570 с. *2.* Аматуни, А.Н., Методы и приборы для определения температурных коэффициентов линейного расширения материалов / А.Н. Аматуни. - М.: Из-во стандартов, 1972. - С.19-23. *3.* Вест, А. Химия твердого тела: Теория и приложения. ч.1 М.: Мир, 1988 . - 560 с.

ДИХРОИЗМ В ПОЛИМЕРАХ – это различное поглощение веществом света в зависимости от его поляризации (анизотропия поглощения). Поскольку поглощение зависит также и от длины волны, дихроичные вещества оказываются всевозможно окрашенными при наблюдениях по разным направлениям, откуда и название «дихроизм» (от греч. dichroos - двухцветный).

Различают линейный дихроизм - различное поглощение света двух взаимно перпендикулярных линейных поляризаций; круговой дихроизм - различное поглощение света с правой и левой круговой поляризацией; в общем случае - эллиптический дихроизм- различное поглощение света с правой и левой эллиптической поляризацией. Дихроизм влечет за собой и различие в поглощении естественного света в зависимости от его направления распространения в веществе.

Дихроизм может наблюдаться не только на электронных, но и на колебательных переходах молекулы, однако значительно меньший. Если данный переход сопровождается одновременным изменением

электрических и магнитных дипольных моментов, возникает круговой дихроизм. Такая молекула называется оптически активной. Круговым дихроизмом обладают лишь нецентросимметричные молекулы. Дихроизм вещества, состоящего из анизотропных молекул, зависит от их относительного расположения. В газах или разреженных парах, где все ориентации равновероятны ("идеальный беспорядок"), а межмолекулярные взаимодействия слабы, линейный дихроизм отсутствует, наблюдается круговой дихроизм, описываемый скалярным произведением. При упорядоченной ориентации анизотропных молекул появляется и линейный дихроизм. Круговой дихроизм описывается векторным произведением. В конденсированных средах анизотропное поглощение может возникать по двум причинам: во-первых, оно может быть следствием определённой упорядоченной ориентации анизотропных молекул; во-вторых, в кристалле появляются новые, так называемые кристаллические, структурные связи, обусловленные коллективными эффектами, например экситонные переходы в молекулярных кристаллах в полупроводниках и т. д.

Методы измерения дисперсии оптического вращения (ДОВ) и круговой дисперсии (КД) используются в органической химии и решают следующие задачи:

1) определение по эмпирическим правилам конформации и ее изменений под действием различных физико-химических воздействий;

2) изучение механизма и кинетики химических реакций (особенно ферментативных);

3) получение стереохимических характеристик;

4) измерение концентраций оптически активных веществ;

5) определение спиральности макромолекул;

6) получение электронных характеристик молекул;

7) исследование влияния низких температур на конформацию соединений;

8) влияние фазовых переходов типа твердое тело – жидкость – газ на изменение структуры.

Ориентация структурных элементов полимеров при их деформации приводит к возникновению явления инфракрасного дихроизма.

Богатую информацию о составе и строении полимеров дает изучение спектра кругового дихроизма. Дихроизм позволяет легче выделить вклады отдельных хромофоров, находящихся в асимметричном окружении, в общем круговом дихроизме системы. Для записи опти-

ческого вращения и кругового дихроизма используются выпускаемые промышленностью спектрополяриметры, имеющие приставки для исследования кругового дихроизма.

Литература: 1. Рабек, Я.Н. Экспериментальные методы в химии полимеров Ч.1 / Я.Н.Рабек. - М.: Мир, 1983. - 385 с. 2. Вендорф, Д.Н. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Д.Н. Вендорф. - М.: Мир, 1981. - 352 с.

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – это продолжительность времени от момента нагружения до разрушения полимерного материала. Долговечность полимеров выше температуры стеклования *Тс* определяется процессами релаксации, ответственными за медленные физические процессы установления термодинамического равновесия в эластомерах, и вязким течением. Энергия активации всех процессов (включая вязкое течение) и разрушения эластомеров одна и та же. Долговечность полимеров зависит от приложенной нагрузки и температуры. Долговечность - фундаментальная характеристика прочностных свойств материала. Явление разрушения тел под воздействием постоянной нагрузки за определенное время иногда называют статической усталостью или замедленным разрушением. Разрушение следует рассматривать как некоторый процесс разрыва связей между макромолекулами, развивающийся в теле с момента приложения нагрузки. В основе этого процесса лежит накопление нарушений, на что и расходуется время жизни образца. Внешней силы определяет направленность процесса. Если в отсутствие распад связей хотя и редко, но происходит, то он компенсируется восстановлением связей, и тогда разрушения тела (распад его на части) не происходит. При приложении силы не только облегчается распад связей (этого можно было бы достичь также повышением температуры тела), но и затрудняется их восстановление. Поэтому идет необратимое разрушение тела. Таким образом, роль внешней силы сводится к тому, чтобы облегчить и расчистить поле действия для тепловых флуктуаций. Именно они приводят к разрушению межатомных связей, нарушают целостность тела и обусловливают его распад на части.

Литература: 1. Бартенев, Г.М. Прочность и механика разрушения полимеров / Г.М. Бартенев. - М.: Химия, 1984. - 280 с. *2.* Гуль, В.Е. Прочность полимеров /В.Е. Гуль. - М. - Л.: Химия, 1964. - 228 с. *3.* Химическая стойкость резин и эбонитов в агрессивных средах. М.:ЦНИИТЭНефтехим, 1967. - 35 с. *4.* Тугов, И.И. Химия и физика полимеров / И.И.Тугов, 1989. - 433 с. *5.* Корабельников, Ю. Г. Краткие очерки по физике прочности полимерных материалов /Ю.Г. Корабельников. - М.: Компания Спутник+, 2007. - 68 с.

ЖАРОСТОЙКОСТЬ – это способность полимерных материалов выдерживать без возгорания и обугливания воздействие раскаленного до высокой температуры источника тепла. Для определения жаростойкости образец (брусок) приводят в соприкосновение в течение 3 мин с силитовым стержнем, нагретым до 950 ^{o}C. Жаростойкость рассчитывают по формуле

$$N = \lg \frac{10^6}{G \cdot l},$$

где G и l - соответственно среднеарифметические потери массы (в мг) и уменьшение длины образца (в см).

Как правило, жаростойкость определяют только у отвержденных термореактивных полимеров. Наивысшей жаростойкостью обладают полимерные материалы, полученные на основе термостойких полимеров (фенолоформальдегидных и кремнийорганических смол, полиамидов, полиоксазолов и др.) и минеральных наполнителей (асбест, кварцевая мука, слюда, графитированное и стеклянные волокно, кокс и др.). Жаростойкие полимерные материалы используются в конструкционных материалах, работающих в зоне действия высоких температур.

Жаростойкость характеризует верхний предел рабочих температур в тех случаях, когда работоспособность полимера определяется устойчивостью к химическим превращениям (обычно к деструкции полимеров в инертных или окислительных средах).

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Зинченко, В.Ф. Диагностика некоторых показателей структуры и физико-механических свойств стеклопластиков по их тепловой активности. Механика полимеров. - Рига: Знание, 1976. - №1. - С. 1-192.

ЖИДКОСТИ НЕНЬЮТОНОВСКИЕ – это концентрированные растворы или расплавы полимеров, закон течения которых не подчиняется уравнению Ньютона и Пуазейля.

Вязкостью (внутренним трением) называют свойство жидкостей оказывать сопротивление действию внешних сил, вызывающих их течение. Помимо этого, растворы высокомолекулярных полимеров не являются ньютоновскими жидкостями, так как величина их вязкости зависит от напряжения сдвига – отношения тангенциально приложенной к образцу силы к единице поверхности. Причины аномалии вязко-

сти заключаются в наличии структурной вязкости у подобных систем. Структурная вязкость – это дополнительная вязкость, обусловленная добавочным сопротивлением течению со стороны внутренних надмолекулярных пространственных структур – сеток, нитей, крупных капель эмульсий. Вязкость таких систем не остается постоянной при увеличении напряжения сдвига, а резко падает, пока не достигает постоянной величины, но на более низком уровне вследствие разрушения структуры.

Аномалии вязкости вызываются рядом причин:

1. Структурообразование – процесс агрегации частиц коллоидных растворов, суспензий, растворов ВМС и образования пространственных легкоразрушимых структур.

2. Изменение ориентации в потоке частиц удлиненной формы и макромолекул при увеличении градиента скорости.

3. Деформация клубков макромолекул полимера или капель эмульсий в потоке.

С повышением температуры вязкость структурированных систем резко уменьшается за счет разрушения структуры. При понижении температуры доля структурной вязкости значительно увеличивается.

Неньютоновские жидкости можно еще подразделить на псевдопластические и дилатантные. Для псевдопластических жидкостей характерно, что их скорость течения возрастает быстрее, чем приложенное давление. Это говорит об уменьшении коэффициента вязкости при возрастании давления. Растворы многих полимеров ведут себя таким образом. Скорость течения дилатантных жидкостей растет медленнее, чем приложенное давление, следовательно, их вязкость увеличивается при повышении давления. Дилатантные системы называют также растекающимися. В растекающемся потоке скорость уменьшается при возрастании давления, что приводит к увеличению вязкости.

Многие порошки и уплотненные дисперсные материалы проявляют склонность к растеканию. При малых давлениях их взаимная упаковка становится более рыхлой, и система увеличивается в объеме. При этом вязкость уменьшается.Только очень разбавленные растворы полимеров ведут себя как идеально вязкие жидкости – их вязкость подчиняется законам Ньютона и Пуазейля, т.е. вязкость не зависит от скорости течения полимера. В более концентрированных растворах полимеров наблюдается ряд аномалий – непостоянство вязкости при изменении скорости течения, непропорциональное возрастание ее

с повышением концентрации. Основная причина отклонения от ньютоновского характера течения при высоких концентрациях полимера заключается в образовании сетчатых структур (структурирование) в растворах. При высоких же разбавлениях преобладает зависимость характеристической вязкости от напряжения сдвига. Оба указанных эффекта можно разделить. При любых аномалиях вязкости в области малых градиентов скорости кривая течения выходит на ньютоновскую прямую, в области больших градиентов – к неньютоновской.

Расплавы и растворы полимеров отличаются от низкомолекулярных жидкостей способностью к одновременному развитию пластических и высокоэластических деформаций. Это приводит к появлению ряда необычных эффектов, таких как аномалия вязкости, нормальные напряжения и эффект Вайссенберга.

Аномалии вязкости растворов высокомолекулярных полимеров объясняются тем, что крупные молекулы полимеров взаимодействуют друг с другом, образуя ассоциаты и легкоразрушаемые структуры. Структурированные растворы полимеров во многих случаях ведут себя как пластичные системы. Такие системы характеризуются величинами наименьшей пластической вязкости и предельного напряжения сдвига. Полимеры в вязкотекучем состоянии являются высоковязкими жидкостями, в которых наряду с течением развиваются значительные эластические деформации. Если полимер имеет узкое молекулярно-массовое распределение, то, несмотря на проявление эластичности, он течет как ньютоновская жидкость. При широком молекулярно-массовом распределении в полимере развивается значительная аномалия вязкости – зависимость вязкости от напряжения и скорости сдвига. При больших напряжениях сдвига развиваются столь значительные эластические деформации, что полимер оказывается упругонапряженным и перестает течь. Если же полимер находится в растворе, то распад узлов флуктуационной сетки и ориентации сегментов достигают некоторого предела, зависящего от природы полимера и концентрации раствора, когда далее с ростом напряжения сдвига надмолекулярная структура больше не меняется и раствор снова течет как ньютоновская жидкость. При больших напряжениях и скоростях сдвига структурные изменения, происходящие в концентрированных растворах полимеров, очень велики и не восстанавливаются под действием теплового движения. Поэтому вязкость раствора сильно изменяется и является функцией напряжения и скорости сдвига, т.е. наблюдается аномалия вязкости.

Когда макромолекулы полностью ориентированы, вязкость раствора перестает меняться с напряжением сдвига, т.е. наблюдается течение с наименьшей ньютоновской вязкостью.

При деформировании происходят два процесса:

- разрушение флуктуационной сетки и агрегатов;

- разворачивание макромолекулярных клубков, обусловливающее высокоэластическую деформацию.

Литература: 1. . Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2*. Виноградов, Г.В. Реология полимеров / Г.В. Виногадов, А.Я. Малкин. - М.: Химия, 1977. – 440 с. *3*. Торнер, Р.В. Основные процессы переработки полимеров (теория и методы расчета) / Р. В. Торнер. - Химия, 1972. – 466 с. *4*. Малкин, А. Я. Реология. Концепции, методы, приложения / А.Я Малкин, А.И. Исаев. - М.: Профессия, 2007. — 560 с. *5*. Кутузова, М. А. Влияние эффекта пристенного скольжения на течение упруговязкой жидкости в канале формующего инструмента: дис…канд. техн. наук / М.А. Кутузова. - Казань: 2006. - 138 с.

ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ отверждающихся (термореактивных) полимеров – это время, в течение которого полимеры сохраняют способность к переработке в вязкотекучем (пластическом) состоянии после введения в них соединений, вызывающих отверждение (отвердителей, инициаторов, катализаторов, сиккативов и др.). Жизнеспособность определяется химическим составом и агрегатным состоянием полимера, температурой среды, давлением (при формовании), количеством и природой отвердителей, ингибиторов, пластификаторов, наполнителей и других ингредиентов. Для жидких полимеров, олигомеров и их растворов жизнеспособность характеризуется временем гелеобразования (желатинизации). Этот параметр определяют:

1) визуально – как время до того момента, когда полимер утрачивает текучесть;

2) вискозиметрически – как время достижения такой вязкости, при которой возможно формование полимера, или время до начала резкого нарастания вязкости;

3) механическими методами, основанными на том, что движение рабочего тела при вращении, вибрации, возвратно-поступательном движении и др. прекращается в момент образования геля или при достижении определенной степени структурирования;

4) методами, основанными на регистрации повышения температуры полимера при отверждении.

Например, время пригодности композиции для вспенивания (жизнеспособность) на основе резольных полимеров составляет 0,5—3,0 мин. Вследствие этого нельзя использовать большие количества композиций, а также транспортировать их на дальние расстояния. Все технологические операции, предшествующие вспениванию, необходимо осуществлять в течение времени жизнеспособности композиции. Это создает определенные неудобства в технологическом процессе.

Литература: 1. Николаев, А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 2-е изд. / А.Ф. Николаев. - М.-Л.: Химия, 1966. - 768 с. *2*. Седов, Л.Н.// Пластические массы. - №12, 16. - 1966. С. 90.

«ЖУЧКИ» ПРИ ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ – это технологический термин, используемый на производстве при пластификации полимеров (эфиров целлюлозы) с пластификаторами. «Жучки» представляют собой включения непластифицированных участков полимеров в общей массе пластифицируемой системы. Они образуются вследствие наличия полимеров с неоднородными степенями этерификации (целлюлозы) в процессе их получения. Гидроксильные группы целлюлозы, обладающие различной химической активностью, этерифицируются неоднородно. Молекулы целлюлозы с низкой степенью замещения обладают плохой растворимостью и пластифицирующей способностью, приводящей к образованию непластифицированных включений («жучков») в общей массе полимера. Для устранения факта образования «жучков» (не полностью пластифицированных участков) необходим строгий контроль степени этерификации целлюлозы.

ЗАКОН ФИКА. С точки зрения термодинамики движущим потенциалом любого выравнивающего процесса является рост энтропии. При постоянном давлении и температуре в роли такого потенциала выступает химический потенциал μ, обусловливающий поддержание потоков вещества. Поток частиц веществ пропорционален при этом градиенту потенциала:

$$-\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{\text{P, T.}}$$

В большинстве практических случаев вместо химического потенциала применяется концентрация С. Прямая замена μ на С становится некорректной в случае больших концентраций, так как химиче-

ский потенциал связан с концентрацией по логарифмическому закону. Если не рассматривать такие случаи, то вышеприведенную формулу можно изменить на следующую:

$$J = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right),$$

которая показывает, что плотность потока вещества J [см$^{-2s-1}$] пропорциональна коэффициенту диффузии D[(см$^{2s-1}$)] и градиенту концентрации. Это уравнение выражает первый закон Фика. Второй закон Фика связывает пространственное и временное изменение концентрации (уравнение диффузии):

$$\frac{\partial C}{\partial x} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right).$$

Коэффициент диффузии *D* зависит от температуры.

Литература: Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977.

ЗОЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – это показатель, характеризующий содержание в полимере минеральных веществ. Зольность определяют по массе остатка от термического разложения полимера на воздухе (после прокаливания остатка в муфельной печи при 800–1000 ºС). Выражают зольность в виде отношения (%) массы остатка к массе исходного полимера.

Определение золы в полимерах проводят по ГОСТ 15973-82. Пластмассы. Метод определеня золы.

Литература: 1. Торопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, Белогородская К.В., Бондаренко В.М. – Л. : Химия, 1972. - 416 с. *2*. Галицкая, И.М. Методы получения, анализа и испытаний НЦ. Лабораторный практикум / И.М. Галицкая, В.П. Дубина, С.И. Шидяков. – М.: ЦНИИНТИ, 1990. - 148 с. *3*. Гараев, И.Х. Лабораторный анализ компонентов СТРТ / И.Х.Гараев, А.В.Косточко, Т.И. Мухаметшин. - Казань, КНИТУ, 2015. - 72 с.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ – это установление тождества полимеров с каким-либо известным соединением по заранее выбранным признакам. При идентификации полимеров необходимо учитывать ряд факторов, которые значительно усложняют интерпре-

тацию полученных данных в сравнении с идентификацией низкомолекулярных веществ:

1. Полимеры, в отличие от низкомолекулярных соединений, неиндивидуальные вещества. Онимогут иметь различные концевые группы, содержат молекулы различной длины, могут иметь несколько видов разветвлений, различное стехеометрическое строение цепей и т.д., поэтому для описания синтетического полимера необходимо пользоваться большим числом параметров, чем для низкомолекулярных веществ.

2. При получении характеристик, необходимых для описания полимера, возникают значительно большие экспериментальные трудности, чем при изучении низкомолекулярных веществ. Полимеры очень часто плохо растворимы в растворителях, причем растворимость неодинаковых по длине и разветвленности молекул одного полимера может быть различной. При повышенных температурах изменяются молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение. Большинство полимеров являются частично кристаллическими веществами.

Для наиболее полной идентификации полимера необходимо знать, по крайней мере следующие его основные характеристики: принадлежность вещества к высокомолекулярным соединениям; химический состав полимера; виды его концевых и боковых групп; принадлежность к типу линейных, разветвленных или трехмерных полимеров; молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение; изомерию основной цепи макромолекулы.

Принадлежность к высокомолекулярным соединениям. Идентификация по этому условию удовлетворяет анализируемое вещество, обладающее следующими свойствами: а) полимеры образует вязкие растворы при довольно малых концентрациях растворенного вещества (вязкость 1 % растворов примерно в 20 раз выше вязкости растворителя); б) они способны к большим, длительно развивающимся обратным высокоэластичным деформациям при нормальных или повышенных температурах; в) при соответствующих механических воздействиях образуют высокопрочные анизотропные высокоориентированные волокнистые структуры и пленки; г) набухают в растворителях. Часто для идентификации достаточно использовать лишь некоторые из указанных свойств.

Состав химический. Идентификация по этому признаку практически не отличается от обычного химического анализа органических

соединений. Один из важнейших элементов идентификации - определение формулы высокомолекулярного соединения. Решение этой задачи можно условно разделить на следующие этапы: предварительные испытания; элементный анализ; химические испытания; определение химического строения основной цепи макромолекул.

Испытания предварительные. К ним относятся: очистка полимера, определение внешнего вида, физического состояния, цвета, прозрачности и запаха образца, твердости и способности к растяжению. Физические характеристики (температура плавления, стеклования и размягчения, плотность, показатель преломления) в большинстве случаев имеют ограниченную ценность. Важное испытание – проба в пламени. При этом отмечают легкость воспламенения, способность к самозатуханию, запах, цвет пламени, образование сублимата, кислотный или основной характер образовавшихся паров и продуктов. Хроматографический анализ позволяет быстро и надежно анализировать продукты, образующиеся при разложении и горении полимеров, и устраняет некоторую субъективность в определении таких характеристик, как запах, вид продуктов горения и т.д. Для большинства известных полимеров сведения по приведенным выше параметрам собраны в таблицы, и часто этих характеристик совместно с данными по ИК-спектрам и спектрам ЯМР бывают вполне достаточно для однозначной идентификации. Для установления природы полимера целесообразно определить его растворимость в различных растворителях. Большое распространение получили краткие схемы идентификации, например, изучение растворимости и ИК-спектра. К результатам испытаний по таким кратким схемам следует относиться с некоторой осторожностью, однако анализ полимера только с помощью физических методов облегчает идентификацию. Особенно важны изучение колебательного спектра полимеров в различных состояниях (раствор, твердое тело), спектра ЯМР высокого разрешения и ультрафиолетового спектра.

Анализ элементный. В данном случае в первую очередь определяют количество таких элементов, как S, N, P, O, галогены и др. Приемы элементного анализа органических полимеров заимствованы из анализа соответствующих низкомолекулярных соединений.

Испытания химические. При отсутствии в исследуемом соединении хлора, азота, серы и других элементов (кроме углерода, водорода и кислорода) необходимо определить число омыления. Для идентификации природных и некоторых модифицированных полимеров

определяют кислотное число, а в случае полимеров, содержащих спиртовые группы, – ацетильное число. Степень ненасыщенности полимеров устанавливают по йодному или бромному числу. Схемы идентификации функциональных и концевых групп полимера принципиально не отличаются от схем идентификации таких же групп в низкомолекулярных соединениях. Следует иметь в виду, что число концевых групп дает информацию о длине и разветвленности макромолекул, однако определение этой характеристики связано с большими трудностями, обусловленными относительно малым количеством определенных концевых групп в пробе, и для полимеров со степенью полимеризации несколько десятков тысяч и более эта задача удовлетворительно не решена.

Строение химическое основной цепи макромолекул. Химические методы определения строения главной цепи макромолекулы основаны на расщеплении макромолекулы (гидролитическое расщепление, окислительная деструкция, ферментативное расщепление, пиролиз, действие ионизирующего излучения) и дальнейшей идентификации полученных продуктов. Методы, связанные с расщеплением молекулы на более простые низкомолекулярные продукты, необходимо сочетать с физическими методами исследования (ИК-спектроскопия, метод ЯМР, хроматография, масс-спектрометрия).

Определение нелинейности. Полное описание нелинейности макромолекул подразумевает установление химической формулы макромолекулы со всеми ответвлениями. Это пока практически не осуществимо для синтетических полимеров. При идентификации синтетических полимеров приходится прибегать к статистическому описанию нелинейности. Свойства многих нелинейных систем можно свести к следующему простому описанию структуры: 1) длина и частота ответвлений с «короткой цепью»; 2) количество и длина ответвлений с «длинной цепью». Метод определения ответвлений «с короткой цепью» зависит от их числа. Ответвления можно идентифицировать и количественно определить, если они содержат группы, обладающие каким-либо характеристическим свойством.

Анализ трехмерных сеток. Количественным указанием на то, что полимер сшит, служит его способность набухать в некоторых растворителях, но не растворяться полностью. Количественное определение частоты трехмерной сетки в полимере затруднено. Для этого можно использовать степень его набухания. Возможно использование для этих целей некоторых механических свойств. Некоторые данные мож-

но получить по температурам плавления, которые должны понижаться с уменьшением частоты сетки.

Масса молекулярная и молекулярно-массовое распределение – один из важнейших при идентификации полимеров. Эти характеристики можно оценить гель-хроматографическим (прямое определение) и вязкостным (косвенное определение) методами.

Изомерия основной цепи. Полимер необходимо идентифицировать качественно и количественно с точки зрения изомерии его макромолекул.

Идентификация полностью стереорегулярных полимеров. Для стереорегулярных молекул достаточна идентификация только по типу их стереорегулярности, т.е. по отнесению полимеров к изотактической или синдиотактической конфигурации. Изотактические и синдиотактические макромолекулы имеют различные кристаллические решетки, что позволяет идентифицировать их в твердом состоянии методами рентгеноструктурного анализа. Можно легко рассчитать число и поляризацию полос поглощения методом колебательной спектроскопии. Лучший и наиболее распространенный способ установления конфигурации полимеров в растворах – метод ЯМР высокого разрешения.

Идентификация по микротактичности. При идентификации растворов полимеров по микротактичности лучшие результаты получают измерением спектров ЯМР высокого разрешения, которые дают абсолютные значения микротактичности без предварительной градуировки. Рентгенографические методы идентификации по микротактичности дают надежные результаты при исследовании полимеров в твердом состоянии. Информацию о микроструктуре цепи можно получить методами дифференциального термического анализа, ориентационного двойного лучепреломления, колебательной спектроскопии.

Идентификация сополимеров. При идентификации сополимеров можно в большинстве случаев следовать схеме идентификации гомополимеров, однако интерпретация данных сложна и трудоемка. При изучении сополимеров условно выделяют два случая: 1) количества всех сомономеров в сополимере сравнимы между собой; 2) один из сомономеров присутствует в очень малых количествах. При идентификации сополимеров в обоих случаях подходят параметры и приемы, применяемые для идентификации гомополимеров. Однако если в первом случае все упомянутые выше химические и физические методы дают приблизительно одинаковое количество информации, то во втором важную роль играют только методы, чувствительные к ма-

лым примесям. Изучение изотерм кристаллизации сополимеров – наиболее чувствительный прием обнаружения малых количеств «примесных» звеньев. Факт образования сополимера можно установить, изучая кинетику и состав продуктов деструкции сополимера и соответствующих гомополимеров. К методам, основанным на различии свойств молекул гомополимеров и сополимеров, относятся: дифференциальный термический анализ, радиотермолюминесценция, термомеханический метод. Используют также измерения температурного хода теплоемкости, модуля сдвига, модуля механических потерь и температурных ходов, температуры стеклования, динамического модуля эластичности и др.

Литература: 1. Аналитическая химия полимеров / под ред. Г. Клайна, т. 1-3. - М. - 1963-1966. *2.* Коршак, В.В. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, т. 9 / В.В. Коршак, 1967. - 946 с. *3.* Коршак, В.В. Химия высокомолекулярных соединений / В.В. Коршак. - М.-Л.: АН СССР, Институт органической химии, 1950. - 530 с. *4.* Методы идентификации полимеров: учеб. Пособие / Выдрина Т.С.- Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2009. *5*. ГОСТ 28614-90. Резина. Идентификация полимеров (отдельных полимеров и смесей) методом пиролитической хроматографии. *6.* Кострина, Т.Н. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс / Т.Н. Кострина, Л.С. Калинина. - М:.Химия,1963. – 288 с. *7.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

ИЗДЕЛИЯ ЛАТЕКСНЫЕ – это коллоидные системы, представляющие собой водные дисперсии синтетических или натуральных полимеров. Макромолекулы полимера находятся в латексе в виде глобулярных агрегатов. Коллоидная система латексов стабилизирована поверхностно-активными веществами (эмульгаторами). Большинство латексов – водные дисперсии эластомеров, образующиеся непосредственно в результате эмульсионной полимеризации. Некоторые латексы изготавливают диспергированием в воде «готовых» полимеров (например, бутилкаучука, синтетического изопренового каучука). Такие дисперсии называют искусственными латексами. Латексы делят в зависимости от химического состава полимера на бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрильные, хлоропреновые и др.

Форма и размеры частиц латексов тесно связаны с закономерностями процесса эмульсионной полимеризации исходных мономеров. Частицы синтетических латексов зачастую имеют сферическую или близкую к ней форму. Латексные глобулы стабилизированы ионоген-

ным поверхностно-активным веществом чаще анионного типа. С течением времени или вследствие специальной обработки (кислотно-щелочной, гидродинамической, температурной и др. в латексной дисперсии образуются вторичные агрегаты, напоминающие гроздья. В различных отраслях промышленности широко применяются изопреновые, бутадиеновые, бутадиен-стирольные, бутадиен-метилстирольные, хлоропреновые, изобутилен-изопреновые, карбоксилатные, акриловые, уретановые и другие латексы.

Размер глобул оказывает существенное влияние на вязкость латекса при высоком содержании в нем сухого вещества, а также на его стабильность. Чем меньше размер глобул, тем выше сухой остаток (18-75 %).

Вязкость латексов зависит не только от размера глобул, но также и от способа получения, концентрации, типа и концентрации эмульгатора. Латексы с концентрацией выше 30 % ведут себя как неньютоновские жидкости.

Важнейший критерией агрегатного состояния латексов - степень насыщения поверхности глобул эмульгатором. Ее определяют титрованием латекса раствором эмульгатора с одновременным контролем электрической проводимости и поверхностного натяжения латекса. Большинство латексов стабильны при pH > 7, так как только в такой среде эмульгатор проявляет свои поверхностно-активные свойства латексов, стабилизированные эмульгаторами на основе сильных кислот (например, сульфоновых).

Агрегатная стабильность латексов существенно зависит и от свойства полимера. Так, при наличии в полимере достаточного количества полярных функциональных групп можно получить стабильные латексы без эмульгаторов. Латексы могут утрачивать агрегатную стабильность при хранении в результате химических реакций полимера. Химическую стабильность латексов устанавливают по так называемому порогу коагуляции – критической концентрации электролита, вызывающей коагуляцию латекса.

При получении латексов чаще всего применяют анионоактивные эмульгаторы (натриевые или аммониевые соли природных или синтетических высших жирных кислот, калиевые соли кислот канифоли, алкилсульфонат натрия, дибутилнафталинсульфонат натрия – некаль).

Технологический процесс получения латексных изделий включает следующие основные стадии:

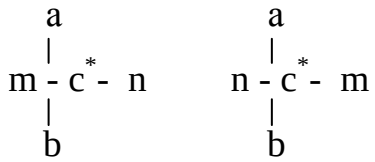
1) приготовление латексной смеси, в состав которой, кроме обычных ингредиентов резиновой смеси, входят поверхностно-активные вещества, применяемые для облегчения диспергирования ингредиентов в латексе и придания смеси устойчивости при хранении, а также загустители, антисептики, пеногасители и др.;

2) получение полуфабриката латексных изделий – геля;

3) уплотнение (синерезис) геля, сушка и вулканизация латексных изделий.

*Литература: 1.*Захаров, Н.Д. / в кн. // Современные достижения в области физикохимии латексов, структуры вулканизатов и технологии переработки латексов. - М.:ЦНИИТ Энефтехмаш, 1971. - 178 с. *2.* Нейман, Р.Э. Коагуляция синтетических латексов /Р.Э. Нейман. – Воронеж: ВГУ, 1967. - 174 с. *3.* Новые синтетические латексы и теоретические основы процессов латексной технологии (ЦНИИТЭНефтехим). - М., 1973. - 505 с.

ИЗОМЕРЫ ОПТИЧЕСКИЕ. Характеризуются наличием асимметрического атома углерода в молекуле:



D-изомер L-изомер

Оптические изомеры способны вращать плоскость поляризации поляризованного света соответственно вправо или влево, т.е. имеют разные оптические свойства. В полимерах заместители m и n всегда различны. Это части основной цепи, различающиеся длиной.

Литература: 1. Волькенштейн, М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей / М.В. Волькенштейн. - М.-Л.: Наука, 1959. - 467 с. *2.* Бирштейн, Т.М. Конформация макромолекул / Т.М. Бирштейн, О.Б. Птицын. - М.: Наука, 1964. - 391 с.

ИК-СПЕКТРОМЕТРИЯ – это физический метод исследования свойств, химической и стерической структуры макромолекулярных объектов, основанный на способности полимерного вещества взаимодействовать с полем электромагнитного излучения в инфракрасной области энергетического спектра, т.е. в области длин волн $\lambda \approx 1$ - 25 мкм.

В первом приближении можно считать, что энергия молекулы состоит из трех квантовых аддитивных частей – электронной, колеба-

тельной и вращательной. Энергию поступательного движения молекулы как целого, изменение которой не сопровождается поглощением или испусканием излучения, не учитывают.

ИК-спектроскопия основана на явлении поглощения химическими веществами инфракрасного излучения с одновременным возбуждением колебаний молекул. Инфракрасное излучение представляет собой электромагнитную волну и характеризуется длиной волны λ, частотой ν и волновым числом $\tilde{\upsilon}$, которые связаны следующей зависимостью:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{(c/n)} = \frac{1}{\lambda},$$

где c – скорость света; а n – показатель преломления среды.

В спектроскопии поглощения частным случаем которой является ИК-спектроскопия, происходит поглощение молекулами фотонов определённой энергии E_p, которая связана с частотой электромагнитной волны через постоянную Планка h:

$$E_p = h\upsilon.$$

При поглощении фотона происходит возбуждение — увеличение энергии молекулы: она переходит из основного колебательного состояния E_1 в некоторое возбуждённое колебательное состояние E_2 так, что энергетическая разница между этими уровнями равна энергии фотона:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\upsilon = hc\tilde{\nu}.$$

Энергия поглощённого инфракрасного излучения расходуется на возбуждение колебательных переходов для веществ в конденсированном состоянии. Для газов поглощение кванта ИК-излучения приводит к колебательным и вращательным переходам.

При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн (или часто-

ты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений.

Экспериментальным результатом в ИК-спектроскопии является инфракрасный спектр — в зависимости функция интенсивности пропущенного инфракрасного излучения от его частоты. Обычно инфракрасный спектр содержит ряд полос поглощения, по положению и относительной интенсивности которых делается вывод о строении изучаемого образца. Такой подход стал возможен благодаря большому количеству накопленной экспериментальной информации: существуют специальные таблицы, связывающие частоты поглощения с наличием в образце определённых молекулярных фрагментов. Созданы также в справочниках базы ИК-спектров некоторых классов соединений, при использовании которых можно автоматически сравнивать спектр неизвестного анализируемого вещества с уже известными и таким образом идентифицировать это вещество.

Инфракрасная спектроскопия является ценным аналитическим методом и служит для исследования строения органических молекул, неорганических и координационных, а также высокомолекулярных соединений. Основным прибором, используемым для подобных анализов, является инфракрасный спектрометр (дисперсионный или с преобразованием Фурье).

Анализ сложных образцов стал возможен благодаря разработке новых техник инфракрасной спектроскопии: ИК-спектроскопии отражения, ИК-спектроскопии испускания и ИК-микроскопии. Кроме того, инфракрасная спектроскопия была объединена с другими аналитическими методами: газовой храматографией итермогравиметрией.

Литература: 1. Новейшие методы исследования полимеров / под ред. Б. Ки, М.: Мир, 1966. - 572 с. *2.* Конинестайн, И. Введение в теорию комбинационного рассеяния света / И. Конинестайн; пер. с англ. — М.: Мир, 1985. - 764 с. *3.* Аналитическая химия полимеров. в 3-х томах / под ред. Г. Клайна; пер. с англ. — М.: Мир. 1963. - 1966. *4.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

ИНДЕКС РАСПЛАВА – это показатель, характеризующий текучесть расплавов термопластов. Под индексом расплава понимают массу полимера (г), выдавливаемую через капилляр стандартного вис-

козиметра при определенных условиях (температуре, перепаде давления) и пересчитанную на длительность течения 10 мин. Стандартные размеры капилляра для испытаний: длина 8,000±0,025 мм, диаметр 2,095±0,005 мм; внутренний диаметр цилиндра вискозиметра 9,54±0,016 мм. Испытания проводят по ГОСТ 11645-65.

Данное устройство представляет собой обычный плунжерный экструдер. Полимер помещают внутрь данного устройства, после чего нагревают до требуемой температуры (температуры расплава). Затем на вершине плунжера размещается груз, под воздействием которого происходит выдавливание расплава полимера через расположенную в основании емкости фильеру. Индекс расплава (ИР) также называют показателем текучести расплава полимера. Данная величина представляет собой количество полимера (в граммах), экструдированного за определенный промежуток времени (как правило, 10 мин).

Вязкость полимера является тем выше, чем медленней он вытекает через фильеру. Соответственно высокий показатель текучести полимера (ПТР) свидетельствует о низком значении показателя вязкости, низкий показатель ПТР – о высоком значении показателя вязкости. В случае, когда показатель ПТР полимера меньше единицы, полимер называют частично текущим. При этом частично текущие пластмассы обладают значительно большими показателями ПТР, чем единица.

Литература: 1. Молчанов, Ю.М. Физические и механические свойства полиэтилена, полипропилена и полиизобутилена: Справочник / Ю.М. Молчанов. - Рига: Зинатне, 1966. - 440 с. *2.* Пластические массы. Методы испытаний,- М.: Изд-во Комитета стандартов, 1967. - 313 с.

ИСПЫТАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИЕ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС – это экспериментальное определение свойств пластмасс, позволяющее оценить поведение материала в поле механических нагрузок. Подавляющее большинство механических характеристик пластических масс существенно зависит от условий испытаний: времени, скорости нагружения и температуры.

Цель механических испытаний пластмасс – контроль качества сырья, полуфабрикатов и готовых изделий. Пластические массы проявляют способность к высокоэластическим деформациям, а их релаксационные характеристики зависят от напряжения. Поэтому механические характеристики оценивают по множествам показателей и разнообразной аппаратурой. Широкий комплекс характеристик исполь-

зуют при инженерной оценке материала. К ним относятся: плотность, диаграмма напряжение – деформация при растяжении или сжатии, деформация при разрушении, прочность (разрушающее напряжение), твердость, статический модуль упругости, динамический модуль, зависимость деформации от времени (ползучесть) при растяжении или сжатии, релаксация напряжения при заданной деформации, остаточная деформация сжатия, показатель механических потерь (декремент затухания или тангенс угла потерь), длительная прочность, усталостная прочность (выносливость), сопротивление раздиру, ударная вязкость, коэффициент трения, износостойкость, теплостойкость (температура стеклования, температура размягчения), коэффициент морозостойкости, температура хрупкости. На все вышеприведенные испытания существуют стандартизированные методы испытаний. Методы испытаний в различных странах различаются качественно (по принципу испытаний), что не дает возможности сопоставлять результаты испытаний.

Литература: 1. Торопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белогородская, В.М. Бондаренко. – Л. : Химия, 1972. - 416 с. *2*. Пластические массы. Методы испытаний - М.: Изд-во Комитета стандартов, 1967. - 313 с. *3*. Потапова, Л.Б. Механика материалов при сложном напряженном состоянии. Как прогнозируют предельные напряжения. – М.: Машиностроение, 2005. – 244 с. *4*. Ратнер, С.Б. // Пластические массы. №8, 53. - 1960.

ИСПЫТАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИЕ РЕЗИН. Механические испытания резин – это определение механических свойств образцов резин, проводимое унифицированными методами. Показатели, определяемые с помощью специальных методов, пригодны лишь для сравнительной оценки материалов, предназначенных для конкретных условий эксплуатации. Показатели, определяемые с помощью физических методов характеризуют свойства материалов независимо от конструкции образца для испытаний. Требования к методам и приборам для механических испытаний резин (ГОСТ 269-66) обусловлены спецификой механических свойств этих материалов: большими деформациями при сравнительно низких напряжениях, существенной зависимостью соотношения между напряжением и деформацией от предыстории деформации, времени нагружения и температуры испытания. Методы механических испытаний резин условно разделяют на статические и динамические. К статическим испытаниям относят испытания, проводимые либо при постоянных нагрузках или деформациях,

либо при относительно небольших скоростях нагружения. К динамическим испытаниям относят испытания при ударных или циклических нагрузках.

Испытания статические:

Свойства деформационные и прочностные при заданной скорости деформации. Эти свойства определяют на разрывных машинах (по ГОСТ 270-64) при заданных скоростях деформации. Для испытаний выбирают различных размеров в зависимости от возможностей испытуемой машины и рецептуры резины.

Теплостойкость. Испытания при повышенных температурах проводят на образцах, прогретых не более 15 мин во избежание необратимых изменений о механических свойствах резин.

Долговечность. Этот показатель характеризует время до разрушения образца при постоянной температуре и заданной растягивающей нагрузке.

Свойства прочностные в условиях концентрации напряжений:

а) сопротивление раздиру (по ГОСТ 262-53) находят при растяжении на разрывной машине в нормальных условиях серповидных образцов с пятью надрезами;

б) удельная энергия раздира (ГОСТ 12014-66) – работа образования единицы площади поверхности образцов, которые для исключения сопутствующей раздиру работы растяжения резины привулканизовывают к малорастяжимой тканевой подложке.

Свойства упругорелаксационные. Релаксация резин происходит при постоянной деформации. Определяют уменьшение напряжения за заданный промежуток времени, характеризующее скорость релаксации. Ползучесть резин наблюдается при заданном напряжении. Измеряют увеличение деформации за определенные промежутки времени, характеризующие скорость ползучести. В обоих процессах со временем устанавливается равновесное соотношение напряжение – деформация.

Модуль равновесный E_∞ – отношение напряжения к деформации, устанавливаемое при достижении равновесия и не зависящее от времени нагружения. Деформационные свойства резин оценивают также условными показателями неравновесного модуля, проводя статические испытания при кратковременных воздействиях нагрузок в условиях растяжения (ГОСТ 210-53 и 412-53) и сжатия (ГОСТ 265-66).

Твердость резин характеризуют сопротивлением испытуемого образца материала вдавливанию в него (погружению) наконечников

различных форм (инденторов). Показатель твердости зависит от форм индентора, режима и времени воздействия. Кроме того, на твердость резин влияют силы трения между резиной и индентором, жесткость опоры под образцом и другие факторы. Если задана вдавливающая нагрузка, то измеряют глубину погружения индентора и наоборот. При испытании резин (как и пластмасс) глубину погружения измеряют не после снятия нагрузки, а во время действия нагрузки. При этом нагрузки и длительность их воздействия выбирают сравнительно небольшими, чтобы остаточные деформации не развивались.

Испытания динамические:

Свойства упругогистерезисные определяют:

1) при ударном нагружении (на маятниковых упругометрах или эластометрах;

2) в условиях затухающих свободных колебаний (на так называемых маятниках и осциллографах);

3) при вынужденных колебаниях в условиях резонанса и в его отсутствие (на вибраторах и ротаторах);

4) по скорости распространения и затухания волн в образцах при звуковых и ультразвуковых частотах (0,5-50 кГц).

Эластичность по отскоку определяют при ударном нагружении (ГОСТ 6950-54) и характеризуют отношением высоты отскока маятника от образца резины после удара по образцу бойка маятника к высоте, на которую был поднят маятник.

Модуль динамический Е представляет собой отношение амплитуды напряжения к амплитуде деформации. Динамические упругогистерезисные свойства в условиях вынужденных нерезонансных колебаний определяют на ротаторах при гармоничном симметричном знакопеременном изгибе (ГОСТ 10828-64), при импульсном нагружении в режиме качения кольцевых образцов, характерном для шинных резин (ГОСТ 10953-64).

Свойства усталостно-прочностные динамичные резин определяют главным образом при гармоническом нагружении, для которого различают симметричные и асимметричные циклы нагружения. Характеристиками динамичных усталостно-прочностных свойств являются выносливость и коэффициент выносливости.

Выносливость N – число циклов многократной деформации до разрушения образца при заданных условиях.

Коэффициент динамичной выносливости определяют из степенного закона усталости резин при симметричном цикле нагружения (ГОСТ 10952-64).

Сопротивление образованию трещин – число циклов многократной деформации до образования трещины на участке специально созданной концентрации напряжения в образце при заданных условиях нагружения.

Сопротивление разрастанию трещин (проколов, надрезов) – число циклов многократной деформации, за которое трещина (прокол, надрез) в заданных условиях нагружения разрастается на определенную длину.

Все виды испытаний на определение сопротивления образованию и разрастанию трещин проводят при многократном изгибе образцов с участками концентрации напряжений в виде выемок или канавок. Проколы или надрезы в этих выемках или канавках наносят специальными «копьями». В образцах с зигзагообразными канавками (ГОСТ 9983-62) имитируют нагружение резин в рисунке протектора, поэтому испытание относят к специальным видам. К последним относят также испытание образцов шин на многократный сдвиг (ГОСТ 9981-62), при котором имитируют нагружение брекера в покрышке и определяют выносливость образцов.

Прочность связи между резиной и резиной, резиной и другими материалами. Из статических методов определения прочности связи резины с другими материалами наиболее распространены отрыв и расслоение. Первый используют при испытании на прочность связи резины с металлом (ГОСТ 209-62); второй – для испытании многослойных резинотканевых образцов (ГОСТ 6768-53 и 12255-66).

Свойства резин при пониженных температурах. Морозостойкость резины определяет ее способность сохранять при пониженных температурах высокоэластичные деформации. Коэффициент морозостойкости (по ГОСТ 408-66) определяется как отношение деформации полимера при пониженных температурах к деформации под той же нагрузкой Р при нормальных температурах. Изменение деформационных свойств зависит как от температуры, так и от временного режима нагружения.

Температура механического стеклования T_g – это температура перехода резины в стеклообразное состояние, при этом процесс сопровождается потерей способности к высокоэластичной деформации. Температура механического стеклования зависит от временного ре-

жима нагружения. Определение механического стеклования проводят по ГОСТ 12254-66.

Температура хрупкости $T_{хр}$ – наивысшая температура, при которой замороженный, консольно закрепленный образец дает трещину или излом при ударе (ГОСТ 7912-56). Ниже температуры хрупкости резины разрушаются без заметных деформаций.

Износостойкость. Испытание резин на износ проводят в условиях трения скольжения или качения с проскальзыванием. Распространены испытания в режиме 100% проскальзывания (ГОСТ 426-66) и сопротивления истиранию (ГОСТ 426-66, 12251-66).

Сопротивление старению. Старение – необратимое изменение механических свойств резин под воздействием немеханических факторов (тепло, свет, озон, кислород и другие агрессивные среды). Одновременное действие механических и немеханических факторов активизирует старение резин. Испытания проводят при различных внешних условиях: на открытом воздухе (ГОСТ 11140-65) или искусственных условиях, при хранении в затемненных шкафах (ГОСТ 271-53), искусственном хранении в среде кислорода (ГОСТ 271-53), под воздействием повышенных температур (ГОСТ 271-67), в среде озона при статических (ГОСТ 6949-63) и динамических (ГОСТ 11805-66) деформациях, при комбинированном воздействии света и озона на растянутые образцы (ГОСТ 11054-64), под воздействием повышенных температур при статических деформациях в условиях релаксации напряжений (ГОСТ 9982-62, 11099-64) и при ползучести (ГОСТ 10269-62).

Коэффициентом старения оценивают результаты естественного и теплового старения. Коэффициент старения – отношение показателей каких-либо механических свойств резин после старения к тем же показателям до старения. Стойкость резин к озонному и световому растрескиванию характеризуется временем до появления трещин и до полного разрушения, а также визуально по балльной системе (по количеству и глубине трещин).

Сопротивление действию различных сред (кислот, масел, щелочей и др.) оценивают изменением механических воздействий после воздействия агрессивной среды. Эти показатели оценивают по ГОСТ 424-63, 11596-65.

Испытания губчатых резин и эбонитов. Специфика испытаний губчатых резин связана с особенностями их структур. Наличие пор оценивают по ГОСТ 409-68.

Свойства деформационные губчатых резин определяют по ГОСТ 11139-65 при статическом сжатии по так называемому твердости *H* как отношение нагрузки P, вызывающей за 1 мин сжатие образца на 60 %, к площади основания образца. Эластичность резин оценивают по отскоку (ГОСТ 425-41) при ударном сжатии на маятниковом упругометре.

Усталостно-прочностные свойства губчатых резин оценивают при сжатии. По ГОСТ 11721-66 находят прочность цилиндрических образцов.

Свойства теплового старения губчатых резин (за 96 ч при 70 ^{o}C) оценивают коэффициентом старения по твердости (ГОСТ 12534-67). Результаты старения в напряженном состоянии (после различной степени сжатия в течение 24 ч при 70 ^{o}C) оценивают по эластическому восстановлению (ГОСТ 11722-66).

Эбониты испытывают аналогично пластмассам по ГОСТ 211-41, 255-41, 258-41, 272-41.

Литература: 1. Резинковский, М.М. Механические испытания каучука и резины, 2 изд. / М.М. Резиновский, А.И. Лукомская. - М.: Химия, 1968. - 500 с. *2*. Лукомская, А.И. Механические испытания каучука и резины / А.И. Лукомская. - М.: высш. шк., 1968. - 140 с. *3*. Скотт, Дж. Р. Физические испытания каучука и резины; пер. с англ. / Дж.Р. Скотт. - М.: Химия, 1968. - 316 с. *4*. Мозгалев, В. В. Оценка качества резинотехнических изделий по их реакции на температурно-механическое воздействие / В.В. Мозгалев. – Минск, 2008. - 22 с.

КАЛОРИМЕТРИЯ – это метод измерения теплоемкости веществ или тепловых эффектов физических и химических процессов, протекающих при нагревании. Калориметрия – совокупность методов измерения тепловых эффектов, сопровождающих различные физические, химические и биологические процессы. Методами калориметрии определяют теплоемкость, теплоту фазовых переходов, тепловые эффекты химических реакций и т.п. Данные калориметрических исследований позволяют определить скорости этих процессов.

Опыты проводят в калориметрах, представляющих собой хорошо изолированный сосуд, снабженный чувствительным датчиком температуры, калиброванным электронагревателем и, при необходимости, мешалкой и охлаждающим блоком для исследований при низких температурах. Для определения теплоты сгорания мономеров или полимеров применяют также усовершенствованные бомбовые калориметры. Высокая точность измерения теплоты сгорания (до 0,02 %) позволяет фиксировать тепловые эффекты, обусловленные кристал-

личностью, различием стереохимической структуры полимеров, их разветвленностью.

Основная задача калориметрии при изучении полимеров – определение теплоты полимеризации. Измеренные в калориметре теплоты полимеризации находятся в хорошем соответствии с теоретически рассчитанными из теплоты сгорания, хотя последние менее достоверные, поскольку получаются как разность двух больших величин.

Калориметрия широко применяется для исследования кинетики образования полимеров. Наиболее целесообразно использовать калориметрию при изучении полимеризации в массе мономеров, в высоковязких системах, в твердой фазе, а также в гетерофазных системах. Калориметрия позволяет исследовать кинетику сверхбыстрых реакций, а следовательно, ее методы могут найти применение по отношению к ионной полимеризации, где скорости инициирования и роста цепи часто очень велики, а также при определении элементарных констант радикальной полимеризации термометрией нестационарной стадии.

Калориметрический метод применяют при определении тепловых эффектов процессов взаимодействия полимеров с растворителями (теплоты растворения). Измерение тепловых эффектов, сопровождающих изотермическую кристаллизацию расплавов полимеров, дает возможность изучения кинетики кристаллизации. Результаты определения тепловых эффектов при механической деформации используют для оценки структурных превращений в полимерах.

Литература: 1. Скуратов, С.М. Термохимия, Ч. 1-2 / С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев. - М.,1964. - 66 с. *2*. Кальве, Э. Микрокалориметрия; пер. с фран. / Э. Кальве, А. Плат. -М.: ИЛ, 1963. - 478 с. *3*. Новейшие методы исследования полимеров, пер. с англ. / под ред. Б. Ки. – М.: Мир,1966. – 572 с. *4*. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с. Дубовик А. С. Калориметрическое исследование термотропных конформационных и фазовых переходов в растворах и гелях полимеров : дис ... канд. хим. наук : 02.00.06 Москва, 2006. - 136 с. РГБ ОД, 615.

КАЛОРИМЕТРИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ (ДСК) позволяет определять не общее количество тепла, как в обычных изотермическом и адиабатическом методах, а тепловую мощность. Причем измерение проводят при непрерывном нагревании системы с постоянной скоростью и определяют зависимость величины *dH/dt* от температуры. Дифференциальная сканирующая калори-

метрия позволяет определить степень вулканизации двумя способами. В первом способе анализируемый образец нагревают до температуры вулканизации, а затем изучают кинетику протекающих химических реакций. Во втором способе образец сначала охлаждают до достаточно низких температур, а затем нагревают до комнатной температуры и регистрируют температуру стеклования, отражающую степень вулканизации и влияние технологических параметров.

Дифференциальная сканирующая калориметрия представляет собой метод, в котором регистрируется энергия, необходимая для установления нулевой разности температур между исследуемым образцом и стандартом во времени или в зависимости от температуры при нагревании или охлаждении их в идентичных температурных условиях с определенной скоростью. Дифференциальная сканирующая калориметрия широко применяется при изучении фазовых диаграмм систем полимер – растворитель, а также является наиболее распространенным методом определения степени кристалличности полимера. Долю кристаллической фракции можно оценить по отношению теплоты плавления, измеренной при плавлении кристаллической фазы, к «теоретическому» значению этого параметра, определенного для идеального кристалла. Размеры жидкокристаллических структур (несколько сотен ангстрем) требуют использования электронной микроскопии, а их природа (обычно периодическая) указывает на возможность применения малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

На практике плодотворно совместно используются некоторые другие методы: дифференциальная сканирующая калориметрия, дилатометрия, поляризационная микроскопия, инфракрасная спектроскопия и круговой дихроизм.

Литература: 1. Основы дифференциальной сканирующей калориметрии. Кафедра физики полимеров и кристаллов. М.: МГУ, 2010. - 17 с. *2*. ГОСТ Р 55134-2012. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы. – М.: Стандартинформ, 2014. *3*. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с. *4*. Берштейн, В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров /В.А. Берштейн, Е. В. Михайлович. - Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1990. - 255 с.

КАРБИДОПЛАСТИКИ – это полимерные конструкционные материалы, содержащие в качестве наполнителя волокна карбидов. В настоящее время исследуются свойства связующих с волокнами кар-

бида кремния SiC. Пока карбидопластики имеют несколько меньшую прочность, чем боропастики, но больший модуль Юнга. Это вызвано тем, что выпускаемые в настоящее время волокна SiC менее прочны при низких температурах, чем борные, но обладают большей жесткостью. Однако существенного выигрыша в удельной жесткости карбидопластики перед боропластиками не имеют, так как плотность у них несколько выше, чем у борных волокон. С совершенствованием технологии прочность волокон SiC, по-видимому, сравняется с прочностью волокон бора. Использовать волокна SiC в качестве наполнителя целесообразно для термостойких связующих. Преимущество карбидокремниевых волокон перед борными в их меньшей чувствительности к повышению температуры, большей высокотемпературной прочности и длительной прочности. Поэтому карбидопластики, вероятнее всего, найдут применение в качестве материалов для изделий высокотемпературного назначения.

Литература: 1.Тюкаев В. Н., в кн.: Пластики конструкционного назначения / под ред. Е. Б. Тростянской, М., 1974, С. 120 - 203. *2*. Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски / пер. с англ., М. Химия, 1980. – С. 50 – 87. *3*. Справочник по композиционным материалам / под ред. Дж. Любина; пер. с англ., кн. 1, М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.

КАРБОКСИЛЬНАЯ ГРУППА В ПОЛИМЕРАХ. Определение содержания карбоксильной группы в поимерах заключается в прямом титровании карбоксильных групп спиртовым раствором щелочи по реакции

Карбоксильную группу в полимерах определяют по ГОСТ Р ИСО 17190-10-2015.

Литература: 1. Торопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белогородская, В.М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972. - 416 с. *2*. Гараев, И.Х. Лабораторный анализ компонентов СТРТ / И.Х.Гараев, А.В.Косточко, Т.И. Мухаметшин. – Казань: КНИТУ, 2015. - 72 с. *3*. Нефтегазовая энциклопеди / под ред. Ю.В. Вадецкого в 3-х томах. Том 2 (К-П) DJVU. М.: Московское отд. Нефть и газ МАИ, ОАО ВНИИОЭНГ, 2003. 4. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

КАТАЛИЗ – это явление изменения скорости химических реакций, происходящего под действием веществ, которые участвуют в превращении, но не входят в состав продуктов и возвращаются в конце реакции химически неизменными. Катализ позволяет изменять направление процесса, делает возможным протекание некоторых реакций, получение которых невозможно обычным путем.

Химические реакции, протекающие при участии катализаторов, называют каталитическими. Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора. Поэтому активность твердого катализатора зависит и от свойств его поверхности (размера, химического состава, строения и состояния).

Литература: 1. Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2. – С. 335 - 337. *2.* Имянитов, Н. С. Системы из нескольких катализаторов в металлокомплексном катализе // Координационная химия / Н.С.Имянитов. – 1984. – Т. 10. – № 11 – С. 1443–1454. *3.* Temkin, O.N., Braylovskiy *S. M.* / The mechanism of catalysis in homogeneous polyfunctional catalytic systems // Fundamental Research in Homogeneous Catalysis. — Ed. by A.E. Shilov. — New York etc: Gordon and Breach Science Publishers, 1986. — Vol. Two. — P. 621- 633. *4.* Аюпова, Н. Р. Окислительное обессеривание легкого углеводородного сырья на гетерогенных катализаторах в жидкой фазе: дис…канд. хим. наук / Н.Р. Аюпова; Казань: ВНИУС, 200. - 125 с. *5.* Самуилов, Я.Д. Катализ в процессах (со)полимеризации и (со)поликонденсции: монография / Я.Д. Самуилов, А.Я. Самуилов; Казань: КНИТУ, 2014. - 336 с.

КАТАЛИЗАТОРЫ. Катализатор — это вещество, ускоряющее реакцию, но не входящее в состав продуктов реакции. Количество катализатора, в отличие от других реагентов, после реакции не изменяется. Обеспечивая более быстрый путь для реакции, катализатор реагирует с исходным веществом, получившееся промежуточное соединение подвергается превращениям и в конце расщепляется на продукт и катализатор. Затем катализатор снова реагирует с исходным веществом, и этот каталитический цикл многократно (до миллиона раз) повторяется.

Катализаторы подразделяются на гомогенные и гетерогенные. Гомогенный катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами, гетерогенный – образует самостоятельную фазу, отделённую границей раздела от фазы, в которой находятся реагирующие вещества. Типичными гомогенными катализаторами являются кислоты и основания. В качестве гетерогенных катализаторов применяются металлы, их оксиды и сульфиды. Реакции одного и того же типа могут

протекать как с гомогенными, так и с гетерогенными катализаторами. Так, наряду с растворами кислот применяются имеющие кислотные свойства твёрдые Al_2O_3, TiO_2, ThO_2, алюмосиликаты, цеолиты. Гетерогенные катализаторы с основными свойствами: CaO, BaO, MgO. Гетерогенные катализаторы имеют, как правило, сильно развитую поверхность, для чего их распределяют на инертном носителе (силикагель, оксид алюминия, активированный уголь и др.).

Условно катализаторы можно разбить на две группы.

К первой группе относятся вещества, которые в условиях реакции дают значительно больше активных частиц, ведущих цепной процесс. Наглядные примеры - щелочной и кислотный гидролиз сложных эфиров.

Ко второй группе относятся катализаторы, увеличивающие концентрацию промежуточного соединения. Эти катализаторы образуют комплекс с обеими исходными насыщенными молекулами, и электронная изомеризация протекает через промежуточное образование химических связей с катализатором.

Для каждого типа реакций эффективны только определённые катализаторы.

Кроме уже упомянутых кислотно-основных, существуют катализаторы окисления-восстановления. А для них характерно присутствие переходного металла или его соединения (Co^{+3}, V_2O_5+MoO_3). В этом случае катализ осуществляется путём изменения степени окисления переходного металла. Много реакций осуществлено с помощью катализаторов, которые действуют через координацию реагентов у атома или иона переходного металла (Ti, Rh, Ni). Такой катализ называется координационным. Если катализатор обладает хиральными свойствами, то из оптически неактивного субстрата получается оптически активный продукт.

Катализатор также может увеличивать скорость одной из стадий каталитического цикла, осуществляемого другим катализатором. Здесь имеет место «катализ катализа», или катализ второго уровня.

В биохимических реакциях роль катализаторов играют ферменты. Катализаторы следует отличать от инициаторов. Например, перекиси распадаются на свободные радикалы, которые могут инициировать радикальные цепные реакции. Инициаторы расходуются в процессе реакции, поэтому их нельзя считать катализаторами.

Механизм действия катализаторов обычно объясняют образованием промежуточных соединений с одним из реагирующих веществ.

Так, если медленно протекающую реакцию А + В = АВ вести в присутствии катализатора К, то последний вступает в химическое взаимодействие с одним из исходных веществ, образуя непрочное промежуточное соединение: А + К = АК. Реакция протекает быстро, так как энергия активации этого процесса мала. Затем промежуточное соединение АК взаимодействует с другим исходным веществом, при этом катализатор высвобождается: АК + В = АВ + К. Энергия активации этого процесса также мала, а потому реакция протекает с достаточной скоростью. Если теперь оба процесса, протекающие одновременно, суммировать, то получим окончательное уравнение быстро протекающей реакции: А + В = АВ. Некоторые вещества снижают или полностью уничтожают активность твердого катализатора. Такие вещества называются каталитическими ядами. В качестве примера можно привести соединения мышьяка, ртути, свинца, цианистые соединения, к которым особенно чувствительны платиновые катализаторы. Имеются и такие вещества, которые усиливают действие катализаторов данной реакции, хотя сами катализаторами не являются. Эти вещества называются промоторами (промотирование платиновых катализаторов добавками железа, алюминия и др.).

Катализаторы, используемые в промышленности, должны обладать постоянной высокой каталитической активностью, селективностью, механической прочностью, термостойкостью, устойчивостью к действию каталитических ядов, большой длительностью работы, легкой регенерируемостью, определенными гидродинамическими характеристиками, незначительной стоимостью. Эти требования относятся в первую очередь к катализаторам для гетерогического катализа.

Единой теории подбора катализаторов не существует. Многие катализаторы, широко применяемые в промышленности, подобраны эмпирическим путем. Однако развитие представлений о механизме катализа позволяет сформулировать некоторые принципы подбора катализаторов, пригодных для отдельных типов реакций. Основой этих корреляций, как правило, является положение элементов, входящих в катализаторы, в периодической системе. Селективность может также изменяться благодаря изменению электронных свойств и окружения активных центров катализатора (так называемый эффект лиганда). Кроме того, в реакциях сложных органических молекул большое значение имеет преимуществ: образование продукта, близкого по своей форме и размерам к таковым микропор катализатора. В псевдоожиженном и в движущемся слоях применяют зерна катализаторов сфе-

рической формы с гладкой поверхнастью. Термостойкость катализаторов особенно важна для первых по ходу реагента слоев катализаторов в экзотермических реакциях, когда выделение тепла может вызвать рекристаллизацию и дезактивацию катализаторов. Для предотвращения рекристаллизации катализаторы наносят на термостойкие носители. В процессах с большим тепловым эффектом применяют теплопроводные носители для устранения местных перегревов. В состав катализаторов включают также добавки, предотвращающие рекристаллизацию вследствие разъединения кристалликов катализаторов. Такова роль Al_2O_3 в составе железного катализатора синтеза NH_3. Устойчивость катализатора к действию каталитических ядов определяется спецификой взаимодействие последних с катализатором.

Катализаторы оценивают по определенным критериям, к наиболее важным принадлежат: активность, специфичность, стойкость к старению и отравлениям.

Активность определяют по отношению скоростей каталитической и некаталитической реакций. Катализатор тем активнее, чем больше он снижает величину энергии активации реакции.

Специфичность (выборочность) заключается в способности катализатора увеличивать скорость только одной реакции.

На активность катализаторов значительно влияют примеси. Одни из них могут усиливать действие катализаторов, другие – замедлять. Вещества, которые сами не имеют каталитических свойств, но усиливают действие катализаторов, называют промоторами, или активаторами.

Известно также негативное действие некоторых химических веществ на активность катализаторов - так называемых каталитических ядов. Эти соединения частично, или полностью снижают активность катализаторов.

Литература : 1. Химическая энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия, 1990. — Т. 2. — С. 335, 337. *2.* Имянитов, Н. С. Системы из нескольких катализаторов в металлокомплексном катализе // Координационная химия / Н.С.Имянитов. - 1984. — Т. 10. — № 11 — С. 1443—1454. *3.* Temkin, O.N., Braylovskiy *S. M.* / The mechanism of catalysis in homogeneous polyfunctional catalytic systems. // Fundamental Research in Homogeneous Catalysis. — Ed. by A.E. Shilov. — New York etc: Gordon and Breach Science Publishers, 1986. — Vol. Two. — P.621- 633. *4.* Аюпова, Н. Р. Окислительное обессеривание легкого углеводородного сырья на гетерогенных катализаторах в жидкой фазе: дис…канд. хим. наук / Н.Р. Аюпова. - Казань: ВНИУС, 2001. - 125 с. 5. Самуилов, Я.Д. Катализ в

процессах (со)полимеризации и (со)поликонденсации:монография / Я.Д. Самуилов, А.Я. Самуилов.- Казань: КНИТУ, 2014. - 336 с.

КАУЧУКИ – это натуральные или синтетические эластомеры, характеризующиеся эластичностью, водонепроницаемостью и электроизоляционными свойствами, из которых путём вулканизации получают резины и эбониты.

Каучук природный. Высокомолекулярный углеводород $(C_5H_8)_n$, *цис*-полимер изопрена, содержится в млечном соке (латексе) гевеи, кок-сагыза (многолетнего травянистого растения рода одуванчик) и других каучуконосных растений. Растворим в углеводородах и их производных (бензине, бензоле, хлороформе, сероуглероде и т.д.). В воде, спирте, ацетоне натуральный каучук практически не набухает и не растворяется. Уже при комнатной температуре натуральный каучук присоединяет кислород, происходит окислительная деструкция (старение каучука), при этом уменьшается его прочность и эластичность. При температуре выше 200 °С натуральный каучук разлагается с образованием низкомолекулярных углеводородов. При взаимодействии натурального каучука с серой, хлористой серой, органическими пероксидами происходит соединение (вулканизация) через атомы серы длинных макромолекулярных связей с образованием сетчатых структур. Это придает каучуку высокую эластичность в широком интервале температур. Натуральный каучук перерабатывают в резину. В сыром виде применяют не более 1 % добываемого натурального каучука (резиновый клей). Более 60 % натурального каучука используют для изготовления автомобильных шин. В промышленных масштабах натуральный каучук производится в Индонезии, Малайзии, Вьетнаме и Таиланде.

Каучуки синтетические. Первым синтетическим каучуком, имевшим промышленное значение, был полибутадиеновый (дивиниловый) каучук, производившийся синтезом по методу С. В. Лебедева (получение из этилового спирта бутадиена с последующей анионной полимеризацией жидкого бутадиена в присутствии натрия). Синтез каучуков стал значительно дешевле с изобретением катализаторов Циглера — Натта.

Каучуки изопреновые синтетические — карбоцепные каучуки, получаемые полимеризацией изопрена в присутствиикатализаторов — металлического лития, перекисных соединений. В отличие от других синтетических каучуков изопреновые каучуки, подобно натуральному

каучуку, обладают высокой клейкостью и незначительно уступают ему вэластичности.

Каучуки с гетероатомами в качестве заместителей или имеющие их в своём составе часто характеризуются высокой стойкостью к действию растворителей, топлив и масел, устойчивостью к действию солнечного света, но обладают худшими механическими свойствами. Наиболее массовым в производстве и применении каучуками с гетерозаместителями являются хлоропреновые каучуки (неопрен) — полимеры 2-хлорбутадиена. В ограниченном масштабе производятся и используются тиоколы — полисульфидные каучуки, получаемые поликонденсацией дигалогеналканов (1,2-дихлорэтана, 1,2-дихлорпропана) и полисульфидов щелочных металлов.

Основные типы синтетических каучуков:

- изопреновый;
- бутадиеновый;
- бутадиен-метилстирольный;
- бутилкаучук (изобутилен-изопреновый сополимер);
- этилен-пропиленовый (этилен-пропиленовый сополимер);
- бутадиен-нитрильный (бутадиен-акрилонитрильный сополимер);
- хлоропреновый (поли-2-хлорбутадиен);
- силоксановый;
- фторкаучуки;
- тиоколы.

Применение промышленное. Наиболее массовое применение каучуков — это производство резин для автомобильных, авиационных и велосипедных шин. Из каучуков изготавливаются специальные резины огромного разнообразные уплотнители для целей тепло-, звуко-, воздухо- и гидроизоляции разъёмных элементов зданий, в санитарной и вентиляционной технике, в гидравлической, пневматической и вакуумной технике. Каучуки применяют для электроизоляции, производства медицинских приборов и др. В ракетной технике синтетические каучуки используются в качестве полимерной основы при изготовлении твёрдого ракетного топлива, в котором они играют роль горючего, а в качестве наполнителя используется порошок селитры (калийной или аммиачной) или перхлората аммония, который в топливе играет роль окислителя.

Литература: 1. Соболев, В. М. Промышленные синтетические каучуки /В.М. Соболев, И.В. Бородина. - М.: Химия, 1977. - 392 с. *2.* Синтетический каучук / под ред. И. В. Гармонова, 2 изд. Л.: Химия, 1983. - 300 с.

КЛАССИФИКАЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ. Существуют техническая (по областям применения) и химическая (по химическому строению) классификации синтетических красителей. *Первой* пользуются в практической работе – при применении и определении потребностей в данной группе синтетических красителей , при планировании и статистической отчетности, *второй* – при изучении химии и технологии красителей.

Техническая классификация – это учет свойства красителей, природы окрашиваемых материалов, способов крашения, характера связи красителя с субстратом. По растворимости красители синтетические делят на водорастворимые, нерастворимые в воде, нерастворимые в воде и органических растворителях и растворимые в органических средах. К последним относятся ацетонорастворимые красители, жирорастворимые красители, спирторастворимые красители. К водорастворимым относятся кислотные, основные, протравные, прямые синтетические красители. Кислотные красители - главным образом соли сульфокислот, реже - карбоновых, а также анионные комплексы некоторых красителей с металлами, преимущественно с Cr и Co. Основные красители – соли органических оснований. В водных растворах кислотные красители синтетические диссоциируют с образованием цветных анионов, основные – с образованием цветных катионов. Обладают сродством к субстратам амфотерного характера (шерсть, натуральные шелк и кожа, синтетические полиамиды). Основные красители синтетические, применяемые для крашения полиакрилонитрильного волокна (называют катионными красителями), обладают сродством к субстратам кислотного характера. Они окрашивают из водных растворов, вступая в солеобразование с имеющимися в молекулах указанных субстратов основными или кислотными группами соответственно. Удерживаются на субстрате главным образом с помощью ионных связей.

Классификация химическая. До недавнего времени строгой химической классификации красителей синтетических не существовало, так как в ее основе лежало несколько разных принципов: близость химического строения, сходство методов получения и применения, наличие определенных структурных группировок. В приведенной ниже

классификации использован принцип общности хромофорных систем, которые могут быть легко выделены из общей структуры соединения. Такой подход, не меняя по существу общепринятых химических классов красителей, позволяет логически расположить их в определенной последовательности.

У красителей полиметиновых хромофорная система состоит из цепи свободных или замещенных метиновых групп с электронодонорным и электроноакцепторным заместителями на концах, причем заместители и часть метиновых групп могут входить в состав ароматических или гетероциклических остатков, например краситель катионный розовый 2С.

Система хромофорная антроновых красителей построена из шести и более конденсированных ароматических колец с двумя сопряженными электроноакцепторными заместителями (карбонильные группы). Таковы дибензопиренхинон, антантрон, пирантрон, виолантрон, изодибензантрон, образующие отдельные группы полициклических кубовых красителей. Для хромофорных систем нитрокрасителей и нитрозокрасителей характерно наличие ароматического ядра с электронодонорным заместителем и соответственно нитрогруппой (как в дисперсном желтом прочном 2К) или нитрозогруппой.

Красители синтетические получают в результате проведения многостадийного химического синтеза из промежуточных продуктов, производимых, в свою очередь, из ароматических и гетероароматических соединений, вырабатываемых угле- и нефтехимической промышленностью. Часто из одного промежуточного продукта получают несколько красителей синтетических. Промежуточные продукты, кроме того, широко используют для производства лекарственных веществ, пестицидов, ростовых веществ и многих других продуктов. Как правило, производство промежуточных продуктов организовано на заводах, которые вырабатывают красители синтетические. Для промышленности красителей синтетических характерны: многоассортиментность (большое число марок красителей синтетических), малотоннажность отдельных производств, многостадийность получения большинства красителей (иногда 10 и более стадий). Это затрудняет механизацию и автоматизацию производства и, следовательно, улучшение экономических показателей. Основные пути прогресса в промышленности красителей синтетических: разработка для каждого вида крашения триад красителей синтетических (желтый - пурпурный - голубой), смешением которых по данным расчета цветности на ЭВМ

можно получить смесовые марки красителей синтетических любых цветов и оттенков; организация гибких производств, позволяющих с помощью небольшого числа аппаратов повышенной мощности производить широкий ассортимент продукции; изыскание возможностей использования одних и тех же промежуточных продуктов для синтеза возможно большего числа красителей синтетических и применения в качестве промежуточных продуктов соединений, производимых для синтеза лекарственных веществ, пестицидов, фотоматериалов и др.

Литература: 1. Чекалин, М.А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов, 2 изд. / М.А., Б.В. Пассет, Б.А. Иоффе. - Л.: Химия, 1980. - 472 с. *2.* Степанов, Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд. / Б.И. Степанов. - М.: Химия, 1984. - 588 с. *3.* Гордон, П. Органическая химия красителей; пер. с англ. / П. Гордон, П. Григори. - М.: Мир, 1987. - 344 с. *4.* Лисицын, В. Н. Химия и технология промежуточных продуктов / В.Н. Лисицын. - М.: Химия, 1987. - 368 с.

КЛАССИФИКАЦИЯ ЛАКОВ ПО СОСТАВУ. По своему составу лаки подразделяются следующим образом:

Лаки битумные получают из битумов специальных марок с добавлением различных смол, масел. При высыхании битумные лаки образуют чёрную плёнку, обладающую стойкостью к воде и некоторым химическим реагентам. Однако антикоррозионные свойства битумной плёнки в атмосферных условиях недостаточно высоки. Чаще всего битумные материалы применяют для временной защиты металла, так как они значительно дешевле других материалов.

Лаки алкидные – наиболее распространённые в быту из применяемых лаков. Представляют собой растворы в органических растворителях синтетических алкидных (пентафталевых или глифталевых) смол. Плёнки алкидных лаков твёрдые, прозрачные, слабоокрашенные; обладают хорошей адгезией к различным поверхностям, водостойки. Применяются как для внутренних, так и для наружных работ. (Хотя традиционно лаки редко используются при выполнении наружных работ.)

В обиходе алкидные лаки ошибочно называют масляными. Это, неверно, потому, что хотя при изготовлении алкидных смол и применяются растительные масла, по химическому составу и строению алкидные лаки отличаются от масляных, а по свойствам существенно превосходят их.

Лаки полиуретановые и алкидно-уретановые дают плёнки, обладающие исключительно высокой механической прочностью и изно-

состойкостью. Ими лакируют паркетные полы, мебель, музыкальные инструменты.

Лак полиакрилатный представляет собой раствор акрилового сополимера в смеси органических растворителей с добавками органических красителей. Предназначен для создания декоративного покрытия по металлу, стеклу и дереву различных пород. Лак придаёт древесине требуемый оттенок и подчёркивает её текстуру, защищает материалы от атмосферных воздействии. Выпускается различных цветов: бесцветный, жёлтый, оранжевый, красный, голубой, зелёный, коричневый.

Литература: 1. Гольдберг, М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий / М.М. Гольдберг . - М.: Машиностроение, 1972. - 309 с. *2*. Беляева, К.П. Лакокрасочные материалы для отделки изделий из дерева / К.П. Беляева, Т.В. Тодорова, Н.Г. Штанько. - М.: Химия, 1971. - 160 с. *3*. Josh Garskof A Good Shellacking (англ.) // The Old-House Journal[en]. — Active Interest Media[en], Jan-Feb 1995. — Vol. 23, no. 1. — P. 54-57.

КЛАССИФИКАЦИЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ – это учет способов синтеза полимеров. Существует несколько способов классификации синтеза полимеров.

Классификация полимеров *по составу основной цепи макромолекул* (наиболее распространенная):

1). *Соединения карбоцепные высокомолекулярные (ВМС)* – основные полимерные цепи построены только из углеродных атомов.

2). *ВМС гетероцепные* – основные полимерные цепи, помимо атомов углерода, содержат гетероатомы (кислород, азот, фосфор, серу и т.д.).

3) *ВМС элементоорганические* – основные цепи макромолекул содержат элементы, не входящие в состав природных органических соединений (Si, Al, Ti, B, Pb, Sb, Sn и др.).

Каждый класс подразделяется на отдельные группы в зависимости от строения цепи, наличия связей, количества и природы заместителей, боковых цепей. Гетероцепные соединения классифицируются, кроме того, с учетом природы и количества гетероатомов, а элементоорганические полимеры – в зависимости от сочетания углеводородных звеньев с атомами кремния, титана, алюминия и т.д.

Классификация полимеров *по структуре макромолекул.* Макромолекулы могут иметь линейную, разветвленную и пространственную трехмерную структуру.

ВМС Линейные состоят из макромолекул линейной структуры; такие макромолекулы представляют собой совокупность мономерных звеньев (-А-) , соединённых в длинные неразветвлённые цепи:

nA (…-А - А-…)m + (…- А - А -…)R + …., где (…- А - А -…) - макромолекулы полимера с различной молекулярной массой.

Полимеры разветвлённые характеризуются наличием в основных цепях макромолекул боковых ответвлений, более коротких, чем основная цепь, но также состоящих из повторяющихся мономерных звеньев.

Классификация полимеров *по поведению при нагревании*

Термопластичные – полимеры линейной или разветвлённой структуры, свойства которых обратимы при многократном нагревании и охлаждении.

Термореактивные - некоторые линейные и разветвлённые полимеры, макромолекулы которых при нагревании в результате происходящих между ними химических взаимодействий соединяются друг с другом; при этом образуются *пространственные сетчатые структуры* за счёт прочных химических связей. После прогрева термореактивные полимеры обычно становятся неплавкими и нерастворимыми – происходит процесс их необратимого отверждения.

Классификация *по горючести*. Эта классификация приближенная, так как воспламенение и горение материалов зависят не только от природы материала, но и от температуры источника зажигания, условий воспламенения, формы изделия или конструкций и т.д. Согласно этой классификации полимерные материалы делят на горючие, трудногорючие и негорючие. Из сгораемых материалов выделяют трудновоспламеняемые, а из них и трудносгораемые – самозатухающие.

Классификация *по способу получения* (происхождения):

- природные (белки, нуклеиновые кислоты, природные смолы) (животного и растительного происхождения);

- синтетические (полиэтилен, полипропилен и т. д.);

- искусственные (химическая модификация природных полимеров – эфиры целлюлозы).

Полимеры органические и неорганические:

- неорганические: кварц, силикаты, алмаз, графит, корунд, карбид бора и т.д.

- органические: каучуки, целлюлоза, крахмал, органическое стекло и т. д.

Литература: 1. Розенберг, Б.А. Межцепной обмен в полимерах / Б.А. Розенберг, В.И. Иржак, Н.С. Ениколопян. - М.: Химия, 1975. - 240 с. *2*. Ван Кревелен, Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Д.В. Ван Кревелен. - М.: Химия, 1978. - 414 с. *3*. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *4*. Писаренко, А.П. Курс органической химии / А.П. Писаренко, З.Я. Хавин. - М.: Высш. шк., 1975. - 510 с. *5*. Нечаев, А.П. Органическая химия / А.П. Нечаев. - М., Высш. шк., 1976. - 288 с. *6*. Артеменко, А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. - М., Высш. шк., 2000. - 536 с. *7*. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин . - М.: Высш. шк., 1999. - 768 с. *8*. Ким, А.М. Органическая химия / А.М. Ким. - Новосибирск, Сиб. ун-кое изд-во, 2002. - 972 с. *9*. Лабораторное получение связующих смесевых твердых такетных топлив / И.Х. Гараев [и др.].- Казань: КНИТУ, 2015. - 112 с.

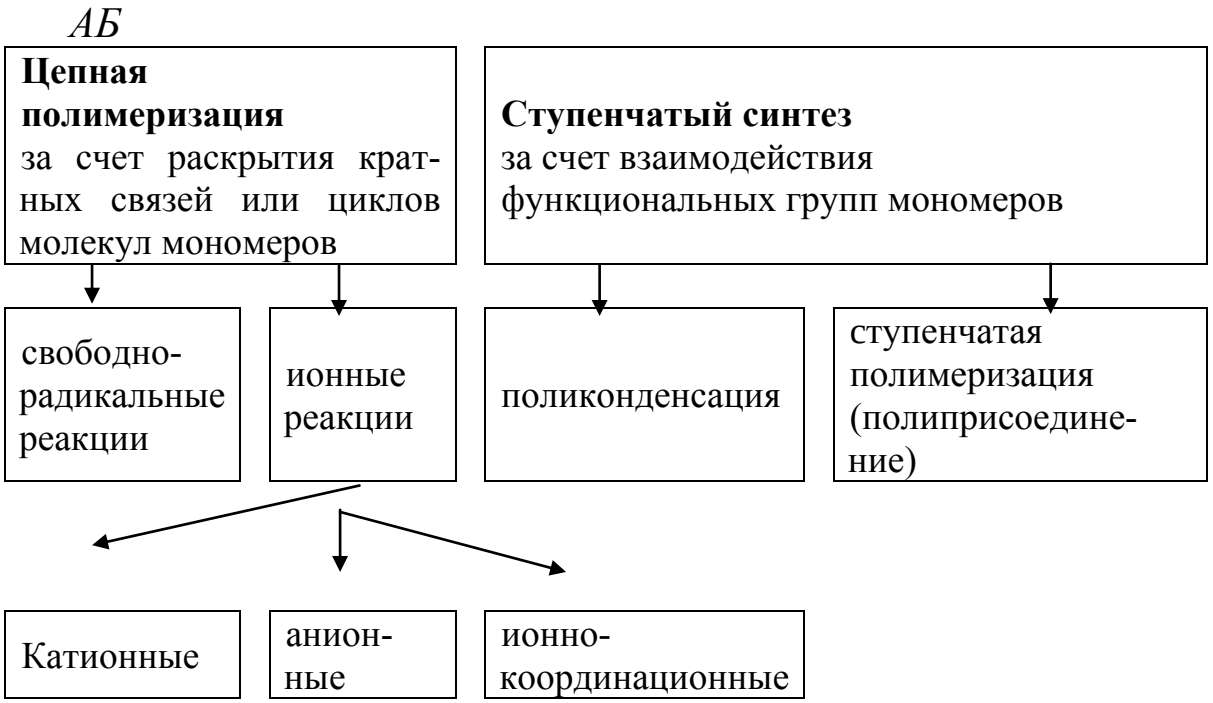
КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ПО СПОСОБАМ СИНТЕЗА. Согласно данной классификации полимеры делятся на две большие группы, каждая из которых характеризуется присущими только ей закономерностями (рисунок).

Процессы группы А представляют собой реакции соединения друг с другом большого числа мономерных молекул в линейные, разветвленные цепи или сетчатые структуры. Элементарный состав исходных мономеров и образовавшихся полимеров одинаков, т.е. в результате реакций цепной полимеризации не происходит выделения каких-либо побочных низкомолекулярных продуктов.

Процессы группы Б представляют собой реакции соединения друг с другом большого числа мономерных или олигомерных молекул путем взаимодействия их функциональных групп с образованием линейных, разветвленных или сетчатых структур. Каждый акт взаимодействия этих функциональных групп сопровождается выделением низкомолекулярного продукта (поликонденсация), или в них происходит перестройка атомов и групп атомов в одну устойчивую молекулярную структуру без выделения такого продукта реакции (ступенчатая полимеризация).

Поликонденсацией обычно называют процесс образования полимеров из би- или полифункциональных соединений, сопровождающихся выделением побочного низкомолекулярного вещества (воды, спирта, галогеноводорода и др.). Типичный пример поликонденсации – синтез сложных полиэфиров из гликоля и дикарбоновой кислоты:

$$n\ HOROH + n\ HOOCR'COOH \rightarrow [-OROOCR'CO-]_n + 2nH_2O$$



Классификации процесса синтеза полимеров

Процесс называется *гомополиконденсацией,* если в нем участвует минимально возможное для данного случая число типов мономеров.

Если в поликонденсации, помимо мономеров, необходимых для данной реакции, принимает участие по крайней мере еще один мономер, процесс называется *сополимерконденсацией.*

При поликонденсации макромолекулы образуются в результате молекулярных реакций функциональных групп мономеров без участия возбужденных частиц типа свободных радикалов или ионов. Промежуточный продукт – смесь олигомеров различной молекулярной массы – может быть выделен на любой стадии реакции. В настоящее время термины ступенчатой полимеризации и поликонденсации не разделяют.

Поликонденсация с участием только бифункциональных молекул, в результате которой происходит образование линейных макромолекул, называется *линейной поликонденсацией.*

Если в поликонденсации участвуют молекулы с тремя или большим числом функциональных групп и при этом образуются трехмерные структуры, соответствующий процесс называется *трехмерной поликонденсацией.*

Поликонденсацию осуществляют как в гомогенных жидких системах, так и в гетерогенных.

В самом общем виде схему поликонденсации можно представить в следующем виде:

$$M_i + M_j \rightarrow M_{i+j}\,, \quad (1)$$

где M_i, M_j и M_{i+j} – соответственно *i, j* и *(i+j)*-меры, причем *i* и *j* могут быть любым числом, в том числе и единицей. Из этой схемы следует, что при поликонденсации реагирующие группы разных молекул мономеров вначале взаимодействуют друг с другом, и получаются *димеры,* которые при взаимодействии с мономером или димером образуют соответственно *тримеры* или *тетрамеры* и т.д. Так, по мере протекания процесса, образуются все более длинные цепи. В отличие от этого, при полимеризации к активному концу *i*-мера присоединяются только молекулы мономера, т.е. процесс протекает по схеме

$$M_i + M \rightarrow M_{i+1}. \quad (2)$$

Многие из реакций, идущих по схеме (1), сопровождаются выделением низкомолекулярных продуктов. Более правильным следует считать определение поликонденсации, основанное не на внешних проявлениях процесса, а на специфике роста цепи. Такое определение сформулировано следующим образом: поликонденсация – это процесс синтеза полимеров из би- или полифункциональных соединений. При этом рост макромолекулы происходит путем химического взаимодействия молекул мономеров друг с другом и с *n*-мерами, накапливающимися в ходе реакции, а также путем взаимодействия молекул *n*-меров между собой.

В соответствии с термодинамическими характеристиками реакции различают обратимую (равновесную) и необратимую (неравновесную) поликонденсации.

Константы поликонденсационного равновесия К для поликонденсации, протекающей без выделения и с выделением побочных продуктов, можно выразить соотношением:

$$K = \frac{[X]}{[A]\cdot[B]}; \quad K = \frac{[X]\cdot[Z]}{[A]\cdot[B]},$$

где [A] и [B] – равновесные – концентрации функциональных групп, не вступивших в реакцию; [X] – равновесная концентрация образовавшихся в результате поликонденсации связей; [Z] – концентрации побочных продуктов в реакционной системе.

Поликонденсацию называют равновесной, если степень завершенности реакции и средняя длина макромолекул лимитируются в условиях процесса равновесными концентрациями реагентов и продуктов реакции. Обычно это характерно для процессов с $K \approx 10\text{-}20^2$. При $K \geq 10^3$ степень завершенности поликонденсации и средняя молекулярная масса полимера лимитируются обычно не термодинамическими, а кинетическими факторами. Такую поликонденсацию называют неравновесной. Следует иметь в виду, что в данном случае смысл, вкладываемый в указанные термины, отличается от принятого в классической химической термодинамике, и величина К характеризует обратимость процесса. Поэтому равновесную поликонденсацию удобнее называть обратимой, а неравновесную – необратимой.

В наиболее распространенном случае поликонденсации, когда реагируют мономеры, содержащие одинаковые функциональные группы, не способные взаимодействовать между собой, молекулярная масса полимеров существенно зависит от мольного соотношения взятых мономеров. При избытке одного из мономеров поликонденсация протекает до тех пор, пока другой мономер полностью не вступит в реакцию. В этом случае образовавшиеся макромолекулы будут иметь на концах цепи одинаковые функциональные группы, соответствующие мономеру, взятому в избытке, что приводит к остановке процесса поликонденсации.

Для получения высокомолекулярных продуктов необходимо соблюдение эквимолекулярных соотношений исходных мономеров и удаление низкомолекулярных побочных продуктов из сферы реакции.

Мономерами при поликонденсации могут быть любые соединения, содержащие в молекулах не менее двух функциональных групп. Мономеры, содержащие одинаковые функциональные группы, не способные в условиях данной реакции взаимодействовать между собой, – это, например, диамины, дикарбоновые кислоты и их производные. Мономеры, содержащие различные функциональные группы, способные взаимодействовать друг с другом, – это, например, оксикислоты, аминокислоты. Мономеры, содержащие одинаковые и способные в

условиях реакции взаимодействовать друг с другом функциональные группы, – это, например, гликоли.

Поликонденсация проводится в расплаве (см. Поликонденсация в расплаве) и в раствое (см. Поликонденсация в растворе).

Литература: 1. Кузнецова, О.Н. Общая химическая технология полимеров: учебное пособие / О.Н. Кузнецова, С.Ю. Софьина. – Казань: КГТУ, 2010. – 137 с.

КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ – это учет технологических процессов получения полимеров. По фазовому состоянию различают гомогенные и гетерогенные процессы. В гомогенных системах в отличие от гетерогенных обычно скорость реакции выше, механизм проще и, если реакция протекает в растворе, управление процессом легче. Скорость процесса определяется скоростью диффузии реагентов в зону реакции. Скорость диффузии является функцией от концентрации мономеров. Кроме того, на скорость диффузии влияют температура процесса, природа органического растворителя, набухание и проницаемость полимера. По значениям параметров процесса различают низко- и высокотемпературные реакции. Процессы поликонденсации могут быть обратимыми и необратимыми. Существует два предельных гидродинамических режима осуществления процессов: идеальное смешение; идеальное вытеснение. В промышленных реакторах реализуются промежуточные гидродинамические режимы. Однако при сравнении режимов работы реакторов и разработке математических моделей процесса на начальном этапе важными являются допущения о режиме идеального смешения (РИС) или вытеснения (РИВ).

Для РИС характерна сильная турбулизация реакционной среды, при которой концентрация реагентов одинакова во всем объеме аппарата от ввода исходных мономеров до места вывода полимерных продуктов. В РИВ исходная смесь не перемешивается с продуктами реакции, а проходит ламинарным потоком по всей длине или высоте аппарата. Происходит плавное изменение концентрации мономера и полимера в направлении потока.

По температурному режиму различают процессы: изотермические; адиабатические. Для адиабатических процессов (возможны в РИВ) температура изменяется прямо или обратно пропорционально степени превращения мономера в зависимости от теплового эффекта

реакции, поскольку процесс осуществляется без теплообмена с окружающей средой.

В политермических реакторах теплота частично отводится или подводится в зону реакции. Температурный режим в этом случае выражается сложной зависимостью от длины или высоты реактора. Рассмотрим процесс получения полиэтилена высокого давления в трубчатом реакторе и реакторе с мешалкой. С определенной долей допущения можно отнести первый процесс к РИВ, а второй - к РИС. Сравним работу этих реакторов. Процесс в РИС является более производительным, чем в РИВ. Однако производительность последнего можно увеличить, увеличивая длину реактора, а также осуществляя многозонную подачу свежих порций этилена. В частности, протяженность трубчатого реактора может достигать 1 км. В целом наиболее корректным будет сравнение производительности реакторов при равных объемах реакционной зоны или сравнение объемов реакторов при заданной степени конверсии мономера. Температура процесса в РИС ≈ 250 °С, а в трубчатке плавно повышается от 165-180 °С в первой зоне до 180-220 °С во второй и 220-290 °С в третьей зоне. Различие в условиях синтеза отражается на свойствах полимера. Молекулярно-массовое распределение полиэтилена в РИВ шире, чем в РИС. Кроме того, полимер, полученный в РИВ, содержит некоторое количество боковых разветвлений, что приводит к различию в свойствах полиэтилена, полученного этими двумя способами. В частности, известно, что полиэтилен с небольшим содержанием короткоцепных разветвлений обладает наряду с некоторой эластичностью высокими прочностными свойствами.

Большинство же реакторов работает в промежуточном режиме между РИС и РИВ, что хорошо описывается диффузионной моделью. По организации производственного процесса получения полимеров можно различить непрерывные и периодические процессы. Известно, что более производительными являются непрерывные процессы. Однако, если существует необходимость непрерывного дозирования твердых веществ или гетерогенная система склонна к расслоению, то преимущества непрерывного способа получения полимеров весьма сомнительны. Очень часто в производстве полимеров не могут быть использованы промышленные дозирующие устройства, т.к. вещества и соответственно процессы являются пожаро- и взрывоопасными. В этом случае твердые вещества готовят в виде растворов или суспензий в двух - трех аппаратах периодического действия, которые попере-

менно подключают к непрерывной схеме. Возможны также случаи, когда фильтр или адсорбер время от времени должны быть отключены от общего потока для регенерации (десорбция, промывка, очистка от осадка и т.д.), тогда также включают два - три аппарата, которые подключают попеременно.

Немаловажными являются производительность процесса и, следовательно, то количество реакционной смеси, которое будет перемещаться по трубопроводам. Сравним два случая движения потоков объемом 5-10 $м^3$/ч и 10-100 л/ч (или 0,01-0,1 $м^3$/ч). В первом случае процесс будет устойчивым, возможные колебания производительности не окажут существенного влияния, тепло- и массообмен будут стабильны, теплопотери малы и т.д. Во втором случае процесс неустойчив, т.к. незначительные колебания потока будут сказываться на всех вышеперечисленных факторах, увеличивается нестабильность из-за перепада температур, значит, процесс может быть осуществлен только внутри помещения. Непрерывность или периодичность процесса зависят также от производства катализаторов, инициаторов, ускорителей и т.д., без которых не будет функционировать основное производство.

Литература: Общая химическая технология полимеров: учебное пособие / О.Н. Кузнецова, С.Ю. Софьина. – Казань: КГТУ, 2010. – 137 с.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКТОРОВ ПО ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКЕ. В зависимости от гидродинамической обстановки можно разделить все реакторы на реакторы смешения и вытеснения.

Реакторы смешения – это емкостные аппараты с перемешиванием механической мешалкой или циркуляционным насосом.

Реакторы вытеснения – трубчатые аппараты, имеющие вид удлиненного канала. В трубчатых реакторах перемешивание имеет локальный характер и вызывается неравномерностью распределения скорости потока.

В теории химических реакторов обычно сначала рассматривают два идеальных аппарата – реактор идеального или полного смешения и реактор идеального или полного вытеснения.

Для модели идеального смешения принимается ряд допущений. Допускается, что в результате интенсивного перемешивания устанавливаются абсолютно одинаковые условия в любой точке реактора: концентрации реагентов и продуктов, степени превращения реагентов, температура, скорость химической реакции и т.д.

Реактор идеального вытеснения представляет собой длинный канал, через который реакционная смесь движется в поршневом режиме. Идеальное вытеснение возможно при выполнении следующих допущений:

1) движущий поток имеет плоский профиль линейных скоростей;

2) отсутствует обусловленное любыми причинами перемешивание в направлении оси потока.

Реальные реакторы в большей или меньшей степени приближаются к модели идеального вытеснения или идеального смещения. Внесение определенных поправок на неидеальность позволяет использовать модели идеальных аппаратов в качестве исходных для описания реальных реакторов.

Литература: 1. Огоджанов, Г.А. Автоматизация производственных процессов в химической промышленности / Г.А. Огоджанов, В.А. Голубятников, В.В. Шувалов. - М.: Химия.- 1991. – 420 с. *2.* Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондаренко, М.Г. Беренгартен. – 2-е изд. исп. доп. – М.: Высш. шк.- 1990. – 520 с. *3.* Галиакберов З.К. Основы расчета химических реакторов / З.К. Галиакберов. – Казань. - КХТИ, 1976. – 194 с. *4.* Ерриот, П. Регулирование производственных процессов; пер. с англ. / П. Эрриот. М.: Энергия, 1967. – 480 с. *5.* Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Книга 1.М.: Логос, 2002. - 912 с.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКТОРОВ ПО КОНСТРУКТИВНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ. Химические реакторы отличаются друг от друга и по ряду конструктивных характеристик, оказывающих влияние на их расчет и изготовление. По этому принципу классификации можно выделить следующие типы реакторов:

- емкостные реакторы (автоклавы; реакторы-камеры; вертикальные и горизонтальные цилиндрические конверторы и т.п.);
- колонные реакторы (реакторы-колонны насадочного и тарельчатого типа);
- каталитические реакторы с неподвижным, движущимся и псевдоожиженным слоем катализатора;
- полочные реакторы;
- реакторы типа теплообменника;
- реакторы типа реакционной печи (шахтные, полочные, камерные, вращающиеся печи и т.п.).

Литература: 1. Огоджанов, Г.А. Автоматизация производственных процессов в химической промышленности / Г.А. Огоджанов, В.А. Голубятников,

В.В. Шувалов. - М.: Химия.- 1991. – 420 с. *2.* Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондаренко, М.Г. Беренгартен. – 2-е изд. исп. доп. – М.: Высш. шк.- 1990. – 520 с. *3.* Галиакберов З.К. Основы расчета химических реакторов / З.К. Галиакберов. – Казань. - КХТИ, 1976. – 194 с. *4.* Ерриот, П. Регулирование производственных процессов; пер. с англ. / П. Эрриот. М.: Энергия, 1967. – 480 с. *5.* Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Книга 1.М.: Логос, 2002. - 912 с.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКТОРОВ ПО РЕЖИМАМ РАБОТЫ. Химические реакторы подразделяются согласно следующим режимам ведения процесса:

1) режим движения реакционной среды (гидродинамическая обстановка в реакторе);

2) условия теплообмена в реакторе;

3) фазовый состав реакционной смеси;

4) способ организации процесса;

5) характер изменения параметров процесса во времени;

6) конструктивные характеристики.

Литература: 1. Огоджанов, Г.А. Автоматизация производственных процессов в химической промышленности / Г.А. Огоджанов, В.А. Голубятников, В.В. Шувалов. - М.: Химия.- 1991. – 420 с. *2.* Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондаренко, М.Г. Беренгартен. – 2-е изд. исп. доп. – М.: Высш. шк.- 1990. – 520 с. *3.* Галиакберов З.К. Основы расчета химических реакторов / З.К. Галиакберов. – Казань. - КХТИ, 1976. – 194 с. *4.* Ерриот, П. Регулирование производственных процессов; пер. с англ. / П. Эрриот. М.: Энергия, 1967. – 480 с. *5.* Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Книга 1.М.: Логос, 2002. - 912 с.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКТОРОВ ПО СПОСОБУ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОЦЕССА. По способу организации процесса (способу подвода реагентов и отвода продуктов) реакторы подразделяют на периодические, непрерывнодействующие и полунепрерывные (полупериодические).

В реакторе периодического действия все отдельные стадии протекают последовательно, в разное время. Все реагенты вводят в аппарат до начала реакции, а смесь продуктов отводят после окончания процесса. Продолжительность реакции можно измерить непосредственно, так как время реакции и время пребывания реагентов в реакционном объеме одинаковы. Параметры технологического процесса в периодически действующем реакторе изменяются во времени. Между отдельными реакционными циклами в периодическом реакторе необ-

ходимо осуществлять вспомогательные операции - загрузку реагентов и выгрузку продуктов. Поскольку во время этих вспомогательных операций не может быть получено дополнительное количество продукта, их наличие обусловливает снижение производительности периодического реактора.

В реакторе непрерывного действия (проточном) все отдельные стадии процесса химического превращения вещества и подача реагирующих веществ (химическая реакция, вывод готового продукта) осуществляются одновременно, и, следовательно, непроизводительные затраты времени на операции загрузки и выгрузки отсутствуют. Поэтому на современных крупнотоннажных химических производствах, где требуется высокая производительность реакционного оборудования, большинство химических реакций осуществляют в непрерывнодействующих реакторах.

Время пребывания отдельных частиц потока в непрерывнодействующем реакторе в общем случае случайная величина. Поскольку от времени, в течение которого происходит реакция, зависит глубина химического превращения, то она будет разной для частиц с разным временем пребывания в реакторе. Средняя глубина превращения определяется видом функции распределения времени пребывания отдельных частиц. Это зависит, в свою очередь, от характера перемешивания, структуры потоков в аппарате и для каждого гидродинамического типа реактора является индивидуальным.

Реактор полунепрерывного (полупериодического) действия характеризуется тем, что один из реагентов поступает в него непрерывно, а другой - периодически. Возможны варианты, когда реагенты поступают в реактор периодически, а продукты реакции выводятся непрерывно, или наоборот.

Литература: 1. Огоджанов, Г.А. Автоматизация производственных процессов в химической промышленности / Г.А. Огоджанов, В.А. Голубятников, В.В. Шувалов. - М.: Химия.- 1991. – 420 с. *2.* Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондаренко, М.Г. Беренгартен. – 2-е изд. исп. доп. – М.: Высш. шк.- 1990. – 520 с. *3.* Галиакберов З.К. Основы расчета химических реакторов / З.К. Галиакберов. – Казань. - КХТИ, 1976. – 194 с. *4.* Ерриот, П. Регулирование производственных процессов; пер. с англ. / П. Эрриот. М.: Энергия, 1967. – 480 с. *5.* Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Книга 1.М.: Логос, 2002. - 912 с.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКТОРОВ ПО УСЛОВИЯМ ТЕПЛООБМЕНА. Протекающие в реакторах химические реакции сопро-

вождаются тепловыми эффектами (это тепловые эффекты химических реакций и сопровождающих их физических явлений, таких, например, как процессы растворения, кристаллизации, испарения и т.п.). Вследствие выделения или поглощения теплоты изменяется температура и возникает разность температур между реактором и окружающей средой, а в определенных случаях и температурный градиент внутри реактора. Разность температур DT является движущей силой теплообмена.

Реакторы изотермические. Для сохранения постоянной температуры процесса в реакторах этого типа необходимо подводить или отводить тепло в соответствии с тепловым эффектом реакции. Однако изотермические реакторы сравнительно редко используются в крупномасштабных производствах: высокая стоимость оборудования или теплообмена делает процесс неэкономичным. Поэтому промышленные реакторы чаще проектируются адиабатическими или политропическими.

При отсутствии теплообмена с окружающей средой химический реактор является *адиабатическим*. В нем вся теплота, выделяющаяся или поглощающаяся в результате химических процессов, расходуется на «внутренний» теплообмен и на нагрев или охлаждение реакционной смеси.

Реакторы политропические. В этих аппаратах предусмотрен подвод или отвод тепла.

В реакторах с промежуточным тепловым режимом тепловой эффект химической реакции частично компенсируется за счет теплообмена с окружающей средой, а частично вызывает изменение температуры реакционной смеси.

Особо следует выделить автотермические реакторы, в которых поддержание необходимой температуры процесса осуществляется только за счет теплоты химического процесса без использования внешних источников энергии. Обычно стремятся к тому, чтобы химические реакторы, особенно применяемые в крупнотоннажных производствах, были автотермическими.

Литература: 1. Огоджанов, Г.А. Автоматизация производственных процессов в химической промышленности / Г.А. Огоджанов, В.А. Голубятников, В.В. Шувалов. - М.: Химия.- 1991. – 420 с. *2.* Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондаренко, М.Г. Беренгартен. – 2-е изд. исп. доп. – М.: Высш. шк.- 1990. – 520 с. *3.* Галиакберов З.К. Основы расчета химических реакторов / З.К. Галиакберов. – Казань. - КХТИ, 1976. – 194 с. *4.* Ерриот, П. Регулирование производственных процессов; пер. с англ. / П. Эрриот. М.:

Энергия, 1967. – 480 с. 5. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Книга 1.М.: Логос, 2002. - 912 с.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКТОРОВ ПО ФАЗОВОМУ СОСТАВУ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ. Реакторы для проведения гомогенных процессов подразделяют на аппараты для газофазных и жидкофазных реакций. Аппараты для проведения гетерогенных процессов, в свою очередь, подразделяют на газожидкостные реакторы, реакторы для процессов в системах газ - твердое вещество, жидкость - твердое вещество и др. Особо следует выделить реакторы для проведения гетерогенно-каталитических процессов.

Литература: 1. Огоджанов, Г.А. Автоматизация производственных процессов в химической промышленности / Г.А. Огоджанов, В.А. Голубятников, В.В. Шувалов. - М.: Химия.- 1991. – 420 с. *2.* Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондаренко, М.Г. Беренгартен. – 2-е изд. исп. доп. – М.: Высш. шк.- 1990. – 520 с. *3.* Галиакберов З.К. Основы расчета химических реакторов / З.К. Галиакберов. – Казань. - КХТИ, 1976. – 194 с. *4.* Ерриот, П. Регулирование производственных процессов; пер. с англ. / П. Эрриот. М.: Энергия, 1967. – 480 с. 5. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Книга 1.М.: Логос, 2002. - 912 с.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКТОРОВ ПО ХАРАКТЕРУ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ВО ВРЕМЕНИ. В зависимости от характера изменения параметров процесса во времени одни и те же реакторы могут работать в стационарном и нестационарном режимах.

Рассмотрим некоторую произвольную точку, находящуюся внутри химического реактора. Режим работы реактора называют стационарным, если протекание химической реакции в произвольно выбранной точке характеризуется одинаковыми значениями концентраций реагентов или продуктов, температуры, скорости и других параметров процесса в любой момент времени. В стационарном режиме параметры потока на выходе из реактора не зависят от времени. Обычно это постоянство выходных параметров обеспечивается постоянством во времени параметров на входе в реактор.

Если в произвольно выбранной точке происходят изменения параметров химического процесса во времени по тому или иному закону, режим работы реактора называют нестационарным. Нестационарный режим является более общим. Стационарный режим воз-

можен для непрерывнодействующих проточных реакторов. Но даже эти реакторы работают в нестационарном режиме в моменты их пуска и остановки. Нестационарными являются все периодические процессы.

Процессы, происходящие в стационарных проточных реакторах (описываются более простыми уравнениями), - легче автоматизировать.

Нестационарность процесса в реакторе, естественно, вносит определенные усложнения и в описание реактора, и в управление его работой, однако во многих случаях нестационарные режимы технологических процессов, протекающих в химических реакторах, легче приблизить к оптимальным.

Литература: 1. Огоджанов, Г.А. Автоматизация производственных процессов в химической промышленности / Г.А. Огоджанов, В.А. Голубятников, В.В. Шувалов. - М.: Химия.- 1991. – 420 с. *2.* Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондаренко, М.Г. Беренгартен. – 2-е изд. исп. доп. – М.: Высш. шк.- 1990. – 520 с. *3.* Галиакберов З.К. Основы расчета химических реакторов / З.К. Галиакберов. – Казань. - КХТИ, 1976. – 194 с. *4.* Ерриот, П. Регулирование производственных процессов; пер. с англ. / П. Эрриот. М.: Энергия, 1967. – 480 с. *5.* Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Книга 1.М.: Логос, 2002. - 912 с.

КЛЕИ ПОЛИМЕРНЫЕ – это вещества, предназначенное для соединения разнородных материалов. В отличие от сварки или пайки большинство клеев и соединяемых материалов не нужно предварительно нагревать, клей соединяет две или несколько деталей за счет своей большой адгезионной способности

Полимерные клеи делятся на следующие виды:

Смеси водорастворимые клеящие, в основе которых находится либо вода или водные дисперсии. Такие клеи растворяются водой, к примеру:

ПВА – в основании поливинилацетатной дисперсии;

Бустилат, в состав которого входит латекс, загуститель, мел, КМЦ, вода и другие компоненты.

В настоящее время по области использования существуют несколько разновидностей полимерных клеев:

- для внутренних работ. Такой клей полимерный применяется при декорировании интерьеров, в частности, укладке паркета, монтаже плитки, гипсокартонных панелей. Обязательным условием при ис-

пользовании данной основы выступает отсутствие стабильно высокого уровня влажности и воздействия на поверхности агрессивных химических веществ;

- для наружной облицовки. Используется при обустройстве фасадов зданий. Подходит для укладки мозаики, керамических материалов, фиксации изоляционных плит. Такой клей полимерный отличается устойчивостью к атмосферным воздействиям, повышенным и пониженным температурам;

- универсальный – подходит для применения при выполнении любых как внутренних, так и наружных работ. Основным преимуществом выступает оптимальный баланс между стоимостью и качеством соединения поверхностей;

- монтажный клей используется для наращивания сколов, склеивания увесистых материалов, фиксации габаритных элементов фасадов зданий. Находит широкое применение не только в промышленности, но и в быту. Главным достоинством монтажных полимерных основ является повышенная устойчивость к внешним воздействия: высокой влажности химическим веществам, вибрации, ударным нагрузкам, давлению на поверхность;

- «жидкие гвозди» - такой клей полимерный выглядит идеальным материалом для соединения гипсокартонных плит, металлических поверхностей, стекла, керамики и пластика. Благодаря наличию в составе синтетического каучука, вещество чрезвычайно быстро затвердевает. Продукция подобного рода приобрела свое название, так как для надежного скрепления поверхностей достаточно точечного нанесения вещества;

- «холодная сварка» – клей для полимерной глины, стекла, пластика, дерева и металла. Применяется в случаях, когда необходимо незаметно соединить отбитые части изделий.

К полимерным клеям предъявляются очень высокие требования, кроме высокой механической прочности соединения, клей может быть эластичным, негорючим, электро- или теплопроводным. Для придания полимерным клеям определенных свойств в их состав вводятся различные добавки, например оксид сурьмы для того, чтобы клей был негорюч, или нитрид бора для того, чтобы повысить теплопроводность клея. Добавки в полимерных клеях должны строго соответствовать рецептуре, в противном случае клей может потерять свою адгезионность.

Литература: 1. Темкина, Р.С. Технология синтетических смол и клеев / Р.С. Темкина. - М.: Лесная промышленность, 1965. – 212 с. *2.* Клеи и клеевые соединения. Материалы конференции.- М.: Моск. дом науч.-техн. пропаганды, 1967. - 132 с.

КЛЕТКИ ЭФФЕКТ, эффект Франка-Рабиновича, первичная рекомбинация – это уменьшение выхода свободнорадикальных продуктов мономолекулярного распада различных веществ в жидкой фазе по сравнению с их выходом в газовой фазе. В газовой фазе пространственное разделение продуктов распада происходит практически мгновенно; в жидкости же образовавшаяся при распаде радикальная пара сосуществует некоторое время в микропространстве, ограниченном молекулами субстрата (так называемой клетке Франка-Рабиновича), вследствие чего вероятность взаимодействия продуктов распада между собой велика.

Эффект клетки проявляется при получении полимеров. При радикальной полимеризации в растворе эффект клетки играет существенную роль на стадии инициирования цепи.

Квантовый выход реакций, протекающих в растворах или в газах при очень малых давлениях, очень часто оказывается меньше единицы. При реакциях в растворах это происходит вследствие дезактивации возбужденных молекул, появившихся в результате поглощения света молекулами растворителя или в результате рекомбинации возникших при фотодиссоциации атомов и молекул, причем рекомбинация облегчается молекулами растворителя, играющими роль третьих частиц. Такое уничтожение реакционноспособных частиц получило название эффекта ячейки (клетки) Франка — Рабиновича.

Разделение радикальной пары происходит в результате диффузии или при взаимодействии одного из радикалов пары с молекулами субстрата, образующими стенку клетки. По мере возрастания вязкости субстрата скорость диффузии уменьшается и возрастает вероятность химического взаимодействия радикала с молекулами, образующими стенки клетки, вследствие увеличения времени контакта. Одновременно несколько возрастает доля радикалов, рекомбинирующихся в клетке. В случае образования продуктов, неидентичных исходной молекуле, константа скорости распада остается неизменной, но уменьшается коэффициент использования образующихся радикалов (эффективность инициирования).

Литература: 1. Багдасарян, Х.С. Теория радикальной полимеризации, 2 изд / Х.С. Багдасарян. - М.: Наука, 1966. – 300 с. *2.* Сокуева, Н. А. Изучение цитостатических свойств и других биологических эффектов некоторых синтетических полиаминов в модельных системах: автореф. дис…канд. биол. наук / Н.А. Сокуева. - М.: 2012. - 25 с.

КОМПОЗИТЫ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ. Углерод-углеродные материалы – это композиционные углеграфитовые материалы на основе углеродной матрицы и углеродных волокон. В качестве матрицы используют пироуглерод, коксовые остатки термореактивных смол, каменноугольного или нефтяного пека, в качестве волокон-наполнителей – высокопрочные углеродные волокна - нити (непрерывные и рубленые), жгуты, ткани, пространственные конструкции из волокна. Углерод-углеродные материалы по сравнению с графитом характеризуются низкой плотностью (вследствие пористости материала), высокими удельной прочностью и жесткостью, сохраняющимися неограниченно долго в инертных и восстановительных средах при температурах до 3000 ^{0}C (при более высоких температурах свойства зависят от скорости сублимации углерода с поверхности материала), а также пластическим характером разрушений.

Изделия из однонаправленно, перекрестно и хаотически армированных углерод-углеродных материалов получают карбонизацией соответствующих углепластиков при температуре около 1000 ^{0}C или уплотнением пористой углеродной матрицы с помощью повторяющихся процессов пропитки волокон термореактивными смолами с последующей карбонизацией. Изделия из пространственно армированных материалов получают формированием углеродной матрицы в объеме предварительно изготовленного волокнистого каркаса путем карбонизации термопластичных пеков под давлением или осаждением на каркас углерода, образующегося при пиролизе газообразных углеводородов. Во всех случаях избегают деформирования исходного каркаса, который до сформирования углеродной матрицы не обладает конструкционной жесткостью. С учетом конкретных условий эксплуатации изделия на практике проводят сочетание различных технологических приемов с высокотемпературной обработкой в инертной среде или вакууме, что позволяет изменять структуру материала и регулировать объем пор. Предельная температура обработки всегда выше температуры эксплуатации получаемых изделий. Во избежание остаточных внутренних напряжений при конструирова-

нии и изготовлении деталей изделий используют термостойкую оснастку из графита, конструирование деталей и схем их армирования обычно проводят по высокотемпературной технологии.

Физико-механические и теплофизические свойства углерод-углеродных материалов существенно зависят от температуры обработки и вида армирования. Для однонаправленно армированных углерод-углеродных материалов с общей пористостью ~12 % предельные значения $\sigma_{раст}$, $\sigma_{изг}$, $\sigma_{сдв}$, и $\sigma_{сж}$ могут достигать соответственно 600, 1200, 25 и 800 МПа. Коэффициент температуропроводности колеблется от $5{,}5 \cdot 10^{-3}$ (в плоскости армирования) до $3 \cdot 10^{-3}$ м^2/с (в перпендикулярном направлении). Электропроводность, удельная теплоемкость такие же, как и у исходных углеродных материалов. В окислительных средах углерод-углеродные материалы разрушаются с выделением оксидов углерода (на воздухе - при температуре больше 400 ^{0}С, в водяном паре - при температуре больше 630 ^{0}С); электрохимическое окисление может идти и при комнатной температуре, причем скорость окисления зависит от плотности тока и приложенной разности потенциалов.

Углерод-углеродные материалы - конструкционные материалы для высокотемпературных узлов ракетной и авиационной техники, электротермического оборудования.

Литература: 1. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения / под ред. Е.Б. Тростянской, М.: Химия, 1980. - 240 с. *2*. Костиков В.И., Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1989, т. 34, в. 5, С. 492-501. *3*. Композиционные материалы, справочник / под ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского. - М.: Машиностроение, 1990. - 512 с.

КОНФИГУРАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ. Пространственное распределение атомов в макромолекуле, определяемое длинами соответствующих связей и значениями валентных углов, называется конфигурацией макромолекул. Конфигурация не может быть изменена без хотя бы одной перестановки связей или углов, то есть без химической реакции.

Способность к изменению размеров и формы в весьма широких пределах – важнейшее физическое свойство макромолекул, во многом предопределяющее все особенности механического и термодинамического поведения полимеров. Эта способность обусловлена тем, что макромолекулу можно рассматривать как миниатюрное физическое тело, состоящее из ансамбля простых элементов (повторяющихся

звеньев), сохраняющих определенную «индивидуальность», т.е. способность к взаимодействию с растворителем или другими звеньями этой же макромолекулы, далеко отстоящими от активных центров, если считать вдоль вытянутой цепи. Такой ансамбль связанных элементов при достаточно больших степенях полимеризации подчиняется статистическим законам термодинамики малых систем. Термодинамическое поведение макромолекулы в растворе в некоторых определяющих чертах существенно разнится от поведения раствора в целом.

Литература: 1. Волькенштейн, М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей / М.В. Волькенштейн. - М.-Л.: Наука, 1959. - 467 с. *2.* Цветков, В.Н. Структура макромолекул в растворах / В.Н. Цветков, В.Е. Эскин, С.Я. Френкель. - М.: Наука, 1964. -718 с. *3*. Бирштейн, Т.М. Конформация макромолекул / Т.М. Бирштейн, О.Б. Птицын. - М.: Наука, 1964.- 391 с.

КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ. Конформацией макромолекулы называют пространственное расположение атомов в молекуле, которое может меняться под действием теплового движения атомов без разрушения химических связей между этими атомами или группами атомов. Различают следующие виды конформаций:

- *конформация заторможенная* (или трансоидная конформация) – заместители одного атома на проекции размещены между заместителями другого атома, т.е. заместители расположены наиболее далеко друг от друга в пространстве; такие конформации обладают наименьшей энергией;

- *конформация заслоненная* (или цисоидная конформация) – конформация, в которой заместители как бы налагаются друг на друга или находятся друг относительно друга в наиболее близком положении; такие конформации обладают наиболее высокой энергией;

- *конформация скошенная* (или конформация «гош») для структуры, содержащей группы $R_3C–C(Y) = X$ (с идентичными или различными группами R), - структура, в которой угол вращения таков, что X антиперипланарный одной из групп R и в проекции Ньюмана двойная связь C=X делят пополам один из углов R–C–R. В этой структуре связь C–Y заслоняет одну из связей C–R. В заслоненной конформации X синперипланарный одной из групп R.

Макромолекула построена из повторяющихся структурных единиц, что означает наличие химически идентичных функциональных групп в каждой повторяющейся мономерной единице.

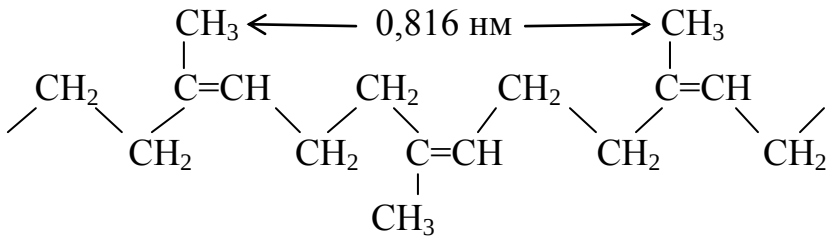
Глобулярная конформация полимерной цепи представляет собой плотную конформацию, при которой объемная доля полимера сравнима с единицей (если доля полимера близка к единице, глобула называется плотной; если же объемная доля полимера хоть и сравнима, но заметно меньше единицы, то говорят, что глобула рыхлая). Глобулярное состояние реализуется, когда взаимодействие звеньев полимера друг с другом и с окружающей средой (например, с раствором) приводит к взаимному притяжению звеньев.

Обязательным условием кристаллизации полимера является упорядоченность конформации по крайней мере части макромолекул. В отличие от конфигурации конформация представляет собой переменную характеристику, и для приобретения упорядоченной конформации, помимо определенных равновесных (термодинамических) условий, требуется время структурной релаксации (зависящее от молекулярной массы и гибкости макромолекул). Поэтому кинетика кристаллизации очень сильно зависит от целого комплекса условий, таких как степень переохлаждения, скорость охлаждения или изменения состава растворителя, наличие внешних механических или электрических полей и т.п. И молекулярная масса (или степень полимеризации), и конфигурация, и гибкость макромолекул предопределяют все остальные физические характеристики изолированных макромолекул, такие как размеры, форма, способность к спонтанному или вынужденному изменению формы и др. Часто перечисленные характеристики объединяются под названием «макромолекулярные характеристики».

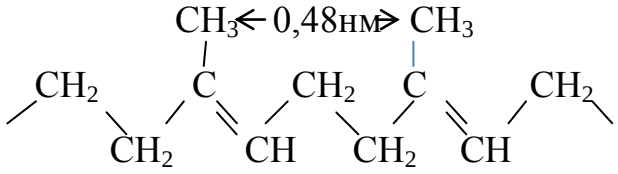
Изомеры характеризуются расположением заместителей относительно двойной связи:

а с б	а с б
а с б	б с а
цис-	*транс*-

В полимерах *цис*- или *транс*-расположение атомов характерно для каждого повторяющегося звена, содержащего двойную связь. Это накладывает отпечаток на всю структуру макромолекулы:



натуральный каучук (*цис*-)



гуттаперча (*транс*-)

Представленная схема показывает, что с точки зрения конфигурации две соседние мономерные группы не всегда идентичны. Ориентированные в одном и том же направлении метильные группы -CH_3 в *цис*-полиизопрене встречаются не в каждой мономерной группе атомов, а лишь через 0,816 нм, а в гуттаперче - через каждые 0,48 нм. Различие в конфигурации определяет и различие в свойствах: гуттаперча - пластмасса с кристаллической структурой, плавящаяся при 50-70 ^{o}C, а натуральный каучук – эластомер, сохраняющий эластичность при низких температурах.

Литература: 1. Волькенштейн, М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей / М.В. Волькенштейн. - М.-Л.: Наука, 1959. - 467 с. *2.* Бирштейн, Т.М. Конфигурация макромолекул / Т.М. Бирштейн, О.Б. Птицын. - М.: Наука, 1964. - 391 с.

КРАСИТЕЛИ – это органические соединения, используемые для крашения различных (преимущественно волокнистых) материалов и изделий. Представляют собой главным образом окрашенные соединения, некоторые бесцветные соединения, например отбеливатели оптические, а также соединения, из которых красители образуются после нанесения на окрашиваемый материал, например азогены, фталоцианогены, кубогены, исходные вещества для окислительного крашения. Цвет красителя обусловлен наличием в его молекуле хромофорной системы – достаточно развитой открытой или замкнутой системы сопряженных кратных связей и связанных с ней электронодонорных и (или) электроноакцепторных заместителей.

В молекулах красителей могут содержаться заместители, придающие им различные свойства, например способность растворяться в водных (SO_3H, COOH, аммониевые или другие ониевые группы) или неводных (додецил, *трет*-бутил или другой алкил) средах; образовывать внутрикомплексные соединения с металлами (например, группы OH и COOH в *орто*-положении друг к другу); химически связываться с окрашиваемым материалом (остаток моно- или дихлортриазина, группа $SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ и др.).

Красители синтетические должны образовывать окраски, устойчивые к различным физико-химическим воздействиям в процессах последующей переработки окрашенных материалов и при их эксплуатации, например к обработке горячей водой (заварка) и насыщенным паром (декатировка), к действию активного хлора, высоких температур (в расплавах полимеров), света, морской воды, к погодным условиям, стирке, глажению, поту, трению в сухом и мокром состояниях. Эти свойства оцениваются по пятибалльной шкале, только прочность к свету – по восьмибалльной.

Набор требований, предъявляемых к красителю, определяется назначением и способом производства окрашенного материала. Помимо устойчивости к различным воздействиям, красители синтетические характеризуются также по ровноте окрасок, чистоте их оттенка.

Литература: 1. Чекалин, М.А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов, 2 изд. / М.А., Б.В. Пассет, Б.А. Иоффе. - Л.: Химия, 1980. - 472 с. *2.* Степанов, Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд. / Б.И. Степанов. - М.: Химия, 1984. - 588 с. *3.* Гордон, П. Органическая химия красителей; пер. с англ. / П. Гордон, П. Григори. - М.: Мир, 1987. - 344 с. *4.* Лисицын, В. Н. Химия и технология промежуточных продуктов / В.Н. Лисицын. - М.: Химия, 1987. - 368 с.

КРАСКИ – это общее наименование группы цветных красящих веществ, предназначенных для непосредственного использования в той или иной сфере быта. Чаще всего под словом «краски» подразумевают суспензии пигментов (см. *Пигменты красок*) или их смеси с наполнителями (см. *Наполнители красок*) в связующем (см. Связующие красок) – льняном масле, ПВА-эмульсии, латексах или других полимерных пленкообразующих веществах (см. *Растворители красок*).

Литература: 1. Беляева, К.П. Лакокрасочные материалы для отделки изделий из дерева / П. Беляева, Т.В. Тодорова, Н.Г. Штанько. - М.: Химия, 1971. - 160 с. *2.* Шампетье, Г. Химия лаков, красок и пигментов; пер. с фрац., Т. 2 / Г. Шампетье, Г. Рабатэ. - М.: Госхимиздат, 1962. - 578 с.

КРАСКИ ПОРОШКОВЫЕ. Порошковая краска представляет собой дисперсную многокомпонентную систему, которая состоит из твёрдых частиц в виде порошка и воздуха. Порошок представляет собой нерастворимое в воде вещество без характерного цвета и запаха. В подобный мелкий порошок добавляют разные примеси, которые помогают получить необходимый оттенок.

В состав порошковой композиции входят отвердители, пленкообразующие смолы, наполнители, пигменты и целевые добавки. Зернистость порошка составляет приблизительно 10-100 мкм, а главное достоинство использования такой краски состоит в отсутствии необходимости использовать растворители.

Существует две большие категории порошковых красок в зависимости от пленкообразования: термопластичные и термореактивные.

Краски термопластические. Краски первой группы, изготовленные на основе термопластичных пленкообразователей, способны формировать покрытие на детали без химических превращений, благодаря сплавлению частиц и процедуре охлаждения расплавов. Пленки, которые получаются из них, часто являются растворимыми. К этой группе относят порошковые краски на основе поливинилбутираля, полиамида, поливинилхлорида и полиэтилена. Порошковые краски, в составе которых присутствует *поливинилбутираль*, используются как защитно-декоративные, бензостойкие, электроизоляционные и абразивостойкие для окраски изделий внутри помещения. Подобные покрытия способны выдержать воздействие солевой и водной среды при комнатной температуре.

Краски *поливинилхлоридные* образуют покрытия, устойчивые к действиям моющих средств, а также атмосферостойкие. Эти краски применяются для окрашивания внешних объектов и объектов внутри помещений.

Очень большое распространение получили *полиамидные* порошковые составы. Покрытие, что ими образовано, имеет привлекательный внешний вид, большую прочность и твердость, устойчиво к воздействию растворителей и истиранию.

Порошковая краска на основе *полиолефинов* (полипропилена, полиэтилена) предназначена преимущественно для защиты поверхности, потому что отличается хорошими физико-механическими, электроизоляционными и антикоррозионными свойствами. Большой недостаток подобного покрытия состоит в склонности к растрескива-

нию. Кроме того, они обладают не слишком высокой атмосферостойкостью.

Краски термореактивные. Вторая группа порошковых красок – термореактивные вещества, изготовленные на основе термореактивных пленкообразователей. Подобные покрытия формируются благодаря сплавлению частиц и будущих химических реакций. Они не являются плавкими и растворимыми. К этой группе причисляют порошковые краски, что производятся на основе полиэфирной и эпоксидной смолы, полиуретана и акрилатов. Вещества этой категории отлично подходят для окраски изделий в области машиностроения.

Краски эпоксидные механически прочные, имеют высокую стойкость к растворителям и отличную адгезию, однако желтеют при перегреве. Под воздействием ультрафиолета верхний слой способен разрушаться и становиться мелоподобным.

В составе эпоксидно-полиэфирных красок присутствуют полиэфирные и эпоксидные пленкообразователи, реагирующие при отверждении друг с другом. Эти краски отличаются меньшей склонностью к пожелтению и могут выдерживать более высокие температуры.

Полиэфирная порошковая краска хорошо подходит для окраски объектов, что расположены вне помещения, так как её верхние слои на открытом воздухе не разрушаются.

Полиуретановые краски покрытиям придают особый устойчивый блеск. Их применяют для защиты изделий, что подвергаются абразивному износу и трению. Кроме того, они способны придавать поверхности декоративный эффект, напоминающий текстуру жатого шелка. Полиуретановое покрытие обладает высокой атмосферостойкостью, стойкостью к растворителям, жидкому топливу, воде и минеральным маслам.

Акрилатная порошковая краска используется при покраске предметов, подвергающихся внешнему воздействию. Эти вещества являются устойчивыми к щелочам и имеют высокую термостойкость. Покрытие долгое время сохраняет цвет и глянец.

Литература: 1. Яковлев, А.Д. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе / А.Д. Яковлев, В.Ф. Здор, В.И. Каплан. - Л.: Химия, 1971. - 254 с. *2.* Негматов, С.С. Технология получения полимерных покрытий / С.С. Негматов. - М.: Изд-во стандартов, 1988. - 38 с. *3.* Белый, В.А. Полимерные покрытия / В.А. Белый, В.А. Довгило, О.Р. Юркевич. - Минск. Беларуская навука, 2012. - 416 с.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ – это процесс перехода полимера из жидкого расплава в упорядоченное состояние. Кристаллизация, так же как и плавление, является фазовым переходом первого рода, и для нее характерны те же особенности (диффузионность, релаксационный характер и т.д.).

Линейные размеры растущих кристаллических образований увеличиваются во времени, и обычно полагают, что

$$r = G \cdot t ,$$

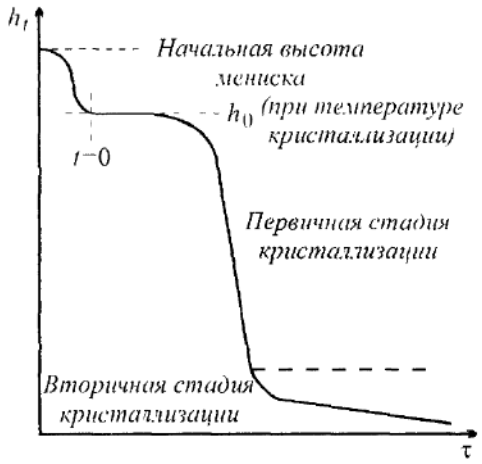
где r – соответствующий линейный размер (например, радиус для сферической частицы), G – скорость роста кристаллов.

Показатель Авраами дает качественную информацию о природе процессов зародышеобразования и роста, в то время как z, будучи известной функцией скоростей зародышеобразования и роста, в принципе может служить для количественной проверки процесса кристаллизации, если удается определить скорости роста кристаллов G и зародышеобразования N с помощью микроскопических исследований (рисунок).

Существует два других параметра, характеризующие валовую скорость кристаллизации, но они также могут быть получены из основного уравнения Авраами. Первый параметр – период индукции, время, когда изменение объема системы практически невозможно обнаружить. При заданной «средней» скорости кристаллизации этот период тем длиннее, чем выше значение n. Для n = 1 период индукции отсутствует и процесс имеет конечную скорость в нулевой момент времени, что можно легко показать, дифференцируя уравнение Авраами и подставляя t = 0. Период индукции кончается в тот момент, когда отличие W_t/W_0 от единицы становится экспериментально определимым. И если этой величине приписать некоторое фиксированное значение (например, 0,99), то становится ясно, что период индукции может служить мерой скорости кристаллизации при условии, что n остается постоянным.

Процесс образования кристаллов состоит из трех стадий: зародышеобразования и роста, которые являются лимитирующими в процессе кристаллизации, и прекращение роста.

Зародышеобразование. При быстром охлаждении расплава полимера до некоторой температуры ниже температуры плавления возникновение зародышей кристаллизации происходит в точках, беспорядочно распределенных по всему объему образца.



Типичная дилатометрическая кривая (зависимость высоты мениска (h_t) от времени τ). Образец охлажден от температуры T_1 (при которой проводилось плавление) до температуры T_2 (температура кристаллизации)

Зародыши могут появиться либо мгновенно в начальный момент кристаллизации, как только достигнута заданная температура, либо возникновение зародышей может происходить на протяжении всего процесса кристаллизации в жидкой фазе. Принято рассматривать два типа зародышей: гомогенные и гетерогенные.

Зародышеобразование гомогенное. Образование гомогенных зародышей заключается в самопроизвольной агрегации полимерных цепей при температурах ниже температуры плавления, причем эта агрегация обратима до тех пор, пока не будет достигнут некоторый критической размер агрегатов. По достижении этого критического размера агрегация становится необходимой, и начинается рост кристалла.

Зародышеобразование гетерогенное. Образование гетерогенных зародышей происходит благодаря присутствию случайных примесей, хаотически распределенных по объему или находящихся на поверхности. При гетерогенном зародышеобразовании определение числа центров роста становится эффективным, как только будет достигнута температура кристаллизации, и число зародышей во времени не изменяется. Процесс зародышеобразования может протекать либо мгновенно, либо быть спорадическим в зависимости от соотношения двух величин: времени, требующегося для достижения предельного значения концентрации зародышей, и времени, необходимого для завершения процесса кристаллизации.

Влияние концентрации зародышей на конечные размеры кристаллов. При гетерогенном зародышеобразовании средний конечный

объем кристалла φ равен объему полимера после кристаллизации V_∞, деленному на число зародышей:

$$\varphi = \frac{V}{N' V_0} \approx \frac{1}{N'},$$

где N' - число зародышей в единице объема; V_0 – объем расплава.

При гомогенном зародышеобразовании описание процесса более сложно, так как зародыши образуются в течение всего процесса кристаллизации.

Рост кристаллов. Согласно имеющимся представлениям, молекула кристаллизуюшегося вещества, диффундируя через переохлажденный расплав, раствор или пар (в зависимости от условий фазового перехода), попадает на растущую кристаллическую грань. Затем молекула должна переместиться вдоль грани в положение, которому соответствует минимальная свободная энергия, т.е. в не полностью заполненную область растущей грани. Этот процесс протекает относительно быстро до тех пор, пока *образование монослоя не будет завершено.*

Литература: 1. Манделькерн, Л. Кристаллизация полимеров / Л. Манделькерн. - М.-Л.: Химия, 1966. - 336 с. *2*. Уббелоде, А. Плавление и кристаллическая структура; пер. с англ. / А.Уббелоде. - М.: Мир, 1969. - 420 с. *3*. Шарплез, А. Кристаллизация полимеров; пер. с англ. / А.Шарплез. - М.: Мир,1968. - 200 с.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВТОРИЧНАЯ. Процесс кристаллизации полимера (см. *Кристаллизация*) в блоке не всегда завершается в соответствии с уравнением Авраами. В общем случае если рост сферолитов или предшествующих им кристаллических образований заканчивается при столкновении их друг с другом, а именно это предположение положено в основу вывода уравнения Авраами, то легко вычислить, что если за время t закристаллизовывается 90 % полимера, то за время 10t полимер должен закристаллизоваться более чем на 99 %. Однако для многих полимеров этого не наблюдается, и, как показали опыты, первая стадия кристаллизации, или стадия, описываемая уравнением Авраами, сопровождается вторичным процессом. На этой стадии происходит непрерывное увеличение кристалличности вещества, и этот вторичный процесс часто настолько растянут во времени, что экспериментально не удается наблюдать его завершения.

Ряд исследователей показали, что изменение кристалличности во времени в процессе вторичной кристаллизации подчиняется совершенно другому закону, который можно выразить следующим уравнением:

$$X = C + D\log(t - t_0),$$

где X – весовая доля кристаллической фазы времени t; t_0–начало вторичного процесса двух стадий; C, D – константы.

Литература: 1. . Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Манделькерн, Л. Кристаллизация полимеров / Л. Манделькерн. - М.-Л.: Химия, 1966. - 336 с. *3.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. – Казань: Фэн, 2003. - 536 с.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРВИЧНАЯ. Кристаллизация – это процесс перехода полимера из жидкого расплава в упорядоченное состояние. Кристаллизация, так же как и плавление, является фазовым переходом первого рода, и для нее характерны те же особенности (диффузионность, релаксационный характер и т.д.

Литература: 1. . Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Манделькерн, Л. Кристаллизация полимеров / Л. Манделькерн. - М.-Л.: Химия, 1966. - 336 с. *3.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. – Казань: Фэн, 2003. - 536 с.

ЛАКИ – это растворы смол (натуральных или синтетических) в различных растворителях (углеводороды, ацетон, вода, этанол, олифы или эфирные масла) до жидкой или полужидкой консистенции, которые, просыхая в тонком слое, находящемся на каком-либо предмете, образуют прочную пленку (как правило, прозрачную, в отличие от краски), хорошо противостоящую различным внешним физико-химическим воздействиям. Отвердение пленки лака происходит либо за счет испарения растворителя, либо за счет реакции окислительной полимеризации.

Лаки условно делят на термопластичные и термореактивные. В настоящее время существуют лаки, не содержащие в составе растворителей. Их низкую вязкость обеспечивают олигомеры, которые способны отверждаться в присутствии специальных веществ — отвердителей или катализаторов.

Существует множество различных смол, использующихся для производства лаков. Они отличаются друг от друга по своим свойст-

вам, в зависимости от которых находятся и достоинства получаемых лаков. Почти все смолы растворяются в растительных маслах, и лишь немногие в эфирных маслах и спиртах. Смолы, отличающиеся особенной твёрдостью и тугоплавкостью, называются копалами. Из жидкостей в качестве растворителей в лаковом производстве наиболее применимы: обыкновенный спирт, различные сорта скипидара и льняное масло. По этим растворителям лаки подразделяются на три главные группы: лаки спиртовые, скипидарные и масляные. Каждая из названных групп имеет свой подбор смол, отличается своими характерными свойствами и предназначением. Производство лаков каждой группы требует особых приёмов и приспособлений.

Лак спиртовой – это раствор натуральной или синтетической смолы в этиловом или метиловом спирте. Последний растворитель самостоятельно применяется весьма редко (отчасти из-за некоторой ядовитости его паров), но часто служит примесью к этиловому спирту с целью удешевления лака.

Из натуральных смол применяются шеллак, сандарак, мастика, канифоль и др. Смола измельчается в тонкий порошок и заливается спиртом концентрацией около 96 % в стеклянных бутылях или баллонах. Растворение ведётся при комнатной температуре и ускоряется постоянным взбалтыванием и перемешиванием. Смола берётся всегда в избытке, с целью получения насыщенного раствора (избыток затем будет оставлен на дне в результате декантации).

Спиртовые лаки получают название от смол, на которых они приготовлены. Так, различают лаки шеллачные, сандарачные и др. Мастика самостоятельно не употребляется и служит подмесью к названным смолам. Подмесь мастики мягчит лаковую плёнку, но увеличивает её блеск. Лак спиртовой, разжижённый спиртом, называется политурой. Кроме того, спиртовые лаки и политуры также получают свои названия от цвета, в который окрашены. Так известны красные, жёлтые, белые и различные цветные лакокрасочные материалы. Спиртовые лаки идут для лакировки и полировки деревянных изделий. Лаковый слой не выносит влияние наружной атмосферы и особенно боится сырости и резких перемен температуры в закрытых же помещениях при комнатной температуре сохраняется долго.

По твёрдости слоя первое место принадлежит лакам шеллачным, сандарачные лаки дают более мягкую лакировку, но они всегда получаются светлее. Цветные лаки подкрашиваются анилиновыми красками, готовятся обыкновенно на сандараке с примесью мастики,

служат для лакировки металлических изделий, игрушек, оловянных капсулей и др. Цвет их по причине неустойчивости анилиновых пигментов, весьма непрочен.

Лаки скипидарные. Подобно спиртовым, приготовляются простым растворением смол в скипидаре. Скипидарные лаки подразделяются на белые и чёрные. Для приготовления первых служит смола даммаровая, для чёрных – асфальт. Даммаровые лаки обыкновенно ценятся по своему оттенку; самые светлые, почти белые, называются эмалевыми. Лаки даммаровые желтоватые готовятся трёх сортов, обозначаемых № 1, № 2 и № 3, всё различие которых заключается в густоте оттенка. Чем лак светлее, тем он ценится дороже и и нумеруется № 1. Асфальтовые лаки подразделяющейся на сорта в зависимости от подмеси канифоли (гарпиуса), служащей для удешевления этих лаков в ущерб их качества. Асфальтовых лаков также имеется три сорта, означаемых в торговле как № 1, № 2 и № 3.

Производство скипидарных лаков обыкновенно связано с производством лаков масляных, тогда как производство спиртовых лаков с производством масляных и скипидарных ничего общего не имеет.

Лаки масляные. Имеют самое обширное и разнообразное применение, поэтому и ассортимент их весьма многочислен. Материалами для производства масляных лаков служат льняное масло, скипидар и различные сорта копалов. Льняное масло идёт в виде олифы, которую заготовляют ранее. Скипидар используется только высокой очистки, обыкновенно для лакового дела берут скипидары французский и американский, получаемые при производстве канифоли. Из копалов – самого важного материала – особо предпочтительно все сорта копала-каури, копала-манилла, занзибар, ангола, сиерралеона и копал вестиндский (хрустальный). От выбора из всех поименованных материалов зависят качество и достоинства масляных лаков. Производство масляных лаков более сложно, чем спиртовых и скипидарных, кроме того, здесь требуется особенный навык, опыт и тщательное наблюдение. Всё производство состоит из следующих операций: приготовление олифы; сортировка; дробление; плавление копалов; варка лака; отстаивание.

Олифа лаковая приготовляется из сухого, отстойного льняного масла. Масло подогревается до температуры 260 °С в особом медном открытом котле на открытом огне, и во время варки олифы в него добавляют немного свинцового сахара и борно-кислого марганца. Сваренная олифа должна на пробном стекле высыхать в течение 18 часов,

не давать отлип и представлять собой прозрачную, бесцветную, блестящую и эластичную плёнку. Такая олифа является не только растворителем копалов, но и сама служит главным составным элементом лаковой оболочки.

Олифы линоксеин, соединяясь с копалами, уничтожают их хрупкость, дают эластичность лаковой плёнке и служат важным условием прочности и устойчивости масляной лакировки. Лаковая олифа заготовляется в запас, сохраняется в отстойных резервуарах и только в чистом и отстоянном виде идёт для приготовления лака.

Отсортированный, дроблёный копал поступает в плавку и затем в варку лака. Большинство масляных лаков производится путем смешения нескольких сортов копала. Подбор и относительная пропорция их для приготовления известного сорта или, как говорят, специальности лака и составляет обыкновенно секрет заводов. Комбинации смешений, ввиду огромного выбора копалов и других смол бесчисленны, и каждый завод имеет свои приёмы и рецепты. Различные копалы имеют различную твёрдость, а следовательно, и различную температуру плавления. Есть копалы, также как занзибар, сиерра-леона и др., плавящиеся выше 400 °С, поэтому при плавлении следует соблюдать определенный при температуре порядок. Необходимо, чтобы в плавильные котлы засыпалась сначала порция тугоплавкого копала и только после её расплавления прибавлялись требуемые по рецептам более легкоплавкие копалы и другие смолы.

Классическим рецептом масляного лака считается следующий: 4 частей копала, 43 части олифы и 25 частей скипидара.

Лак автомобильный представляет собой очень прозрачную алкидную смолу высочайшей степени очистки со специальными добавками.

Лак прозрачный HS высочайшего качества используется при вторичном ремонте автомобилей и при работах, связанных с дизайном автомобилей. Это лак высокой прозрачности, обеспечивает высочайшее качество поверхности, превосходную яркость и блеск. Он устойчив к атмосферным воздействиям, ультрафиолету, обладает отличной эластичностью и превосходно полируется.

Лаки строительные. Лаки составляют большую группу материалов, представляющих собой растворы плёнкообразующих веществ (смол или полимеров) в органических растворителях или воде. После высыхания они образуют твёрдую, прозрачную (бесцветную или цветную) плёнку.

По наименованию основного связующего лаки подразделяются (см. *Классифакция лаков по составу*):

- на алкилные;
- битумные;
- полиуретановые и алкидно-уретановые;
- полиакрилатные.

Литература: 1. Гольдберг, М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий / М.М. Гольдберг.- М.: Машиностроение, 1972. - 309 с. *2.* Беляева, К.П. Лакокрасочные материалы для отделки изделий из дерева / К.П. Беляева, Т.В. Тодорова, Н.Г. Штанько. - М.: Химия, 1971. - 160 с. *3.* Josh Garskof A Good Shellacking (англ.) // The Old-House Journal[en]. — Active Interest Media[en], Jan-Feb 1995. — Vol. 23, no. 1. — P. 54-57. *4.* NIIR Board. Shellac Resins // Modern Technology of Synthetic Resins & Their Applications. — Asia Pacific Business Press, 2002. — P. 455 — 660. *5.* Шампетье, Г. Химия лаков, красок и пигментов; пер. с фрац., Т. 2 / Г. Шампетье, Г. Рабатэ. - М.: Госхимиздат, 1962. - 578 с.

ЛИГНИН – это природный полимер, инкрустирующее вещество одревесневших растительных тканей, скрепляющее целлюлозные волокна. Лигнин - сложное полимерное соединение, содержащееся в клетках сосудистых растений и некоторых водорослей. Содержание лигнина в древесине составляет около 30 %.

Лигнин – нерегулярно построенный полимер с разветвленными макромолекулами. Он содержит разнообразные функциональные группы (метоксильные, гидроксильные различной природы, спиртовые, сульфогруппа, кетоновые, альдегидные, двойные связи и др.). Мономерные звенья макромолекулы лигнина называют фенилпропановыми единицами (ФПЕ), поскольку эти структурные единицы являются производными фенилпропана.

Благодаря наличию большого числа активных функциональных групп различного типа лигнин способен к многочисленным химическим превращениям.

Литература: 1. Чудаков, М.И. Промышленное использование лигнина, 2 изд. / М.И.Чудаков. - М.: Лесная промышленность,1972. – 216 с. *2*. Грушников, О.П. Достижения и проблемы химии лигнина / О.П. Грушников, В.Р. Елкин, В.М. Резников. - М.: Наука, 1973. – 296 с. *3.* Пересыпкин, В.И. Биогеохимия лигнина / В.И. Пересыпкин, Е.А. Романкевич. - М.: Геос, 2010. - 340 с.

«ЛОТОС-ЭФФЕКТ» – это эффект крайне низкой смачиваемости поверхности, который можно наблюдать на листьях и лепестках

растений рода лотос и других растений, как, например, настурция, тростник обыкновенный и водосбор.

Эффект возникает как по причине особенностей микростроения поверхности, так и по причине её высокой гидрофобности. Биологическое значение эффекта лежит в защите растения от заселения микроорганизмами, грибами и водорослями. Дополнительный эффект самоочищения лежит в бóльшем коэффициенте полезного действия фотосинтеза. Эффект лотоса был открыт немецким ботаником Вильгельмом Бартлоттом в 1990-х годах, хотя о свойствах листьев лотоса известно давно.

Одно из практических направлений изучения этого эффекта – создание так называемых супергидрофобных материалов. Благодаря высокому поверхностному натяжению капли воды стремятся уменьшить поверхность, собираясь в сферическую форму. При контакте жидкости с поверхностью силы сцепления приводят к смачиванию поверхности. Степень смачивания зависит от структуры поверхности и от натяжения жидкости капли.

Лепестки лотоса покрыты микроскопическими выступами и, кроме того, восковым слоем, который вырабатывается в железах растения. Лотос-эффект не является случайным, он возник в результате эволюции и вызван необходимостью выживания растений. Лотос-эффект предотвращает появление патогенных субстанций на таких поверхностях: споры легко смываются дождем.

Поскольку лотос-эффект основан исключительно на физико-химических явлениях и свойствах растений и не привязан только к живой системе, то самоочищающиеся поверхности можно технически воспроизвести для всевозможных материалов. Именно поэтому в последнее время проводятся исследования по разработке и производству устойчивых к загрязнению и самоочищающихся поверхностей и покрытий. То есть нанотехнология позволяет получать покрытия и краски, которые при нанесении на фасады зданий и другие поверхности не позволят приставать к ним загрязнениям (они будут просто отталкиваться).

Литература: Основы прикладной нанотехнологии / А.А. Абрамян [и др.]. - М.: МАГИСТР-ПРЕСС, 2007. - 208 с.

МАКРОИОНЫ – это макромолекулы, содержащие ионные функциональные группы. При этом к макромолекулам не относят обычно ионизованные макромолекулы полиэлектролитов - так назы-

ваемых полиионов. Полиэлектролиты – это полимеры, мономерные звенья которых способны к электролитической диссоциации. При этом в растворе образуются макроионы (полианионы или поликатионы) и низкомолекулярные противоионы (катионы или анионы). Макроионами являются, например, растущие цепи в процессах ионной полимеризации, которые несут на одном или обоих концах катионные или анионные активные центры (в частности, карбкатионы или карбанионы). Для генерирования макроиона в полимеризационную систему вводят различные инициирующие агенты полярного характера, подвергают систему действию ионизирующего излучения или электрического тока. Растущие макроионы, как правило, активно реагируют с различными примесями (водой, кислородом и др.), поэтому при работе с ними необходимо тщательно очищать реагенты и аппаратуру. В среде органических растворителей активные центры ионной полимеризации, как правило, существуют не в виде свободных ионов, а связаны с соответствующими ионами противоположного знака (противоионами), образуя с ними ионные пары или поляризованные ковалентные молекулы.

Для большинства полимерных карбкатионов и карбанионов в той или иной степени характерны различные спонтанные реакции, приводящие к их полной дезактивации (рекомбинации с противоионом, отщиплению протона или гидрид-иона и др.) или превращению в менее активные формы (изомеризация). Время жизни карбаниона больше, чем аналогичных карбкатионов.

Помимо макроионов с концевыми ионными группами существуют и такие, в которых ионогенные группы входят в состав внутренних мономерных звеньев. Такие макроионы получают, например, металлированием полимеров; их применяют как промежуточные продукты для синтеза привитых сополимеров, введения в полимер различных функциональных групп.

Полиэлектролиты применяются как коагулянты и флокулянты: используются при очистке сточных и промышленных вод, обогащении минерального сырья и др. Полиэлектролитное набухание обеспечивает высокую вязкость водных растворов. Полиэлектролиты хорошие загустители и гелеобразователи водных сред (шампуни, пасты, гели, мази и др.).

Литература: 1. Бреслер, С.Е. Физика и химия макромолекул / С.Е. Бреслер, Б.Л. Ерусалимский. - М.-Л.: Наука, 1965. - 515 с. *2*. Шварц, М. Анионная полимеризация; пер. с англ. / М. Шварц. - М.: Мир, 1971. – 668 с.

3. Ерусалимский, Б.Л. Процессы ионной полимеризации / Б.Л. Ерусалимский, С.Г. Любецкий. - Л.: Химия, 1974. - 256 с.

МАКРОМОЛЕКУЛА. В буквальном смысле «макромолекула» означает «гигантская молекула». Однако в современной физической химии полимеров не всякая совокупность достаточно большого числа атомов именуется макромолекулой. Макромолекула – это молекула полимера. В таком определении уже содержится требование об особом способе объединения простейших элементов структуры в макромолекулу. Этот способ состоит в повторении одной и той же структурной единицы или в чередовании в достаточной мере различающихся структурных единиц. Простейшей наглядной моделью линейной макромолекулы является ожерелье из одинаковых (гомополимер) или различных (сополимер) бусин. Как синонимы «макромолекулы» используются «полимерная молекула» или «мегамолекула».

Если же при получении макромолекул в ходе реакции выделяется низкомолекулярное соединение, повторяющееся звено цепи будет отличаться от исходных компонентов. В редких случаях повторяющимся звеном является атом, например в полимерной сере nS. Разветвленные макромолекулы являются промежуточной формой между линейными и сшитыми макромолекулами. При определенных условиях даже простейшая реакция может приводить к образованию не линейных, а разветвленных макромолекул. При этом ветви могут иметь длину того же порядка, что и длина основной цепи (длинноцепные ветвления), или состоять лишь из нескольких повторяющихся звеньев (короткоцепные ветвления). Примером линейных макромолекул служит макромолекула каучука натурального, регулярного полиэтилена, полиамидов, целлюлозы и др. Примером синтетических разветвленных макромолекул являются полиэтилен, полученный при высоком давлении. Привитые сополимеры – полимеры, синтезированные поликонденсацией с участием три- или тетрафункциональных мономеров. Примером таких полимеров являются амилопектин (разветвленный компонент - крахмал), гликоген и др. Сшитые макромолекулы получаются при образовании поперечных связей между макромолекулами в процессах полимеризации или поликонденсации под действием химических агентов (вулканизация, отверждение) или ионизирующих излучений на заранее синтезированные линейные или разветвленные полимеры.

Характер расположения звеньев – очень важная структурная характеристика макромолекул. Как правило, он предопределяет способность макромолекулы к кристаллизации в макроскопическом объеме полимера. Однако отсутствие нарушений в расположении звеньев лишь необходимое, но недостаточное условие для кристаллизации. Порядок и способ чередования звеньев называется первичной структурой макромолекул. Часто первичная структура бывает такова, что лишь отдельные участки цепи стереорегулярны. Характеристикой такой неполной стереорегулярности служит степень стереорегулярности, определяемая как отношение числа звеньев, входящих в стереорегулярные участки цепи, к общему числу звеньев. Наряду со степенью стереорегулярности широко используется понятие «тактичность», которое включает в себя степень стереорегулярности, ее характер (изо-, синдио- или другие типы) и характер чередования стереорегулярных участков.

Литература: 1. Волькенштейн, М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей / М.В. Волькенштейн. - М.-Л.: Наука, 1959. - 467 с. *2.* Цветков, В.Н. Структура макромолекул в растворах / В.Н. Цветков, В.Е. Эскин, С.Я. Френкель. - М.: Наука, 1964. - 718 с. *3.* Бирштейн, Т.М. Конформация макромолекул / Т.М. Бирштейн, О.Б. Птицын. - М.: Наука. - 1964. - 391 с.

МАРКИРОВКА ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА УПАКОВКЕ. Маркировка на упаковке наносится для идентификации лакокрасочных материалов. На упаковке после букв через дефис стоят цифры, указывающие, для каких работ этот материал предназначен:

0 — грунтовка;

00 — шпатлёвка;

1 — атмосферостойкая (для наружного применения);

2 — ограниченно атмосферостойкая (для внутреннего применения);

3 — консервационные краски;

4 — водостойкие;

5 — специальные эмали и краски;

6 — маслобензостойкие;

7 — химически стойкие;

8 — термостойкие;

9 — электроизоляционные и электропроводные.

Вторая и последующая цифры обозначают номер разработки и на бытовом уровне никакой информации не несут. И лишь у масляной

краски (МА) вторая цифра обозначает вид олифы. Между второй и третьей группами знаков ставится дефис (эмаль МЛ-12, лак ПФ-2). После номера, присвоенного материалу, допускается также добавлять буквенный индекс, характеризующий некоторые особенности материала. *Например, ГС — горячей сушки, ХС — холодной сушки, ПМ — полуматовый и т. д.*

Цвет материала, который ставится в конце шифра, обозначается полным словом — голубой, жёлтый и др. *Например, «Эмаль ХВ—113 голубая» — эмаль перхлорвиниловая, для наружных работ, голубая.*

Четвёртая группа знаков — это просто порядковый номер, присвоенный лакокрасочному материалу при его разработке, обозначаемый одной, двумя или тремя цифрами (эмаль МЛ-111, лак ПФ-283).

Пятая группа знаков — (для пигментированных материалов) указывает цвет лакокрасочного материала — эмали, краски, грунтовки, шпатлёвки — полным словом (эмаль МЛ-1110 серо-белая). Исключение из общих правил: при обозначении первой группы знаков для масляных красок, содержащих в своём составе только один пигмент, вместо слова «краска» указывают наименование пигмента, например «сурик», «мумия», «охра» и т. д. (сурик МА-15).

Для ряда материалов между первой и второй группой знаков ставятся индексы:

Б — без летучего растворителя;

В — для водоразбавляемых;

ВД — для вододисперсионных;

ОД — для органо-дисперсионных;

П — для порошковых.

Третью группу знаков для грунтовок и полуфабрикатных лаков обозначают одним нулём (грунтовка ГФ-021), а для шпатлёвок — двумя нолями (шпатлёвка ПФ-002). После дефиса перед третьей группой знаков для густотёртых масляных красок ставится один ноль (сурик МА-015).

В четвёртой группе знаков для масляных красок вместо порядкового номера ставят цифру, указывающую, на какой олифе изготовлена краска:

1 — натуральная олифа;

2 — олифа «Оксоль»;

3 — глифталевая олифа;

4 — пентафталевая олифа;

5 — комбинированная олифа.

В некоторых случаях для уточнения специфических свойств лакокрасочного покрытия после порядкового номера ставят буквенный индекс в виде одной или двух прописных букв:

В — высоковязкий;

М — матовый;

Н — с наполнителем;

ПМ — полуматовое;

ПГ — пониженной горючести и т.д.

В технологической карте на конкретный лакокрасочный материал содержатся сведения, необходимые для нанесения краски, в том числе рекомендуемые величины толщин мокрого и сухого слоёв покрытия, объёмного содержания нелетучих веществ, предельные величины разбавления и другие. Когда имеется такая информация,маляру легко с помощью гребёнки обеспечить требуемую толщину сухого слоя.

Литература: 1. Пирогов, В.Д. Руководство для подготовки инспекторов по визуальному и измерительному контролю качества окрасочных работ / В.Д. Пирогов. — Екатеринбург: Оригами, 2012. — 208 с. *2.* Козлов, Д.Ю. Антикоррозионная защита / Д.Ю. Козлов. — Екатеринбург:Оригами, 2013. — 440 с. *3.* Гольдберг, М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий / М.М. Гольдбер. - М.: Химия, 1972. – 512 с. *4.* Справочник по лакокрасочным покрытиям в машиностроении / под ред. М.М. Гольдберга, 2 изд. - М.: Машиностроение, 1974. - 576 с.

МАССА МОЛЕКУЛЯРНАЯ – это сумма атомных масс элементов мономеров в углеродных единицах, входящих в полимерную цепь, умноженная на степень их полимеризации n. При этом мономеры связаны между собой химической связью. Молекулярная масса полимера является усредненной величиной по отношению к молекулярным массам отдельных молекул. Эта полимолекулярность является одним из основных понятий в химии и физике полимеров. Существенные прочностные свойства полимеров проявляются при довольно больших значениях молекулярной массы (5-10·10^3 ед.) и далее возрастают с ее увеличением до определенного предела.

Молекулярная масса относится к важным характеристикам, определяющим основу физико-механических характеристик как самого полимера, так и композиционных материалов на его основе. Кроме молекулярной массы, определяющей качество и основные свойства

полимеров, важнейшими характеристиками являются молекулярно-массовое распределение и структура цепи макромолекул.

На практике молекулярную массу определяют несколькими методами – вискозиметрическим, криоскопическим и эбулиоскопическим. Все эти методы относятся к косвенным методам оценки молекулярной массы полимера.

Вискозиметрический метод, основанный на определении времени истечения выбранного растворителя и раствора различной концентрации. Он подразделяется на следующие виды:

а) капиллярная вискозиметрия;

б) ротационная вискозиметрия;

в) метод падающего шарика;

г) метод сдвига параллельных плоскостей (пластин).

Метод вискозиметрический определения молекулярной массы полимеров

Вискозиметрия полимеров – совокупность методов измерений вязкостных свойств полимерных материалов. В общем случае эти свойства характеризуются зависимостью напряжения сдвига τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при различных температурах. Коэффициент пропорциональности, связывающий эти величины в уравнении Ньютона ($\tau = \eta\,\gamma$), называется вязкостью η. Если зависимость τ от $\dot{\gamma}$ нелинейная (неньютоновские системы), то задачей вискозиметрии является определение функции течения $\dot{\gamma} = f(\tau)$. В этом случае величина $\tau/\dot{\gamma}$ называется эффективной вязкостью.

Обычно значение $[\eta]$ определяют при таких скоростях сдвига, когда вязкость раствора не зависит от скорости истечения. Измерения $[\eta]$ обычно используют для определения молекулярной массы полимеров. Молекулярная масса полимеров и их вязкость связаны с формулой Марка–Куна–Хувинка (часто ее называют формулой Марка–Хувинка):

$$[\eta] = K M^{\alpha},$$

где K и α – эмпирические постоянные пары полимер-растворитель. Значения α лежат между 0,5 и 1,0, возрастая при переходе от термодинамически «плохого» растворитя к «хорошему».

Для полидисперсных полимеров по формуле Марка–Куна–Хувинка определяют так называемую средневязкостную молекулярную массу, близкую к среднечисловой. Определение вязкостных ха-

рактеристик является наиболее часто используемым экспериментальным приемом измерения молекулярной массы тех полимеров, для которых известны константы K и α. При этом для сравнительных испытаний часто ограничиваются измерением приведенной вязкости при какой-либо одной концентрации. Измерение вязкостных характеристик для растворов полимеров в различных растворителях позволяет судить о гибкости макромолекул и степени их взаимодействия с низкомолекулярными растворителями.

В ротационных вискозиметрах широко применяют два сочетания измерительных поверхностей: концентрические цилиндры и плоскость с конусом, ось которого перпендикулярна к плоскости.

При абсолютных измерениях вязкости непосредственно определяемыми величинами являются: крутящий момент M, действующий на ту или иную измерительную поверхность, и угловая скорость ω вращения одной из них; радиусы соответственно наружного и внутреннего цилиндра ($R_н > R_в$) и рабочая высота H зазора между ними в вискозиметрах с коаксиальными цилиндрами; радиус конуса R и угол между его образующей и плоскостью α. В простейшем и чаще всего встречающемся случае

$$\dot{\gamma} = \omega/\alpha;$$

$$\tau = 3M/2\pi R^3;$$

и соответственно

$$\eta = 3\alpha M/2\pi R^3\omega.$$

Скорость сдвига, которая входит в фазу для расчета вязкости, - это скорость развития необратимой деформации. Соответственно для высокоэластичных сред расчет вязкости на нестационарных режимах деформирования требует разделения полной деформации на обратимую и необратимую, что связано с прямым измерением обратимой (высокоэластической) деформации. На основании этого может быть найдена зависимость необратимой деформации от времени и значение ее производной для каждого заданного момента времени.

Метод падающего шарика пригоден только для измерений ньютоновской вязкости и используется обычно для вязких жидкостей. При измерениях η по этому методу требуется значительное количест-

во вещества (десятки миллилитров). В случае систем, проявляющих неньютоновское поведение, необходимы контрольные измерения η другими методами, гарантирующими, что по методу падающего шарика действительно определяется ньютоновская вязкость. Вязкость рассчитывают по установившейся скорости *v* падения шарика радиусом *R* из материала плотностью ρ в жидкости плотностью ρ_0. Если падение происходит по оси цилиндра радиусом $R_ц$, то, согласно Факсену и Ладенбургу:

$$\eta_{исп.} = \eta[1+2{,}104\ (R/R_ц) + 2{,}09(R/R_ц)^2 - 0{,}95(R/R_ц)^5]\ \text{с}^{-1},$$

где $\eta = \frac{2}{9}(\rho - \rho_0)\frac{gR^2}{v}$; $c = 1 + 3{,}3\ R/h$ (h – минимальное расстояние шарика от дна сосуда). Приведенное уравнение позволяет находить вязкость при $R/R_ц \le 0{,}32$. Если $R/R_ц \le 0{,}06$, можно ограничиться учетом только второго слагаемого $2{,}104(R/R_ц)$. Верхний предел скорости падения шарика определяется условием ограниченности числа Рейнольдса $Re = \frac{2Rv\rho}{\eta} < 1$. Обычно это уравнение удовлетворяется при $v < 1$ см/с.

В простейшем случае вискозиметры с падающим шариком представляют собой градуированный цилиндр с пробкой, имеющий центрально расположенную по оси трубку, направляющую падение шарика. Этот метод прост и удобен тогда, когда необходимо проведение замера вязкости в растворах полимеров, с целью оценки изменения вязкости в процессе синтеза и модификации полимеров.

Метод сдвига параллельных плоскостей (пластин) применяется для измерений вязкости при низких скоростях сдвига как ньютоновских, так и неньютоновских систем. Наряду с вязкостью этот способ позволяет определить широкий круг реологических параметров; используется для высоковязких систем (η = 10-10^8 Н·с/м^2).

При измерениях по этому методу необходимо очень небольшое количество вещества. Пренебрегая краевыми эффектами, принимают, что при движении плоских пластин параллельно друг другу осуществляется простой сдвиг. Тогда

$$\eta = \frac{h\,F}{S\,v},$$

где h – расстояние между плоскостями; S – поверхность контакта образца с пластинами; F – действующая сила; v – скорость движения одной пластины относительно другой. Заполнение высоковязким веществом зазора между пластинами производится при повышенных температурах. Значение h определяют объемным способом (по массе и плотности вещества, заполняющего зазор) или непосредственным измерением. Плоскопараллельные пластины, образующие зазор, удобно изготовлять из тугоплавкого стекла, что позволяет контролировать равномерность зазора, высота которого обычно составляет от десятков до сотен микрометров.

Метод криоскопический

Определение молекулярной массы основано на снижении температуры замерзания растворителя в присутствии полимерных молекул. Данный метод по сравнению с другими методами определения молекулярной массы полимера не получил широкого применения из-за сложностей организации процесса охлаждения (создание низких температур с использованием жидкого азота) исследуемой установки.

Метод эбулиоскопический

Метод определения среднечисловой молекулярной массы полимеров, основанный на изменении повышения температуры кипения их растворов по сравнению с чистым растворителем. Повышение температуры кипения раствора вызвано относительным понижением давления насыщенного пара растворителя над раствором, которое равно мольной доле растворенного вещества N (закон Рауля):

$$N = (p_0 - p)/p_0 ,$$

где p_0 и p – давление пара чистого растворителя и растворителя над раствором соответственно.

Понижение давления пара над раствором влечет за собой повышение температуры его кипения, поскольку в этом случае раствор необходимо нагреть до более высокой температуры T для того, чтобы было достигнуто равенство между давлением пара над раствором и внешним давлением. Повышение температуры кипения:

$$\Delta T = T - T_0,$$

где T_0– температура кипения чистого растворителя. Значение ΔT увеличивается с возрастанием концентрации растворенного вещества, так

как при этом уменьшается доля растворителя в растворе и, следовательно, давление его пара над раствором.

Соотношение между ΔT и N вытекает из закона Рауля и уравнения Клапейрона–Клаузиуса:

$$N=\frac{p_o - p}{p_o} = \frac{\lambda}{RT_0^2}\,\Delta T,$$

где λ – мольная теплота испарения при температуре T_0; R – универсальная газовая постоянная.

В свою очередь, N равно

$$N= \frac{n}{n+\left(\frac{1000}{M_0}\right)},$$

где n – число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя; M_0 – мольная масса растворителя.

Следовательно

$$\Delta T =\frac{RT20}{\lambda}\cdot\frac{n}{n+\left(\frac{1000}{M_0}\right)}\cdot$$

Для разбавленных растворов величина n мала по сравнению с отношением $1000/M_0$, поэтому, пренебрегая ею, получим

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\lambda}\frac{M_0}{1000}n = K\,n,$$

где К – эбуллиоскопическая константа, которая зависит от природы растворителя.

Так как $n = C/M$ (М – мольная масса растворенного вещества; с - содержание вещества в 1000 г растворителя), то

$$\Delta T = \frac{K\,C}{M}$$

или

$$M = \frac{K\,C}{\Delta T} = \frac{K}{\Delta T/C}.$$

Большинство растворов полимеров не подчиняется закону Рауля (неидеальные растворы). Это вызвано взаимодействием макромолекул друг с другом и молекулами растворителя. Отклонение от идеального поведения уменьшается при разбавлении раствора. Поэтому для определения молекулярной массы полимера значение $\Delta T/C$ необходимо экстраполировать на бесконечное разбавление, т.е. $к_C = 0$.

Разность температур кипения раствора и растворителя определяют в эбулиометре, где раствор насосом подается на нижний спай дифференциальной термопары, верхний спай которой находится в парах растворителя.

Литература: 1. Френкель, С.Я. Введение статистическую теорию полимеризации / Г.Я. Френкель. - М.-Л.: Наука, 1965. - 270 с. *2.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ. - 2002. – 604 с. *3.* Гараев, И.Х. Лабораторное получение связующих смесевых твердых такетных топлив / И.Х. Гараев, А.В. Косточко, Т.И. Мухаметшин. - Казань: КНИТУ, 2015. – 112 с.

МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРОВ – это метод изучения химического строения, состава и свойств полимеров путем определения массы (чаще отношения массы к заряду m/e) и количества ионов, получаемых при ионизации летучих продуктов разложения анализируемого вещества.

В сочетании с газовой хроматографией масс-спектроскопия, называемая в этом случае хромато-масс-спектроскопией, предоставляет даже большие возможности идентификации, чем собственно масс-спектроскопия. Процедура анализа состоит в том, что исследуемое вещество нагревается и помещается в вакуумную камеру. На пары воздействует электронный пучок, который ионизирует либо молекулу в целом, либо ее фрагменты. Образовавшиеся ионы ускоряются в электрическом поле, а при прохождении через магнитное поле линии их движения искривляются, так что направление движения зависит от скорости и отношения массы к заряду. Это в итоге приводит к разделению илнлв по массе (электромагнитное разделение). Более крупные ионы благодаря кинетической энергии движутся по более длинной дуге по сравнению с легкими ионами, и это служит основой для идентификации вещества. По выходе из магнитного поля ионы собираются в ловушки.

Метод дает информацию о том, из каких веществ или смеси каких веществ состоит исследуемый образец (качественный анализ) и какова концентрация веществ в смеси (количественный анализ). В ходе анализа иногда также предоставляется возможным выяснить, какие фрагменты и в какой последовательности образуют молекулу исследуемого вещества.

Каждое вещество при ионизации дает спектр ионов различной массы и заряда, обычно называемый масс-спектром. Масс-спектр – индивидуальная характеристика вещества, позволяющая проводить его идентификацию. Получить масс-спектры полимеров не удается, так как полимеры нельзя перевести в газовую фазу без разложения. Поэтому масс-спектроскопическому исследованию подвергают продукты разложения полимеров (чаще всего продукты пиролиза). Состав продуктов пиролиза в определенных условиях достаточно специфичен. Это позволило применить масс-спектроскопию для идентификации полимеров и даже для анализа состава полимерных композиций. Так, например, масс-спектрометрический метод с успехом использовался для изучения состава сополимеров этилена и пропилена.

Помимо анализа состава, масс-спектрометрия широко применяется при исследовании механизма и кинетики химических превращений в полимерах (скорость образования летучих продуктов определяют по высоте соответствующих пиков в масс-спектре). Большое значение приобретают такие достоинства масс-спектроскопии, как высокая чувствительность (в некоторых типах приборов для анализа достаточно такое количество вещества, которое создает давление паров в ионном источнике $\sim 10^{-12}$ тор), быстрота анализа (сотни анализов в одну секунду), возможность наблюдения за отдельным веществом в смеси. Эти достоинства обусловили возможность исследования самых начальных стадий разрушения полимеров в процессах термической, фотохимической, механической деструкции. Здесь с масс-спектроскопией не может конкурировать ни один физический метод.

При исследовании механической деструкции полимеров было показано, что выделение продуктов распада начинается сразу же после приложения нагрузки, задолго до разрыва образца. Масс-спектроскопия находит также применение при исследовании деструкции полимеров под действием различных излучений. Одновременное изучение состава и кинетики образования летучих продуктов в этом случае позволяет получить данные, характеризующие взаимодействие излучения с полимерами. Получаемая методом масс-спектроскопии

информация о закономерностях различных видов деструкции необходима для понимания природы этих процессов и определения таких важных свойств полимеров, как термостойкость, фотостойкость и прочность.

Литература: 1. Бейнон, Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органический химии; пер. с англ. / Дж. Бейнон. - М.: Мир, 1964. - 702 с. *2.* Труды Международного симпозиума по хромато-масс-спектрометрии, 21-28 мая 1968. - М., 1969. – 268 с. *3.* Игнолинская, Н.М. Абсорбционная молекулярная спектроскопия полимеров / Н.М. Игнолинская, О.В. Костенко. - Кемерово, КузГТУ, 2006. - 24 с. *4.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров /И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

МАТЕРИАЛЫ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ (КМ) — это искусственно созданный неоднородный сплошной материал, состоящий из двух или более компонентов с чёткой границей раздела между ними. В большинстве композитов (за исключением слоистых) компоненты можно разделить на матрицу (или связующее) и включённые в неё армирующие элементы (или наполнители). В композитах конструкционного назначения армирующие элементы обычно обеспечивают необходимые механические характеристики материала (прочность, жёсткость и т. д.), а матрица - совместную работу армирующих элементов и защиту их от механических повреждений и агрессивной химической среды.

Механическое поведение композиции определяется соотношением свойств армирующих элементов и матрицы, а также прочностью связей между ними. Характеристики и свойства создаваемого изделия зависят от выбора исходных компонентов и технологии их совмещения.

При совмещении армирующих элементов и матрицы образуется композиция, обладающая набором свойств, отражающих не только исходные характеристики компонентов, но и новые свойства, которыми отдельные компоненты не обладали. Например, наличие границ раздела между армирующими элементами и матрицей существенно повышает трещиностойкость материала, и в композициях в отличие от однородных материалов повышение статической прочности приводит не к снижению, а, как правило, к повышению характеристик вязкости разрушения.

Композиты классифицируются по виду армирующего наполнителя:

- волокнистые (армирующий компонент — волокнистые структуры);
- слоистые;
- наполненные пластики (армирующий компонент — частицы);
- насыпные (гомогенные);
- скелетные (начальные структуры, наполненные связующим).

Композиты иногда классифицируют по материалу матрицы:
- композиты с полимерной матрицей;
- композиты с керамической матрицей;
- композиты с металлической матрицей;
- композиты оксид-оксид.

Недостатки композиционных материалов:
- анизотропия свойств;
- низкая ударная вязкость;
- высокий удельный объём;
- гигроскопичность;
- токсичность;
- низкая эксплуатационная технологичность.

Литература: 1. Кербер, М. Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии /М.Л. Кербер. — СПб.: Профессия, 2008. — 560 с. *2.* Васильев, В. В., Механика конструкций из композиционных материалов / В.В. Васильев. — М.: Машиностроение, 1988. — 272 с. *3.* Цвейфель, Х. Добавки к полимерам. Справочник; пер. с англ. 6-го изд. / под ред. В.Б. Узденского, А.О.Григорова. Изд-во Инфра-Инженерия, 2011. – С. 1144. *4.* Полимерные композиционные матералы. Прочность и технология / С.Л. Баженов [и др.]. - Изд-во Инфра-Инженерия, 2010. – 362 с. *5.* Заикин, А. Е. Межфазное распределение наполнителя в гетерогенных смесях полиолефинов с другими полимерами и их свойства / А.Е. Заикин. - Казань: КГТУ, 2000. - 339 с.

МАТЕРИАЛЫ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ (ЛКМ) – это композиционные составы, наносимые на отделываемые поверхности в жидком или порошкообразном виде равномерными тонкими слоями и образующие после высыхания и отвердения пленку, имеющую прочное сцепление с основанием.

Сформировавшуюся плёнку называют лакокрасочным покрытием, предназаченным для защиты поверхности от внешних воздействий (воды, коррозии, температур, вредных веществ), придания ей определённого вида, цвета и фактуры.

ЛКМ подразделяются на следующие группы: краска, эмаль, лак, грунтовка, шпаклёвка, антисептик. На банки с краской, лаком, грунтовкой или шпаклевкой наносится «шифр». Прежде всего на упаковке должно быть указано название материала — краска, эмаль, лак и т. д. (первая группа знаков). Далее идёт вторая группа знаков, указывающая на основу материала в банке или бутылке. Это зависит от химического состава. *Например, алкидная эмаль* ПФ-115. *Буквенное обозначение ПФ говорит о том, что эмаль изготовлена на основе пентафталевого связующего, первая цифра 1 — для наружного применения, 15 — каталожный номер.*

По типу основного связующего лакокрасочные материалы подразделяются:

- на лакокрасочные материалы (ЛКМ) на основе поликонденсационных смол:

АУ — алкидно-уретановые;
УР — полиуретановые;
ГФ — глифталевые;
ФА — фенолоалкидные;
КО — кремнийорганические;
ФЛ — фенольные;
МЛ — меламиновые;
ЦГ — циклогексаноновые;
МЧ — мочевинные (карбамидные);
ЭП — эпоксидные;
ПЛ — полиэфирные насыщенные;
ЭТ — этрифталевые;
ПФ — пентафталевые;
ЭФ — эпоксиэфирные;
ПЭ — полиэфирные ненасыщенные.

- материалы лакокрасочные (ЛКМ) на основе полимеризационных смол:

АК — полиакрилатные;
АС — алкидно-акриловые краски;
МС — масляно- и алкидностирольные;
ВА — поливинилацетатные;
НП — нефтеполимерные;
ВЛ — поливинилацетальные;
ФП — фторопластовые;
ВС — на основе сополимеров винилацетата;

ХВ — перхлорвиниловые;
КЧ — каучуковые;
ХС — на основе сополимеров винилхлорида.
- материалы лакокрасочные (ЛКМ) на основе природных смол:
БТ — битумные;
ШЛ — шеллачные;
КФ — канифольные;
ЯН — янтарные;
МА — масляные.
- материалы лакокрасочные (ЛКМ) на основе эфиров целлюлозы:
АБ — ацетобутиратоцеллюлозные;
НЦ — нитроцеллюлозные;
АЦ — ацетилцеллюлозные;
ЭЦ — этилцеллюлозные.

Литература: 1. Пирогов, В.Д. Руководство для подготовки инспекторов по визуальному и измерительному контролю качества окрасочных работ / В.Д. Пирогов. — Екатеринбург: Оригами, 2012. — 208 с. *2.* Козлов, Д.Ю. Антикоррозионная защита /Д.Ю. Козлов. — Екатеринбург: Оригами, 2013. — 440 с. *3.* Гольдберг, М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий / М.М. Гольдбер. - М.: Химия, 1972. – 512 с. *4.* Справочник по лакокрасочным покрытиям в машиностроении / под ред. М.М. Гольдберга, 2 изд .- М.: Машиностроение, 1974. - 576 с.

МЕМБРАНЫ ИОНИТОВЫЕ – это пленки или пластины из ионитов или из композиций, включающих иониты.

Мембраны ионитовые представляют собой ионообменный материал, способный селективно пропускать через себя ионы одного вида. То есть, будучи помещенными в электролитическую ванну в качестве перегородки, они не оказывают большого сопротивления электрическому току и при этом обладают способностью существенно изменять число переноса соответствующих ионов. Мембранные иониты классифицируют по их структуре на две группы: гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные мембраны состоят только из ионообменного компонента. При большом увеличении в структуре гомогенных мембран ионитовых можно заметить неоднородности, однако, как правило, размеры этих неоднородностей сравнимы с длинами волн видимой части света. Поэтому такие мембраны могут быть разделены физическими способами (экстракцией) на два компонента.

Гетерогенные мембраны ионитовые содержат два или более компонентов. В таких мембранах иониты размером 1-50 мкм распределены в инертном термопластичном полимере, придающем мембране ионитовой эластичность и механическую прочность.

Близки по свойствам и строению ионитовым гомогенным мембранам интерполимерные и так называемые привитые мембраны. В интерполимерных мембранах ионитовых, полученных совмещением в растворе двух полимеров, химические связи между макромолекулами не образуются. Привитые мембраны ионитовые получают прививкой на инертную полимерную основу мономера с ионогенными группами или группами, способными после соответствующих химических превращений придавать пленке ионогенные свойства.

Мембраны ионитовые подразделяют по типу ионогенных групп или способам их введения:

1) по знаку заряда ионогенных групп – на катионные, анионные, амфотерные и биполярные, последние из которых представляют собой двухслойные пленки, на противоположных сторонах в которых находятся ионогенные группы противоположной полярности;

2) по степени диссоциации ионогенных групп –на слабо-, средне- и сильноосновные (кислотные).

Большинство процессов, протекающих на мембранах ионитовых, подчиняются основным закономерностям ионного обмена. Основное различие в работе слоя ионита и мембраны состоит в селективной ионопроницаемости последней. Селективность мембраны ионитовой может быть непосредственно измерена при пропускании электрического тока через мембрану, разделяющую два раствора. Селективность определяется выходом потока, т.е. отношением количества электричества, переносимого противоионами, ко всему количеству электричества, прошедшего через мембрану, и за счет переноса противоионов и коионов, имеющих одноименный заряд с фиксированными ионами. Селективность существенно зависит от наличия дефектов и полостей в структуре мембан.

Применение инертного полимера с более плотной упаковкой молекул (с малым содержанием аморфной фазы) в качестве связующего для гетерогенных мембран также приводит к увеличению селективности. Этот же эффект достигается в ряде случаев при механическом уплотнении материала прессованием. Сильно снижает селективность увеличение концентрации внешнего раствора,

Мембраны ионитовые позволяют проводить химические процессы с минимальным расходом реактивов, использованием наиболее удобного и дешевого вида энергии – электрической энергии. Известно использование электродиализа с мембраной ионитовой для регенерации травильных растворов и в электрохимическом синтезе при получении щелочей, кислот, замене ионов в солях. Свойство мембран ионитовой при фильтрации водных растворов под гидростатическим давлением пропускать воду и задерживать соли широко используется для очистки воды.

Литература: 1. Ласкорин, Б.Н. Ионообменные мембраны и их применение / Б.Н. Ласкорин Н.М. Смирнова, М.Н.Гантман. - М.: Госатомиздат, 1961. - 287 с. *2.* Синтез ионообменных мембран / О.Д. Савенко, Ф.Т. Шостак, Б.Н. Ласкорин: Усп. хим., 37:1, 1968) . – С. 2094–2119. *3.* Ионитовые мембраны. Гранулляторы. Порошки / М.: 1977. - 32 с.

МЕРСЕРИЗАЦИЯ – это получение щелочной целлюлозы при производстве вискозы.

Мерсериза́ция – кратковременная обработка ткани концентрированным раствором едкого натра с последующей промывкой её горячей и холодной водой. Предотвращает выцветание тканей, сохраняет первоначальный тон, гигроскопичность и прочность, придаёт материалу шелковистый блеск. Мерсеризация изменяет химическую структуру хлопкового волокна. Структура волокон переходит из состояния альфа-целлюлозы в термодинамически более благоприятную бета-целлюлозу. Мерсеризация способствует к набуханию клеточной стенки хлопкового волокна. А это, в свою очередь, приводит к увеличению площади поверхности и придаёт волокну блестящий вид.

Получение вискозы – сложный процесс, состоящий из следующих основных стадий:

1. Обработка целлюлозы водным раствором щелочи (гидроксида натрия) с целью получения щелочной целлюлозы (мерсеризация).
2. Измельчение щелочной целлюлозы для увеличения ее удельной поверхности.
3. Предсозревание щелочной целлюлозы, во время которого она подвергается окислительной деструкции для снижения молекулярной массы.
4. Взаимодействие щелочной целлюлозы с CS_2 (ксантогенирование).

5. Растворение ксантогената целлюлозы с образованием вискозы.

6. Подготовка вискозы к формованию (фильтрация, удаление воздуха).

В зависимости от аппаратурного оформления процесса концентрация раствора NaOH составляет 230-280 г/л, температура процесса 20-60 ^{o}C, продолжительность 30-60 мин, модуль ванны (отношение объема раствора щелочи к массе обрабатываемой целлюлозы) 3-50 л/кг. При мерсеризации целлюлоза набухает ее низкомолекулярные фракции.

Литература: Роговин, З.А. Основы химиии технологии производства химических волокон, 4 изд. / З.А. Роговин. - М.-Л: Химия, 1974. - 344 с.

МЕТАЛЛОПЛАСТИКИ – это полимерные конструкционные материалы, содержащие в качестве наполнителя металлические волокна. Наиболее широко в качестве наполнителя для металлопластиков применяют стальную проволоку. Она недорога, промышленностью выпускается в широких масштабах, при технологических операциях практически не утрачивает своей прочности. По сравнению с другими полимерными конструкционными материалами у металлопластиков повышенная ударная вязкость и статическая усталость (т. е. они мало разупрочпяются во времени), меньший разброс свойств, высокая эрозионная стойкость. Недостаток металлопластиков, армированных стальными проволоками, – их высокий удельный вес. Потому удельная прочность у них ниже, чем у боро-, угле- и стеклопластиков, а удельная жесткость приближается к последним. Этого недостатка лишены металлопластики, армированные бериллиевой проволокой. Их удельный вес 17 кН/м^3 при модуле Юнга 23 000 кгс/мм^2 и пределе прочности свыше 100 кгс/мм^2. Эти материалы перспективны. Но, чтобы металлопластики, в которых они используются как наполнитель, оказались конкурентоспособными с другими полимерными конструкционными материалами, необходимо повысить пластичность бериллиевых проволок. Кроме того, бериллий токсичен, поэтому при работе с ним нужно соблюдать специальные меры техники безопасности. Металлические волокна часто добавляют в боро- или углепластики. Эго повышает вязкость разрушения, сопротивление распространению трещин, эрозионную стойкость, теплозащитные характеристики.

Литература: 1. Тюкаев В. Н., в кн.: Пластики конструкционного назначения / под ред. Е. Б. Тростянской, М.: 1974, С. 120-203. *2*. Наполнители для по-

лимерных композиционных материалов / под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски; пер. с англ. - М.: 1981. -736 с. *3.* Справочник по композиционным материалам / под ред. Дж. Любина; пер. с англ., кн. 1. - М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.

МЕХАНОДЕСТРУКЦИЯ – это протекание химических реакций в полимерах при действии механических напряжений.

Механохимия – новое научное направление, которое находится на стыке двух наук — механики и химии. Механохимия изучает химические превращения веществ, происходящие под действием механических сил. Эти превращения имеют большое практическое значение. В механохимии можно выделить два основных направления – механохимию высокомолекулярных соединений и механохимию низкомолекулярных веществ. Задача первого – изучение систем, в которых хотя бы один из компонентов (исходный или конечный), участвующих в химических превращениях под действием механической энергии, является высокомолекулярным Цель второго – изучение превращений низкомолекулярных компонентов (минеральных, органических или смешанных). Такое деление до некоторой степени условно, особенно в свете развития представлений о минералах как о неорганических полимерах, а также в результате синтеза мономеров и элементоорганических полимеров, т.е. вследствие отказа от концепции об обязательной ковалентности связей в макромолекуле.

При механическом перемешивании (на вальцах, в смесителях, в экструдерах и др.) происходит разрыв химических связей в макромолекулах, в результате чего инициируются химические реакции. Механическое воздействие на низкомолекулярное вещество или олигомер приводит к разрушению слабых физических взаимодействий между его молекулами, которые легко преодолеваются механическими силами. Если же молекулы той же химической природы велики (макромолекулы полимеров), то суммарная энергия слабых физических взаимодействий между звеньями макромолекул становится больше энергии химических связей в главной цепи. И тогда механическое напряжение, приложенное к полимеру, вызывает разрыв более слабой связи, которой в данном случае окажется химическая связь в цепи макромолекулы. Механодеструкция будет проходить до тех пор, пока суммарная энергия физических межмолекулярных взаимодействий звеньев цепи макромолекулы не станет равной энергии химической связи в цепи. Механодеструкция приводит к снижению молекулярной массы полимера до некоторой величины, причем это значение молекулярной мас-

сы определяется соотношением суммарной энергии физических межмолекулярных взаимодействий и энергии химической связи в цепи. Молекулы меньших размеров не подвергаются механодеструкции и участвуют в простом механическом перемешивании. В присутствии акцепторов свободных радикалов, т.е. низкомолекулярных веществ, легко насыщающих образующиеся полимерные радикалы, происходит интенсивное снижение средней молекулярной массы, а следовательно, и вязкости полимеров. Механодеструкция в большей степени протекает у полимеров в стеклообразном состоянии, в меньшей – в высокоэластическом, и еще в меньшей – в вязкотекучем. В таком же порядке уменьшается и величина механических напряжений, которые надо приложить к полимеру, чтобы вызвать разрыв или проскальзывание его молекул. Помимо разрыва основной цепи макромолекул при механическом воздействии могут разрываться и химические поперечные связи в сетчатых полимерных структурах. Принцип механического измельчения с механодеструкцией полимеров широко используется в настоящее время для переработки полимерных отходов с целью придания им второй жизни в новых полимерных изделиях.

Литература: 1. Барамбойм, Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений 2 изд. / Н.К.Барамбойн. - М.: Химия, 1971. - 364 с. *2.* Симионеску, К. Механохимия высокомолекулярных соединений; пер. с рум. /К. Симионеску, К. Опера. - М.: 1970. *3.* Гидиятуллин, М.М. Механодеструкция цис - 1,4 - полиизопрена при смешении с наполнителями; молекулярные и реологические характеристики получаемых композитов: дис. канд. техн. наук. Казань: КГТУ, 1985. - 190 с.

МИЦЕЛЛА – это отдельная частица дисперсной фазы золя, т.е. микрогетерогенной (коллоидной) системы с жидкой дисперсионной средой. Мицеллы — частицы в коллоидных системах, состоящие из нерастворимого в данной среде ядра очень малого размера, окруженного стабилизирующей оболочкой адсорбированных ионов и молекул растворителя. Мицелла состоит из кристаллического или аморфного ядра и поверхностного слоя, включающего сольватно связанные молекулы окружающей жидкости. В зависимости от интенсивности межмолекулярного взаимодействия веществ дисперсной фазы и дисперсионной среды различают лиофобные и лиофильные золи. Строение лиофобных и лиофильных мицелл различно.

Золи лиофобные термодинамически неустойчивы. Вследствие избытка свободной межфазной энергии такие системы постоянно сохраняют тенденцию к распаду путем самопроизвольного укрупнения

коллоидных частиц. Мицеллы лиофобных золей, стабилизированных неэлектролитами, например неионогенными поверхностно-активными веществами, защищены от коагуляции сольватированными лиофильными группами молекул стабилизатора.

Золи лиофильные – темодинамически устойчивые системы. Поверхностный слой мицелл в таких системах образован лиофильными группами молекул вещества самой дисперсной фазы. С ростом концентрации структура и форма мицелл могут существенно меняться.

Представления о мицеллярном строении полимеров уступили место новой концепции пачечного строения полимеров.

Нерастворимых веществ нет. Даже твёрдые вещества, которые вроде бы являются нерастворимыми, тоже частично растворяются, при этом образуя мельчайшие частицы в растворителе мицеллы. Эти частицы проходят через фильтр. Они настолько мелкие и лёгкие, что не выпадают в осадок. Такие частицы (мицеллы) называют коллоидными.

К мицеллам относят также частицы в растворах поверхностно-активных веществ, называемые лиофильными коллоидами. В каждой молекуле длинный гидрофобный радикал связан с полярной (гидрофильной) группой. При образовании мицеллы несколько десятков или сотен молекул объединяются так, что гидрофобные радикалы образуют ядро (внутреннюю область), а гидрофильные группы — поверхностный слой мицеллы. Минимальную концентрацию поверхностно-активных веществ в растворе, при которой в системе образуются устойчивые мицеллы, находящиеся в равновесии с неассоциированными молекулами поверхностно-активного вещества, называют критической концентрацией мицеллоообразования. Если дисперсионной средой является органическая жидкость, ориентация молекул в мицелле может быть обратной: ядро содержит полярные группы, а гидрофобные радикалы обращены во внешнюю фазу (обратная мицелла).

Литература: 1. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. - М.: Химия, 1964. - 248 с. *2.* Каргин, В.А. Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд. / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский. - М.: Химия, 1967. - 232 с. *3.* Штаудингер, Г. Высокомолекулярные органические соединения; пер. с нем. / Г. Штаудингер. - Л.: ОНТИ, 1935. – 548 с. *4.* Захарченко, Н. Л. Структура и каталитические свойства системы трипсин - обращенная мицелла в условиях изменения температуры: дис. канд. техн. наук. - Казань: КНИТУ. - 2008. - 19 с.

МОДИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРОВ – это реакции полимеров, связанные с изменением структуры их макромоле-

кул, присоединением низкомолекулярных реагентов. На сегодняшний день известно множество реакций, позволяющих вырабатывать из одних полимеров другие. Все эти реакции разбиты на семь групп.

Реакция замещения. Продукты реакций замещения часто сохраняют некоторые свойства полимера, взятого за основу, а сверх того приобретают свойства «прививаемого» вещества.

Реакция структурирования. Примером реакции структурирования могут служить вулканизация каучуков сшивающими агентами. Каучук смешивается с серой и при нагревании превращается в резину.

Реакция деструкции. Путем деструкции нередко модифицируют и синтетические полимеры. В процессе производства их молекулам не всегда удается сразу придать нужную длину. Разрушаясь, они укорачиваются до желаемых размеров. Деструкция позволяет эффективно решать проблему отходов полимерного производства. Макромолекулы полимеров, распадаясь на элементарные звенья, превращаются в исходное сырье (в мономеры), которое снова можно запускать в производственный процесс.

Реакция присоединения. Реакции присоединения — еще одна группа процессов модификации полимеров. Молекулы исходного полимера или присоединяемого к нему вещества при этом должны содержать двойную связь: ее разрыв и делает возможным присоединение. Одна из простейших реакций такого типа — хлорирование каучука. Там, где в его макромолекулах атомы углерода соединены двойной связью, одна из этих связей рвется, и к обрывкам присоединяются атомы хлора. В результате каучук становится более жестким и тугоплавким.

Реакция отщепления. Описанный способ модификации — отщепление — противоположен реакции присоединения. Применяется он в разнообразных вариантах, которым присущи, однако, некоторые общие особенности. Отщепляющиеся атомы и группы атомов, как правило, объединяются в молекулы летучих веществ — воды, аммиака, водорода, хлористого водорода. Если в результате отщепления образуются кратные связи, то вещество темнеет и повышает свою электропроводность. Бывает и так, что отщепление приводит к образованию циклических группировок атомов. Благодаря этому вещество приобретает повышенную прочность и термостойкость.

Реакция изомеризации. Во всех реакциях модификации получаемый полимер в большей или меньшей степени отличался по составу от исходного полимера. Известны, однако, и такие процессы моди-

фикации, когда состав полимера остается прежним, изменяется лишь структура его макромолекул. Иными словами, полимер-сырье и полимер-продукт – это вещества-изомеры. Потому такие процессы и называются реакциями изомеризации.

Реакции обменные. Модификационные процессы в полимерах образуют совершенно особую группу. Если в разобранных прежде примерах исходили из единственного полимера и приходили к полимеру с той же структурой цепи, то в обменных реакциях между двумя полимерами различной природы полимерные макромолекулы обмениваются своими частями. Отсюда и название таких процессов — обменные реакции. Обмен приводит к тому, что образуется полимер, состоящий из макромолекул, в состав которых входят элементарные звенья обоих исходных полимеров.

Реакционная способность функциональной группы в макромолекуле такая же, как реакционная способность соответствующей функциональной группы низкомолекулярного соединения. Для реализации равной реакционноспособности необходимо по крайней мере, чтобы реакция была гомогенна, протекала в жидкой среде, а исходные, промежуточные и конечные продукты были в этой среде растворимы. Однако на практике выполнить эти условия довольно трудно, и поэтому реакцию низкомолекулярного соединения с полимером можно представить как протекающую через ряд последовательных стадий. Для одной макромолекулы эти стадии можно схематически изобразить:

$$(Э)n + xA \rightarrow (Э)(n\text{-}x)\,(ЭA)x\,,$$

где Э – элементарное звено макромолекулы полимера, функциональная группа которого способна реагировать с функциональной группой низкомолекулярного соединения А:

$$(Э)(n\text{-}x)\,(ЭA)x + yA \rightarrow (Э)(\,n\text{-}x\text{-}y)(ЭA)\,(x+y),$$

причем (x + y) < n. В этой связи степень превращения реакционноспособных групп у разных макромолекул полимера неодинакова, а состав продуктов реакции неоднороден. Конечные или промежуточные продукты реакции могут иметь разные конформации макромолекул, уменьшать или совсем терять растворимость в реакционной среде. В

результате принцип равной реакционноспособности будет нарушаться. Этому же способствует и появление конформационных, надмолекулярных и других эффектов, степень влияния которых на характер протекания данной реакции может изменяться по ее ходу.

Обычно в разбавленных растворах полимеров (концентрация не более 0,5 %) реакция протекает гомогенно (если низкомолекулярный реагент растворим в этом растворителе). В растворах большой концентрации (начиная с 1 % и выше) образуются вторичные надмолекулярные образования, называемые часто ассоциатами макромолекул. Реакция может приобрести гетерогенный характер, причем наружные макромолекулы в ассоциатах реагируют в первую очередь, а дальнейшее проникновение низкомолекулярного реагента внутрь ассоциата может оказаться затрудненным. Наличие в ассоциате ориентированных участков усиливает эти затруднения. По этим причинам в концентрированных растворах полимеров химические реакции с низкомолекулярными реагентами протекают медленнее и до меньших степеней превращения.

Еще большей неоднородностью характеризуются реакции, протекающие в массе полимеров. Еще более сложны реакции между макромолекулами, содержащими разные функциональные группы, способные химически реагировать друг с другом. Эти реакции могут завершаться образованием новых функциональных групп у исходных макромолекул, которые остаются линейными, или могут приводить к образованию химических поперечных связей между исходными линейными макромолекулами.

Литература: 1. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров: учебн. для хим.-технол. Вузов / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. - М.: Высш. шк., 1988. - 312 с. *2.* Шибаев, В.П. Модификация свойств синтетических полимеров. Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева, т. 7, С.147. *3*. Химическая модификация АБС-пластика, получаемого механохимическим путем / К.Г. Четвериков [и др.]. – Казань: КГТУ. - 2002. - 32 с. *4* Головина, Е.А. Радиационно-химическая модификация поверхности арамидных волокон / Е.А. Головина.- Бийск, 2004. - 23 с. *5*. Токарева, Н.В. Модификация биостабильных полимерных систем на основе сверхмолекулярного полиэтилена и сополимеров метилметакрилата в среде сверхкритического диоксида углерода: автореф. дис…канд. хим. наук / Н.В. Токарева. - М.: 2004. - 24 с.

МОДУЛЬ УПРУГОСТИ характеризует способность материала сопротивляться деформированию. Он является важной характеристикой полимера при использовании его в качестве конструкционного

материала. Значения модулей упругости при различных видах деформации существенно различаются.

Важнейшей деформационной характеристикой материала является величина деформации тела от приложенной нагрузки, которая называется деформационной кривой. На начальном участке зависимость σ от ε носит характер, близкий к линейному, и формально подчиняется закону Гука:

$$\sigma = E\varepsilon$$

Коэффициент пропорциональности E называется модулем упругости. Модуль упругости обычно определяют как $E=\partial\sigma/\partial\varepsilon$ при очень малых величинах деформации (3-10 %), при которых доля эластической деформации очень мала. Такой модуль упругости получил название начального модуля упругости или модуля Юнга (см. *МодульЮнга*). Для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, величина $E=\partial\sigma/\partial\varepsilon$ обусловлена высокоэластической и упругой деформацией и называется модулем высокоэластичности ($E_{вэ}$). Удельное значение нагрузки, при которой начинает развиваться вынужденно-эластическая деформация, называется пределом вынужденной эластичности или пределом текучести ($\sigma_т$). Предел текучести определяет максимальную нагрузку, при которой могут эксплуатироваться изделия из полимера в стеклообразном состоянии.

Если разрушению тела предшествует только упругая деформация, то такое разрушение называют хрупким разрушением. Если разрушению предшествует не только упругая, но и эластическая деформация, то такое разрушение называют пластическим разрушением. При снижении температуры вместе с переходом от высокоэластического к стеклообразному состоянию и далее ниже температуры хрупкости происходит повышение E, $\sigma_т$, $\sigma_р$. Увеличение скорости деформации ведет к возрастанию величины E, $\sigma_т$ и незначительно $\sigma_р$. Повышение молекулярной массы увеличивает полную деформацию полимеров, наиболее заметно это проявляется для вынужденно-эластической деформации. Зависимость σ(ε) в равновесных условиях определяют при статических режимах нагружения (когда один из механических параметров, т.е. напряжение или деформация, поддерживается постоянным) после полного завершения процессов механической релаксации. Вычисленное из этой зависимости отношение σ/ε называется равновесным модулем. Для стеклообразных полимеров,

когда релаксация практически исключена, имеют место «квазиравновесные» условия, и вместо равновесного модуля следует пользоваться понятием мгновенного модуля упругости, значение которого для очень многих полимеров при растяжении близко к $3 \cdot 10^9$ Н/м^2. Для материалов, находящихся в высокоэластическом состоянии, отношение σ/ε называется равновесным высокоэластичности. Его величина при малых деформациях составляет обычно 0,1-1,0 МН/м^2.

Литература: 1. Аскадский, А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев. - М.: Химия,1983. - 248 с. *2*. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров, 4-е изд. / перераб. и доп. учебн. пособие для хим. фак. ун-тов / под. ред. А.А. Аскадского / А.А. Тагер. - М.: Научный мир, 2007. – 573 с. *3*. Аскадский, А.А. Деформация полимеров / А.А. Аскадский. - М.: Химия, 1981. - 320 с. *4*. Гуль, В.Е. Прочность полимеров / В.Е. Гуль. - М.-Л.: Химия, 1964. - 228 с. *5*. . Бартенев, Г.М. Физика и механика полимеров /Г.М. Бартенев, Ю.В. Зеленов. - М.: Высш. шк, 1983. - 391 с. *6*. Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров, 4-изд. / перераб. и доп. / В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. - М.: Лабиринт, 1994. – 367 с.

МОДУЛЬ ЮНГА. Модулем продольной упругости конструкционного материала, или модулем Юнга, называют физическую величину, которая характеризует свойство материалов, обеспечивающее их сопротивление деформациям, действующим в продольном направлении. Параметр характеризует степень жесткости конкретного материала. Модуль назван фамилией Томаса Юнга - известного английского физика и ученого, который занимался исследованием процессов сжатия и растяжения для твердых материалов. Обозначается данная физическая величина латинской буквой Е. Измеряется модуль Юнга в паскалях. Параметр «модуль Юнга», или «модуль продольной упругости», используется при различных расчетах при испытаниях материалов на степень деформации при растяжении-сжатии, а также при изгибе. Большинству используемых конструкционных материалов свойственен показатель модуля Юнга достаточно больших значений, которые, как правило, имеют порядок 109 Па. Поэтому для удобства расчетов и записи используют кратную приставку «гига» (ГПа).

Графическое определение модуля Юнга возможно с помощью специальной диаграммы напряжений, на которой изображена кривая, получаемая при многократных испытаниях одного и того же материала на прочность. В этом случае физический смысл модуля Юнга заключается в нахождении математического отношения нормальных напряжений к соответствующим показателям деформации на определен-

ном участке диаграммы до конкретно заданного предела пропорциональности $\sigma_{пц}$. В виде математического выражения модуль Юнга выглядит следующим образом: $E=\sigma/\varepsilon=tg\alpha$. Модуль Юнга является еще и коэффициентом пропорциональности в математическом описании закона Гука, который выглядит следующим образом: $\sigma=E\varepsilon$. Поэтому непосредственная связь модуля продольной упругости с измеряемыми характеристиками поперечных сечений материалов, участвующих в испытаниях на жесткость, выражается с помощью таких показателей, как EA и E1. EA – это показатель жесткости при растяжении-сжатии материала в его поперечном сечении, где A – значение площади сечения стержня. E1 – это показатель жесткости при изгибе материала в его поперечном сечении, где 1 – значение осевого момента инерции, возникающем в сечении ипытываемого материала. Таким образом, модуль Юнга - это универсальный показатель, который позволяет с нескольких сторон характеризовать прочностные свойства материала.

Литература: Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА СРЕДНЕВЯЗКОСТНАЯ. Эта молекулярная масса близка к среднемассовому значению полимера и определяется измерением вязкости разбавленных растворов.

В случае если полимер состоит из одной фракции с очень близкими друг другу размерами молекул ($\bar{n} \approx \bar{w}$), он называется монодисперсным. Во всех остальных случаях $\bar{M}n < \bar{w}$, и отношение $\bar{M}w/\bar{n} > 1$ является мерой полидисперсности полимера.

Литература: 1. Гараев, И.Х. Лабораторный анализ компонентов СТРТ / И.Х.Гараев, А.В.Косточко, Т.И. Мухаметшин. - Казань, КНИТУ, 2015. - 72 с. *2*. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров /И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА СРЕДНЕМАССОВАЯ. К методам определения молекулярной массы, относят такие методы, которые основаны на установлении массы отдельных макромолекул: измерение скорости седиментации, скорости диффузии, светорассеяния в растворах полимеров. Значение среднемассовой молекулярной массы $\bar{M}w$ представляет собой произведение массы всех фракций полимера на молекулярную массу фракции, отнесенное к массе одной фракции:

$$\bar{M}w=\sum\frac{WiMi}{\sum Wi}=\sum NiMi^2/(\sum NiMi),$$

где Wi - масса фракции с молекулярной массой Mi, т.е. $Wi = NiMi$; $Ni -$ число молекул с молекулярной массой Mi.

Литература: 1. Гараев, И.Х. Лабораторный анализ компонентов СТРТ / И.Х.Гараев, А.В.Косточко, Т.И. Мухаметшин. - Казань, КНИТУ, 2015. - 72 с. *2.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. - Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА СРЕДНЕЧИСЛОВАЯ. Среднечисловую молекулярную массу рассчитывают методами, основанными на определении числа молекул в разбавленных растворах полимеров, такими как:

- понижение температуры замерзания раствора (криоскопия);
- повышение температуры кипения раствора (эбулиоскопия);
- определение числа концевых групп в макромолекулах;
- измерение осмотического давления раствора.

Получаемое при этих измерениях значение среднечисловой молекулярной массы $\bar{}$n представляет собой суммарную массу всех молекул в образце полимера, отнесенную к среднестатистической молекуле:

$$\bar{M}n=\sum \frac{NiMi}{\sum Ni},$$

где i изменяется от 1 до ∞; Ni – число молекул с молекулярной массой Mi.

Литература: 1. Гараев, И.Х. Лабораторный анализ компонентов СТРТ / И.Х.Гараев, А.В.Косточко, Т.И. Мухаметшин. - Казань, КНИТУ, 2015. - 72 с. *2.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. - Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

МОНОМЕР – это низкомолекулярное вещество, молекулы которого способны вступать в реакцию друг с другом или с молекулами другого вещества с образованием полимера. Способность мономера образовывать полимер определяется наличием активных групп -OH, - NHC=O, COOH и др., α- и β-циклов, двойных или тройных связей.

Мономеры различают по функциональности. Бифункциональными называют мономеры, имеющие две реакционноспособные функциональные группы, трифункциональными — соответственно мономеры имеющей, три и т. д. Строго говоря, монофункциональны-

ми мономеры быть не могут, так как такие вещества не способны к полимеризации, «обрывая» растущую полимерную цепь, но всё же могут использоваться для модификации молекулярной массы и молекулярно-массового распределения готового полимера и в качестве «активных разбавителей» для модификации технологических свойств реакционной смеси.

Функциональность мономера не является постоянной величиной и зависит от условий проведения реакции. Например, в реакциях с эпоксидными или глицидиловыми группами глицерин при температурах ниже 80 °C проявляет себя как бифункциональный мономер. При температурах выше 120 °C — как трифункциональный. Бифункциональные мономеры образуют линейные (строго говоря, линейно-разветвлённые) полимеры, трифункциональные и с более высокой функциональностью — сетчатые, «трёхмерные», характеризующиеся неплавкостью и нерастворимостью. Функциональность может быть и дробной величиной, если вычисляется по уравнению скорости реакции.

Литература: 1. Фирсов, Н.Н. Микробиология: словарь терминов / Н.Н. Фирсов. - М.: Дрофа, 2006. – 256 с. *2.* Химия и технология мономеров для синтетических каучуков / П.А. Кирпичников [и др.]. - М.- Л.: Химия,1981. – 264с.

МОРОЗОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – это способность этих материалов сохранять при низких температурах свои эксплуатационные свойства. Морозостойкость – это отсутствие хрупкости. Для эластомеров морозостойкость означает сохранение высокой эластичности при низких температурах. Для практических целей важна не только температурная граница морозостойкости, но и степень сохранения тех или иных свойств полимера при данной температуре. Критерии морозостойкости могут быть различными в зависимости от требований к материалу, связанных как с условием его «работы», так и с его исходными свойствами. Для стеклообразных полимеров морозостойкость – это отсутствие хрупкости. Для высокоэластичных полимеров (наряду с отсутствием хрупкости) основным является требование ограниченного снижения деформируемости или ограниченного повышения твердости, сохранения восстанавливаемости, отсутствие значительной кристаллизации. Таким образом, для эластомеров морозостойкость означает сохранение высокой эластичности. Поэтому для них температурной границей морозостойкости является температура

стеклования, тогда как для стеклообразных полимеров – температура хрупкости. Количественно морозостойкость характеризуют либо коэффициентом, который определяют как отношение значений какого-либо показателя механических свойств при низкой и комнатной температурах (например, отношение деформаций образца под одной и той же нагрузкой или отношение нагрузок, необходимых для создания одинаковой деформации) либо значением самой низкой температуры, при которой сохраняется требуемый уровень какого-либо свойства.

В свою очередь, необходимо различать морозостойкость техническую и теоретическую. Технической морозостойкостью следует считать способность полимерных материалов при воздействии низких температур в течение определенного промежутка времени сохранять эксплуатационные свойства, а именно развивать заданные значения деформации или противостоять разрушению. Теоретической же морозостойкостью следует называть нижний температурный предел начала сегментальной подвижности макромолекулярных цепей, когда в полимере возникают предельно малые релаксационные процессы при заданных скоростях воздействия и величине деформирующих сил, исключающие разрушение образцов полимера. Именно поэтому зачастую большее значение имеет не морозостойкость полимерного материала, а морозостойкость изделия, полученного из него.

Типы модификации полимеров, то есть направленное изменение физико-химических или химических свойств, можно разделить на три группы:

— структурное модифицирование, предполагающее изменение физико-механических свойств полимера без изменения его химического состава и его молекулярной массы, т.е. изменение надмолекулярной структуры полимера;

— модифицирование, осуществляемое введением в полимер способных взаимодействовать с ним веществ, в том числе и высокомолекулярных;

— химическое модифицирование — воздействие на полимер химических или физических агентов, сопровождающееся изменением химического состава полимера и его молекулярной массы, а также введение на стадии синтеза небольшого количества вещества, вступающего с основным мономером в сополимеризацию или сополиконденсацию.

Основными путями повышения морозостойкости аморфных полимеров является пластификация низкомолекулярными и полимерны-

ми пластификаторами, а кристаллических – сополимеризация и модификация, т.е. изменение свойств полимеров путем химического взаимодействия их с низкомолекулярными модификаторами.

Литература: 1. Потапова, Л.Б. Механика материалов при сложном напряженном состоянии. Как прогнозируют предельные напряжения – М.: Машиностроение – 1, 2005. – 244 с. *2.* Резинковский, М.М. Механические испытания каучука и резины, 2 изд. / М.М.Резиновский, А.И. Лукомская. - М.: Химия, 1968. - 500 с. *3.* Лукомская, А.И. Механические испытания каучука и резины /А.И. Лукомская. - М.: высш. шк., 1968. - 140 с. *4.* Скотт, Дж. Р. Физические испытания каучука и резины; пер. с англ. / Дж.Р. Скотт. - М.: Химия, 1968. - 316 с.

НАНЕСЕНИЕ ПЕЧАТИ НА ПОЛИМЕРЫ – это способ нанесения рисунков и текстов на изделия из полимерных материалов, таки как упаковочные материалы, шкалы для различных приборов, альбомы наглядных пособий из полимерной пленки. На изделия из большинства существующих полимерных пленочных материалов печать может быть нанесена без затруднений. На некоторые пленки (полиэтилен, политетрафторэтилен) нанесение рисунка невозможно без специальной обработки поверхности (активации). Однако после такой обработки полимер не может быть использован для пищевых продуктов из-за токсичности адсорбированных веществ. Поэтому предпочитают обработку полиэтилена открытым пламенем или в электрическом поле. Для активации полиэтиленовой пленки в электрическом поле используют автоматические машины. Активированная пленка сохраняет свою активность до 6 месяцев.

Печать на пленку осуществляется преимущественно эластографским (флексографским), этмографским (трафаретным) или глубоким (ротагравюрным) способами. Применяют также эластосферическую печать и тиснение красочной или металлизированной пленкой. Типографский и офсетный методы печати для этой цели используют редко, так как они не обеспечивают требуемого качества печати из-за специфических свойств применяемых в них красок.

Печать эластографическая производится с помощью эластичных рельефных (например, резиновых) печатных форм.

Печать этмографическая основана на применении формы-трафарета из капроновой или металлической сетки. При печати краска наносится на внутреннюю поверхность формы трафарета и продавливается с помощью резинового ракеля на поверхность полимерного материала. Главное достоинство способа – возможность нанесения на полимер плотного, толстого (до100 мкм) и непрозрачного слоя краски.

Печать глубокая позволяет наносить на изделия из полимерного материала тексты, одноцветные или многоцветные рисунки. При многоцветной печати печатание осуществляют последовательно с нескольких форм, каждая из которых служит для воспроизведения рисунка в одном цвете. При печатании многоцветных рисунков благодаря различной глубине ячеек в формах удается получить качественные отпечатки с использованием только трех цветов: голубого, пурпурного и желтого.

Тиснение красочной или металлизированной пленкой применяется для нанесения несложных изображений на изделия из полистирола и полиметилметакрилата. Для тиснения на изделиях из пластмасс применяют универсальные механические прессы малой мощности, оборудованные штампами с металлической печатной формой-пуансоном.

3D-печать, или «аддитивное производство», – процесс создания цельных трехмерных объектов практически любой геометрической формы на основе цифровой модели. 3D-печать основана на концепции построения объекта последовательно наносимыми слоями, отображающими контуры модели. Фактически 3D-печать является полной противоположностью таких традиционных методов механического производства и обработки, как фрезеровка или резка, где формирование облика изделия происходит за счет удаления лишнего материала (так называемое субтрактивное производство).

Термин «аддитивное производство» подразумевает технологии по созданию объектов за счет нанесения последовательных слоев материала. Некоторые методы аддитивного производства предусматривают возможность использования нескольких материалов, а также разных цветов в течение одного производственного цикла.

Выборочная лазерная плавка (SLM) отличается тем, что не спекает, а фактически расплавляет порошок в местах соприкосновения его с мощным лазерным лучом, позволяя создавать материалы высокой плотности.

Электронно-лучевая плавка (EBM) является похожим методом аддитивного производства металлических деталей (например, из титановых сплавов), но с использованием электронных пучков вместо лазеров. EBM основывается на плавке металлических порошков слой за слоем в вакуумной камере.

Существует метод струйной 3D-печати. В данном случае на тонкие слои порошка (гипса или пластика) наносится связующий ма-

териал в соответствии с контурами последовательных слоев цифровой модели. Процесс повторяется до получения готовой модели. Технология обеспечивает широкий диапазон применения, включая создание цветных моделей, навесных конструкций, использование эластомеров. Конструкция моделей может быть усилена за счет последующей пропитки воском или полимерами.

Основные методы аддитивного производства представлены в таблице:

Основные методы аддитивного производства

Метод	Технология	Используемые материалы
Экструзионный	Моделирование методом послойного наплавления (FDM или FFF)	Термопластики (такие как полилактид (PLA), акрилонитрилбутадиенстирол (ABS) и др.)
Проволочный	Производство произвольных форм электронно-лучевой плавкой (EBF3)	Практически любые металлические сплавы
Порошковый	Прямое лазерное спекание металлов (DMLS)	Практически любые металлические сплавы
	Электронно-лучевая плавка (EBM)	Титановые сплавы
	Выборочная лазерная плавка (SLM)	Титановые сплавы, кобальт-хромовые сплавы, нержавеющая сталь, алюминий
	Выборочное тепловое спекание (SHS)	Порошковые термопластики
	Выборочное лазерное спекание (SLS)	Термопластики, металлические порошки, керамические порошки
Струйный	Струйная трехмерная печать(3DP)	Гипс, пластики, металлические порошки, песчаные смеси
Ламинирование	Изготовление объектов методом ламинирования (LOM)	Бумага, металлическая фольга, пластиковая пленка
Полимеризация	Стереолитография (SLA)	Фотополимеры
	Цифровая светодиодная проекция (DLP)	Фотополимеры

Также существуют варианты устройств, осуществляющие ламинирование тонкими металлическими и пластиковыми листами.

Технология позволяет создавать модели со слоями из нескольких материалов с разной скоростью застывания.

Имплантанты медицинские из титана, созданные с помощью технологии EBM.

3D-печать используется для создания имплантантов и устройств, применяемых в медицине. Успешные операции включают такие примеры, как вживление титановых тазовых и челюстных имплантантов, а также пластиковых трахеальных шин. Наиболее широкое применение 3D-печати ожидается в производстве слуховых аппаратов и стоматологии.

3D-печать позволяет создавать полностью функциональные металлические изделия, вплоть до оружия. Будущее применение 3D-печати может включать создание научного оборудования с открытым исходным кодом для использования в открытых лабораториях и другого научного применения – реконструкции окаменелостей в палеонтологии, создания дубликатов бесценных археологических артефактов, реконструкции костей и частей тел для судебно-медицинской экспертизы, реконструкции сильно поврежденных улик, собранных с мест преступлений.

Литература: 1. Анилиновая печать. - М.: 1965. - С. 31. *2.* Трафаретная печать. - М.: 1965. *3.* Немировский, Ю.Л. Новые способы печати / Ю.Л. Немировский. - М.:1956. - 159 с. *4.* Франке, Й. 3D-MID - материалы, технологии,свойства; пер. с англ. / под ред. И. Волкова. Three-Dimensional Molded Interconnect Devices). – СПб: Профессия. - 2014. - 336 с.

НАНОКОМПОЗИТЫ. Особый класс полимерных композиционных материалов представляют полимерные нанокомпозиты, в полимерной матрице которых частицы наполнителя составляют 100 нм. Свойства таких материалов сильно меняются даже при очень малых концентрациях наполнителя благодаря его большой удельной поверхности. В настоящее время активно разрабатываются новые способы получения и исследуются свойства различных полимерных нанокомпонентов.

Нанотрубки и нановололокна углеродные, Углеродные нанотрубки и нановолокна, включая простые, двойные и многостеночные нанотрубки; простые и графитизированные нановолокна и вискерсы, а также нанотрубки с привитыми слоями и функциональными группами.

На рынке представлены различные виды относительно длинных (5-30 мкм), обычно – взаимопереплетенных-нанотрубок и нановолокон (диаметром 1-20 нм), а также короткие легко диспергируемые в различных средах нанотрубки и нановолокна длиной 0,5-2 мкм и диаметром 20-50 нм.

Нанокомпозиты на основе углерода получают по одностадийной технологии в результате одновременного формирования наночастиц углерода и связывающей их углеродной матрицы с образованием нанокомпозита системы углерод-углерод в одном и том же реакторе (неорганический, со сфероидными включениями).

Свойства углеродного нанокомпозита, многократно превосходящие свойства углеродных материалов традиционной технологии, обеспечивают работоспособность как передовых конструкций новой техники – термоядерный реактор, искусственный клапан сердца – так и традиционных элементов современного машиностроения – торцевые уплотнения высокотемпературных агрессивных сред, антифрикционные вкладыши газодинамических подшипников.

Композиты армированные фуллеренами (со сфероидными включениями) рассматриваются как перспективные материалы для работы в условиях ударных динамических воздействий, в частности, для брони и бронежилетов. Фуллерены — молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных форм углерода (другие — алмаз, карбин и графит) и представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из чётного числа трёхкоординированных атомов углерода.

Графен – монослой атомов углерода, полученный в октябре 2004 года в Манчестерском университете.

Графен – самый тонкий и самый прочный материал во Вселенной. Представьте себе углеродную пластину толщиной всего в один атом, но более прочную, чем алмаз, и пропускающую электричество в 100 раз лучше, чем кремний компьютерных чипов. Его уже сейчас сравнивают с появлением самых революционных изобретений, изменивших человечество. Крайне сложно предсказать сейчас практические области применения графена, но он однозначно изменит нашу жизнь.

Графен можно использовать, как детектор молекул (NO_2), позволяющий детектировать приход и уход единичных молекул. Графен обладает высокой подвижностью при комнатной температуре, благодаря чему (как только решат проблему формирования запрещённой

зоны в этом полуметалле) обсуждают графен как перспективный материал, который заменит кремний в интегральных микросхемах.

Сфера применения графена:

- сенсорные экраны;
- солнечные батареи;
- накопители энергии;
- сотовые телефоны;
- супербыстрые компьютерные чипы;
- высокочувствительные сенсоры для химического анализа жидкостей и газов, и т.д.

Нанотрубки – цилиндрическая молекула, часто составляемая из металлических окисей, и морфологически похожая на углеродной нанотрубку. Неорганические нанотрубки, как известно, произошли естественно в некоторых месторождениях полезных ископаемых.

Нанотрубки синтезируются из многих других неорганических материалов, таких как ванадиевая окись и окиси марганца, и исследуются для таких заявлений, как окислительно-восстановительные катализаторы и материалы катода для батарей.

Карбонат кальция большей частью добывается человеком из разного рода полезных ископаемых, после чего активно применяется в промышленности. Так, после очистки от посторонних примесей, это вещество активно используют при создании бумаги, продуктов питания, пластмассы, красок и резины. Ему нашлось место и при выработке бытовой химии, а также в строительстве. Карбонат кальция достаточно активно применяется при производстве продукции личной гигиены (к примеру, его добавляют в зубную пасту), а также в медицинской промышленности. При изготовлении пищи он обычно играет роль антислеживащего агента, а также разделителя в различных молочных продуктах.

Наночастицы металлические. Необычные свойства наночастиц связаны с тем, что, когда размеры частицы становятся соизмеримы с радиусом Бора или меньше него, классические размерные эффекты переходят в квантовые, и кинетическая энергия подчиняется принципу неопределенности. В металлическом макрообъекте высокая плотность состояний образует полосу проводимости с непрерывными уровнями энергии. А в наночастицах происходит расщепление энергии на дискретные уровни. Нанокластеры ведут себя как квантовые точки, т.е. свободные электроны в них, так же, как и в атомах, могут занимать только определенные разрешенные энергетические состояния.

Классический для коллоидной химии метод механического диспергирования твердых тел в различных мельницах практически не применяется в современной нанохимии из-за высокой энергоемкости, а главное, из-за сильной загрязненности продукта. Современные способы получения частиц нанометрового размера можно условно подразделить на 2 категории:

1) получение ультрадисперсных порошков на основе физических процессов диспергации, испарения и конденсации металла;

2) химический синтез наночастиц через восстановление или термическое разложение солей металлов и металлоорганических соединений.

В зависимости от агрегатного состояния используемой дисперсионной среды, методы получения наночастиц разделяются на газофазные и жидкофазные, при этом химические методы реализуются преимущественно в жидкофазном варианте, а большинство физических - в газофазном. Однако некоторые физические методы, такие, как лазерная абляция, принадлежат к универсальным, т.е. позволяют получать и сухие порошки, и жидкие коллоидные дисперсии наночастиц.

Литература: 1. Беданоков, А.Ю., Микитаев А.К., Борисов В. А., Микитаев М. А. Полимерные нанокомпозиты: современное состояние вопроса // Тезисы стендовых докл. I Межд. форума по нанотехнологиям, 3–5 декабря, 2008. Секция 4.3. — М., 2008. С. 26. *2.* Нанокомпозитные пластмассы: технологии, стратегии, тенденции. — http: //newchemistry.ru . *3.* Микитаев, А. К. Полимерные нанокомпозиты. Многообразие структурных форм и приложений / А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков. — М.: Наука, 2009. — 278 с. *4.* Фахльман, Б. Химия новых материалов и нанотехнологий / Б. Фахльман. - М.: Инфра-Инженерия. - 2011. - 800 с. *5.* Даниленко, В. В. Из истории открытия синтеза наноалмазов. Физика твердого тела, 2004, Т.46, вып. 4, С. 581—584. *6.* Долматов В. Ю. Современные промышленные возможности синтеза наноалмазов. Физика твердого тела / Долматов В.Ю. [и др.], 2004, Т. 46, вып. 4. - С. 596—600. *7.* Макаров, В. В., Лав А., Синицына О. В. Журнал Acta Naturae (рус. Tenne R., MargulisL., Genut M., Hodes G. Polyhedralandcylindrical structure softungstendisulphide // Nature. 1992. V. 360. P. 444. *8.* Ogihara H., Sadakane M., Nodasaka Y., Ueda W. Shape-Controlled Synthesis of ZrO_2 , Al_2O_3, and SiO_2 Nanotubes Using Carbon Nanofibers as Templates // Chem. Mater. 2006. V. 18, №21. P. 4981. *9*. Нанотехнологии. Азбука для всех /под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2008. — 368 с. *10*. Григорьева А. В., Аникина А. В., Тарасов А. Б. и др. Микроморфология и структура нанотрубок на основе оксида ванадия (V) // Докл. РАН. Химия. 2006. Т. 410, № 4. С. 482. *11*. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V. et al. // Science. 2004. V. 306. P. 666. *12*. Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. 2005. V. 102. P. 10451. *13*. GeimA. K., NovoselovK. S. // Nature Mater, 2007 - V. 6. P. 183.

НАПОЛНИТЕЛИ. Дисперсные наполнители – это наиболее распространенный вид наполнителей полимерных композиционных материалов (ПКМ), в качестве которых выступают разнообразные вещества органической и неорганической природы. Одним из основных назначений дисперсных наполнителей является снижение стоимости композиций. В основном это порошкообразные вещества с различным размером частиц - от 2-10 до 200-300 мкм. Обычно размер частиц не превышает 40 мкм, однако в последнее время используются частицы размером менее 1 мкм для создания нанокомпозитов. Содержание дисперсных наполнителей в ПКМ меняется в широких пределах - от нескольких процентов до 70-80 %. Такие ПКМ, как правило, изотропны, однако асимметрическая форма частиц при условии заметной ориентации в процессах переработки может приводить к возникновению некоторой анизотропии свойств - последняя более характерна для волокнистых наполнителей. Наполнение – это сочетание полимеров с твердыми компонентами, выраженную границу раздела с непрерывной полимерной фазой (матрицей) жидкими или газообразными веществами, которые относительно равномерно распределяются в объеме образующейся композиции и имеют четко выраженную границу раздела фаз.

Наполнение – один из основных способов создания композиционных материалов, резин, клеев, компаундов, лакокрасочных и других материалов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами.

Современная техника использует 4 основных группы (класса) материалов в качестве наполнителя полимеров со специфическим комплексом технологических и эксплуатационных свойств: металлы, керамика, полимерные и углеродные материалы. Их свойства определяются прежде всего типом связей, образующих соответствующие структуры:

Металлы – металлическая связь (соединения ионов в кристалле при помощи свободных подвижных электронов) с энергией связи 110-350 кДж/моль;

Керамика – ионная;

Материалы углеродные – сопряженные ковалентные связи;

Материалы полимерные – ионные и ковалентные связи.

Материалы, у которых в объеме (матрице) полимера распределены другие вещества или материалы, образующие области нано- или микромасштаба.

Литература. 1. Заикин, А.Е. Основы создания полимерных композиционных материалов /А.Е.Заикин, М.Ф. Галиханов. - Казань, КГТУ. - 2001. - 140 с. *2.* Наполнители для полимерных композиционных материалов (справочное пособие) / под ред. Г.С.Каца и Д.В. Милевски. - М.: Химия,1981. - 736 с. *3.* Усиление эластомеров / под ред Дж. Крауса. - М.: Химия, 1968. - 482 с.

НАПОЛНИТЕЛИ КРАСОК. Наполнителями красок называют твердые компоненты. В красках некоторые наполнители служат и пигментами, и наполнителями.

Перлит вспученный используется при производстве красок в качестве матирующей добавки. Он обладает более низкой плотностью, чем кизельгур, и более высокой способностью адсорбировать влагу.

Наполнитель перлитовый идеально соответствует всем требованиям, предъявляемым при производстве текстуированных красок и покрытий.

Различают следующие виды красок:

- акриловые краски;
- веталоцетиновые краски;
- водяные (клеевые) - полупрозрачная акварель, и заглушенная гуашь (сухие и жидкие краски);
- верховые краски (для ткани);
- восковые краски;
- гримировальные краски;
- казеиновые краски;
- карандаш;
- керамические краски;
- краски для волос;
- краски для тканей;
- краски для полиграфии;
- масляные краски, а также эмалевые краски, алкидные краски;
- металлизированные краски для полиграфии;
- переплётные краски;
- силикатные краски;
- смесевые краски;
- темпера - на основе яичного желтка;
- эмульсионные краски;

- краска для татуировки;

- шарлах.

Белила, или белые краски. В масляной живописи употребляются белила свинцовые, цинковые и для примеси — баритовые. Белила представляют собой белую, тяжелую, хорошо кроющую и скоро сохнущую краску. Лучшими белилами считаются кремниевые. Употребляются и в акварели, то есть собственно в гуаши. Свинцовые белила смешиваются иногда с баритовыми и получают тогда в продаже название венецианских.

Краски жёлтые

1) Неаполитанская жёлтая (сурьмянокислый свинец с некотоым оличеством окиси свинца) - самая светлая из всех жёлтых. Приготовляется масляная К. зеленоватого и красноватого тонов. От растирания железным шпателем темнеет. Сохнет медленно.

2) Кадмий - это есть сернистый кадмий. Продажный - может содержать некоторое количество свободной серы и некоторые другие вредные для постоянства цвета вещества.

3) Жёлтый ультрамарин (хромовокислый барит).

4) Цинковая жёлтая (хромовокислый цинк).

5) Так называемый хром (хромовокислый свинец) также находятся в списке продажных для живописи К., но они непрочны, одни - сами по себе, другие - в смешениях.

6) Индийская жёлтая прозрачная краска, одна из самых постоянных красок органического происхождения; привозится она из Тибета в Калькутту и оттуда - Европу; способ приготовления в точности неизвестен. Масляная и акварельная.

7) Гуммит - органическая жёлтая акварельная, очень прозрачная краска, ядовита. К жёлтым причисляются охры, необходимые краски, хотя цвет их нечистый и неяркий; цвет их происходит от окислов железа, входящих в их состав в количестве около 1/4.

8) Охра светлая, цвет - нечистый жёлтый.

9) Охра золотистая, темнее предыдущей, но с жёлто-золотистым оттенком.

10) Охра тёмная - уже почти коричневая.

11) Охра ручейная. Охры бывают различных оттенков, смотря по месту нахождения; в каждой стране есть свои охры, но им обыкновенно не дается местных названий, хотя итальянские охры поименованы. Очень продолжительное промывание перед стиранием красок на масле необходимо для улучшения их землисто-жёлтого цвета.

12) Марс двух или трёх оттенков, род искусственной охры, более прозрачный, чем натуральная охра. По способу приготовления очень дорогая.

13) Ауреолин.

14) Стронциановая жёлтая.

15) Платиновая жёлтая - обе английского приготовления, о которых, как о непостоянных, ограничимся упоминанием.

16) Сиена, или сиеннская земля, подходящая по составу к охрам, тёмна, но прозрачна, жёлто-коричневого цвета.

17) Жженая «зелёная земля».

18) Кассельская земля - прозрачная.

19) Кельнская земля. Это суть натуральные лигниты или бурый уголь - тон хорош, но не отличается постоянством.

20) Коричневая «Вандика» с химической точки зрения может быть признана прочной, если получена путем обжигания некоторых охр.

21) Умбра - землисто-коричневого цвета,

22) Жженая умбра - красно-коричневого цвета. Почти все охры одинаково употребительны для масляных и акварельных красок.

23) Жженая берлинская лазурь - коричневого цвета, иногда очень хорошего тона, что зависит от выбора берлинской лазури, не во всех фабрикациях тождественной.

24) Асфальт приготовляется из смолы Мертвого моря в Палестине. Без сиккатива или сушки битум вовсе не сохнет.

25) Мумия (пигмент).

26) Сепия - животного происхождения. Моллюск дает материал для этой ценной и превосходной краски.

27) Бистр, также акварельная краска, приготовляемая из сажи, образующейся при сжигании букового дерева, ныне употребляется мало.

28) Киноварь - сернистая ртуть по составу и как ртутный препарат - ядовита. Цвет её красный, разных тонов, что зависит от способа её получения (горная, китайская), употребляется как масляная и акварельная; стертая на масле сохнет очень медленно.

29) Скарлет (Scarlet), английская акварельная краска розового цвета, по составу - йодистая ртуть, от действия света скоро изменяется.

30) Кармин (акварельная и масляная) приготовляется из кошенили, непрочная для живописи органическая краска.

31) Краплак, или гаранс, напротив, отличается большой степенью неизменяемости. Краплаковый кармин (соединение гарансина и пурпурина, содержащихся в краппе) не уступает тоном кармину из кошенили, но гораздо прочнее последнего.

32) Свинцовый сурик - свинцовая по составу краска в смешениях, легко изменяющаяся. Жженые охры, акварельные и масляные, имеют красный нечистый и красно-коричневый цвет.

33) Охра светлая жженая.

34) Охра тёмная жженая.

35) Охра итальянская жженая. Подобный тон имеют некоторые натуральные земли.

36) «Земля Поццуоли». Жженая сиена - резкого красно-коричневого тона (акварельная и масляная).

37, 38) Braunrot есть составная и бывает прочная или непрочная, в зависимости от состава.

39 и 40) Английская красная - тон вроде жженой светлой охры, но более резкий; бывает светлая и тёмная.

41 и 42) Мертвая голова - светлая и тёмная. Эта краска, как и предыдущая, по составу - окись железа.

43) Малахитовая зелень, самая светлая из зелёных, редко приготовляется из малахита (по составу углекислая медь); обыкновенно — искусственная.

44) Мышьяковисто- и уксусно-кислую медь (в смешениях изменяющаяся) яркого и чистого светло-зелёного цвета.

45) Гидрат оксида хрома (масляная и акварельная).

46) Хромовая зелёная, тоже оксид (безводная) хрома, светлая и несколько мутная (масляная и акварильная).

47 и 48) Кобальтовая зелёная - светлая и тёмная. Светлая - холодно-зелёного цвета. Химический состав: оксид цинка с окисью кобальта; тёмный тон красив, но уступает гидрату оксид хрома.

49) Зелёная «Веронеза» - мышьяковисто- и уксуснокислая медь.

50) Зелёная земля, веронская и богемская: вторая более теплого тона, полупрозрачная, малокроющая, землисто-зелёного цвета.

51) Ультрамарин - превосходная синяя К., натуральная и искусственная. Первая, приготовленная из лазоревого камня (lapis lazulli), долгое время была единственной и продавалась буквально на вес золота. Лазоревый камень, сам по себе очень ценный, подвергается кропотливой механической обработке, после которой из минерала можно получить краску.

52) Кобальтовая синяя, называемая для краткости кобальтом, впервые получена французским физиком Тенаром (соединение глинозема с фосфорнокислым кобальтом).

53) Смальта только в Англии приготовляется, как масляная краска по неизвестному способу

54) Церулеум (Coeruleum) - зеленовато-голубого цвета, в Англии - масляная и акварельная краска. По химическому составу - оловянная кислота с оловяннокислым кобальтом; при огне не принимает фиолетового оттенка.

55) Берлинская лазурь, или прусская лазурь. Состоит из ядовитых элементов (синеродистое железо с синеродным железом) сама не ядовита. Цвет - синий, с легким зеленоватым оттенком.

56) Горная лазурь приготовляется из довольно редкого минерала азурита, отличающегося очень немного по составу от малахита.

57) Индиго - органическая, извлекаемая из растений, серовато-синяя краска, только в Англии употребляемая как масляная, обыкновенно же как акварельная. В некоторых смешениях изменчива.

58) Фиолетовый.

59) Кобальтовая фиолетовая «Сальвета» (фосфорнокислый кобальт),

60) Марганцовая фиолетовая (фосфорнокислый марганец) - все мало исследованы.

61) Чёрная из слоновой кости.

62) Черная из персиковых косточек.

63) Черная из виноградных жмыхов.

64) Черая из пробки - синеватого цвета, также называемая испанской, а в старину - ультрамарином бедных.

65) Кофейная чёрная.

66) Ламповая чёрная.

67) Свечная чёрная.

68) Костяная чёрная имеет явственный коричневый оттенок.

Таким образом главные краски для живописи: окислы железа (охры, жёлтые, красные, коричневые, умбра), хрома (хромовые окислы зелёные), кобальта (синие и зелёные), некоторые сернистые соединения (кадмий, киноварь - жёлтые, оранжевые, красные), соединения меди (зелёные и синие). По содержанию масла, необходимого для сообщения краске желаемых свойств, краски различаются между собой, но трудно в этом отношении дать точные указания, так как фабрикаты

не имеют постоянного состава. Притом заключения будут различны, считать ли эти относительные количества масла на вес или на объём.

Краски разделены на 4 разряда в отношении стойкости:

1) Вполне стойкими оказались: чёрная слоновой кости, охры жёлтая и красная, марс красный, венецианская красная, кобальт, ультрамарин, тёмный кадмий, сурьмяная жёлтая, хром зелёный (vert de chrome), зелёная земля, зелёная кобальтовая, жёлтый и оранжевый марсы, сиена жженая, коричневый марс, изумрудная зелёная (vert emeraude), индейская красная, фиолетовый марс, зелёная веронеза (vert veroneze), зелёная малахитовая, зелень Шееле, умбра натуральная, светлый кадмий.

2) Краски очень стойкие: берлинская лазурь, цинковая жёлтая минеральная.

3) Краски средней стойкости: гаранс, гуммигут, индейская жёлтая, кассельская земля.

4) К преходящим краскам причислены: кармин, киноварь, драконова кровь, лак резедовый (laque de gaude), гаранс некоторых номеров, лак жёлтый.

Из-красок масляных по стойкости подразделяются:

1) Абсолютно стойкие: белила цинковые, серебристые, чёрная слоновой кости, охры жёлтая и красная, красный марс, венецианская красная, сиена натуральная, хромовая зелень, зелёная земля, ультрамарин, кобальт, неаполитанская жёлтая, кадмий тёмный, сурьмяная жёлтая.

2) Краски весьма стойкие по степеням: коричневый марс, жженая сиена, зелёная кобальтовая, жёлтый марс, умбра жженая, изумрудная зелёная, индейская красная. Некоторые краски, стоящие в акварельных в первом разряде, попали во второй разряд в масляных красках.

3) Краски средней стойкости: малахитовая зелень, зелень Шееле, умбра натуральная, прусская, или берлинская лазурь, различные гарансовые лаки.

4) Краски преходящие: лимонно-жёлтая цинковая, жёлтый кадмий лимонный, резедовый лак, киноварь, минеральная жёлтая, жёлтая охра, индейская красная, венецианская красная, сиена натуральная, зелёная земля, зелёная окись хрома, прусская лазурь, кобальт, французский ультрамарин, ультрамариновый пепел и лимонная жёлтая,

Краски могут быть *предназначены* для раскрашивания или для окраски предметов, для создания живописных полотен, росписей, для

получения декоративных покрытий. После высыхания или полимеризации краски образуют окрашенную однородную плёнку, обычно непрозрачную или полупрозрачную. Ещё одним очень важным назначением красок является защита окрашиваемой поверхности. Они защищают металлы от коррозии, а древесину - от высыхания и гниения.

Литература: 1. Беляева, К.П. Лакокрасочные материалы для отделки изделий из дерева / К.П. Беляева, Т.В. Тодорова, Н.Г. Штанько. - М.: Химия, 1971. - 160 с. *2.* Шампетье, Г. Химия лаков, красок и пигментов Т. 2; пер. с фрац. / Г. Шампетье, Г. Рабатэ. - М.: Госхимиздат. - 1962. - 578 с.

НАПРЯЖЕНИЯ ОСТАТОЧНЫЕ – возникают тогда, когда молекулы полимера в отливке находятся в неравновесных конформациях. Качество изделия, полученного методом литья под давлением, зависит не только от усадки, но и от некоторых других факторов. Наиболее важным из них является отсутствие остаточных («замороженных») напряжений. Возникновение остаточных напряжений обусловлено наличием у полимера высокоэластических свойств. При снятии нагрузки с пресс-формы, вследствие увеличения вязкости при охлаждении, высокоэластическая деформация будет исчезать замедленно. Если же перед снятием нагрузки охладить модель (пресс-форму) до некоторой определенной температуры, то она останется замороженной в деформированном состоянии. В таких случаях говорят, что в модели содержатся остаточные (или замороженные) напряжения.

В аморфных полимерах запаздывающая высокоэластическая деформация с молекулярной точки зрения соответствует переходу в менее вероятное состояние (или конформацию). В этом случае происходит частичное вытягивание (ориентация) полимерных цепей в некотором определенном направлении.

Таким образом, замораживание деформированной механической модели соответствует замораживанию частично ориентированных цепей полимера. Следовательно, ориентация молекул полимера, сопровождающаяся охлаждением – непосредственная причина возникновения остаточных напряжений.

Остаточные напряжения в полимере вызывают появлению небольших трещин на поверхности изделий. В отливках эти волосные трещины ориентированы вдоль направления потока полимера, и их образование связано с ориентацией молекул. Волосные трещины могут возникать и при быстром охлаждении изделия. Неравномерное охлаждение (а, следовательно, и усадка) приводит к возникновению

растягивающих напряжений, которые развиваются на поверхности отливки и разрушают ее в направлениях наименьшей прочности. В изделии, на поверхности которого образовался ориентированный слой, наиболее часто разрушение происходит вдоль линий ориентации молекул полимера.

Остаточные напряжения снижают температуру, при которой отливка начинает коробиться. Если в отливке сохранились остаточные напряжения, то коробление начинается при такой температуре, когда становится заметной скорость восстановления эластических деформаций.

Прочностные свойства ориентированных пленок зависят от направления ориентации. Это особенно заметно при рассмотрении таких показателей, как прочность на изгиб, которая в большей степени определяется поверхностными, а не объемными свойствами (аналогично испытаниям полимеров с надрезом). Так, испытания полистирола на изгиб показал, и что пределы прочности на изгиб в продольном и поперечном направлениях отличаются почти на порядок ($1{,}1 \cdot 10^8$ н/м^{2}в продольном направлении и $4{,}2 \cdot 10^7$ н/м^2 - в поперечном направлении).

Литература: Мак-Кельви, Д.М. Переработка полимеров; пер. с англ. / Д.М. Мак-Кельви. - М.: Химия, 1965. - 442 с.

НОМЕНКЛАТУРА КРАСИТЕЛЕЙ. Красители выпускают в продажу обычно под торговыми названиями. За рубежом – это фирменные названия, защищенные патентами. Поэтому часто одинаковые по химическому строению синтетические красители разные фирмы выпускают под различными названиями. В основе отечественной номенклатуры лежит техническая классификация красителей. Первое слово в названии красителя синтетического определяет принадлежность к классу или группе по технической классификации (например, прямой, кислотный, катионный, жирорастворимый, пигмент), второе – цвет красителя (желтый, сине-черный, чисто-голубой, ярко-красный и т.п.). Затем могут перечисляться наиболее важные свойства красителя (например, светопрочный, прочный) или указывается его принадлежность к классу по химической классификации (например, антрахиноновый, фталоцианиновый), а также специфические области применения (для кожи, меха и т.п.). После слов в необходимых случаях вводят буквы, указывающие на оттенок окраски: Ж, К, С, З, О – соответственно желтоватый, красноватый, синеватый, зеленоватый, основной оттенок данного цвета; цифры перед буквами означают более резко

выраженный оттенок (например, красный 2С имеет более синеватый оттенок, чем красный С). Другие буквы указывают на особые свойства красителя. Так, «Х» в названии прямых красителей синтетических означает, что устойчивость окраски к стирке может быть повышена обработкой солями хрома, а в названии кубовых и активных – что крашение можно производить по, так называемому, холодному способу (при пониженной температуре 30-40 °С). «М» в названии прямых, кислотных синтетических красители указывает, что они являются комплексами металлов (Cu, Co или др.), в названии кубовых – что они предназначены для крашения меха, в названии лаков - что это - соли марганца. Для некоторых синтетических красителей сохранились традиционные названия, напимер, индиго, ализарин, сафранин.

Литература: 1. Чекалин, М.А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов / М.А. Чекалин, Б.В. Пассет, Б.А. Иоффе. - Л.: Химия, 1980. - 472 с. *2.* Степанов, Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б.И. Степанов. - М.: Химия, 1984. - 588 с. *3.* Гордон, П. Органическая химия красителей; пер. с англ. / П. Гордон, П. Григори. - М.: Мир, 1987. - 344 с. *4.* Лисицын, В. Н. Химия и технология промежуточных продуктов /В.Н. Лисицын. - М.: Химия, 1987. - 368 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ (БРОМНОЕ ЧИСЛО).

Наличие двойных связей в полимере может указывать:

- на присутствие исходных веществ (если исследуемый полимер получен полимеризацией непредельных мономеров);
- наличие двойных связей, оставшихся в полимере, например, при полимеризации диенов;
- на процесс образования или деструкции полимера.

Существуют несколько инструментальных методов определения двойных связей.

Надежным способом определения двойных связей в полимерах является *метод ИК–спектроскопии* (см. *ИК-спектрометрия*), применяемый для исследования непредельных полимеров. Наиболее распространенный прием определения двойных связей в ИК-спектроскопии - метод абсолютной градуировки с применением в качестве эталонов модельных полимеров с известным содержанием двойных связей того же типа, что и в исследуемом полимере.

Радиометрический метод основан на измерении активности радиоактивного изотопа углерода или водорода (трития). Метод имеет высокую чувствительность, но он менее избирателен, чем спектральные методы, и применяется только в тех случаях, когда известно зара-

нее, что изучаемая двойная связь не участвует, например, в образовании поперечных связей.

Хроматографический метод (см. *Хроматография полимеров*) также имеет высокую чувствительность, но он пригоден только для определения двойных связей винильного типа, стоящих у атома кремния. Он основан на расщеплении химических связей в полимере реагентом, специфическим для связи Si-C. При этом винильная группа превращается в этилен и определяется затем методом газовой хроматографии.

Метод ядерного магнитного резонанса редко применяется для определения двойных связей из-за недостаточной чувствительности.

Метод определения температуры стеклования (см. *Стеклование*) основан на обнаруженной А. И. Якубчик прямой зависимости морозостойкости бутадиеновых каучуков от содержания в их макромолекулах боковых винильных групп.

Для определения двойных связей применяют также *химические методы,* основанные на реакциях галогенирования, гидрирования и озонирования. Из них благодаря простоте проведения анализа наибольшее распространение получили методы галогенирования, несмотря на то, что они достаточно специфичны, и интерпретация результатов иногда оказывается сложной из-за побочных и вторичных реакций, идущих параллельно с основной реакцией. Сущность метода заключаетя во взаимодействии анализируемого вещества с измеренным количеством галогена (брома, йода) и дальнейшим определением неизрасходованного остатка галогена йодометрически.

Метод озонирования. Реакция озона с двойной C=C связью известна с 1855 г., когда К. Шенбейн впервые проозонировал этилен. Реакция озона с двойной связью олефина является одной из самых быстрых реакций, она легко протекает в широком интервале температур от -180 до +300 °C. Ее скорость, как правило, лимитируется только скоростью подвода реагентов в зону реакции.

Литература: 1. Торопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белогородская, В.М. Бондаренко. - М. – Л. : Химия, 1972. – 416 с. *2.* Рейхефельд, В.О. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам / В.О. Рейхефельд, Л.Н. Еркова, В.Л. Рубан. – М. : Химия, 1967. - 228 с. *3.* Серенсон, У. Препаративные методы химии полимеров / У. Серенсон, Т. Кемпбел. – М.: ИЖ, 1963. - 399 с. *4.* Галицкая, И.М. Методы получения, анализа и испытаний НЦ. Лабораторный практикум / И.М. Галицкая, В.П. Дубина, С.И. Шидяков. – М.: ЦНИИНТИ, 1990. - 148 с. *5*. Анализ полимеризационных пластмасс / В.А. Баландина [и

др.]. - М.-Л.: Химия, 1965. - 512 с. *6.* Патент РФ № 1712824 от 08.01.1990. Способ определения двойных связей в полимере и устройство для его осуществления. *7.* ГОСТ 2070-82. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов. *8.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА. Кислотное число – это количество КОН или NaOH (мг), расходуемое на нейтрализацию 1 г полимера. Для определения кислотного числа точно отвешенную (с точностью до 0,0002 г) навеску полимера (~ 1 г) растворяют в $CHCl_3$, CCl_4 или в другом подходящем растворителе, нагревают в течение 1 ч с вертикальным обратным холодильником и оттитровывают свободную кислоту 0,1 н водным раствором щелочи в присутствии фенолфталеина:

$$Кислотное\ число = \frac{56,1(V_1-V_2)N}{a},$$

где V_1 и V_2 – объемы КОН, пошедшие на титрование соответственно в холостом и рабочем опытах, мл; N – нормальность раствора щелочи; a – навеска полимера, г; $56,1$ – масса КОН в 1 мл 1 н раствора, мг.

Кислотное число определяют по ГОСТ 32327-2013. Нефтепродукты. Определение кислотного числа потенциометрическим методом.

Литература: Торопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В, Белогородская, В.М. Бондаренко. – Л. : Химия, 1972. - 416 с.

ОРГАНОПЛАСТИКИ (органоволокниты) – это полимерные конструкционные материалы, содержащие в качестве наполнителя органические волокна. Это самый старый вид полимерных конструкционных материалов, появившийся в начале XX в. В начале развития органопластиков их армировали природными органическими волокнами – хлопчатобумажными, льняными, джутовыми, целлюлозными. Однако недостаточно высокий уровень прочности, жесткости, термостойкости и дефицитность природных волокон привели к постепенному вытеснению их синтетическими волокнами – капроном, нитроном, найлоном, лавсаном и др.

Отличительные особенности органопластиков – их низкая плотность (1000–1400 кг/м^3). Высокая стабильность свойств, низкая

пористость, повышенная пластичность и ударная вязкость, низкая теплопроводность (в 2-3 раза ниже, чем у стеклопластиков).

В последние годы разработаны новые типы органических волокон, из которых наиболее прочные и жесткие созданы на основе ароматических полиамидов. При концентрации этих волокон 60 об. % однонаправленные органопластики на эпоксидной основе имеют плотность 1300 кг/м^3, прочность при растяжении вдоль волокон 10 кгс/мм^2, а поперек волокон – 2,8 кгс/мм^2, модуль упругости при сжатии – 8500 кгс/мм^2 вдоль волокон – 500 кгс/мм^2 поперек волокон. Удельная прочность у этих органопластиков при растяжении вдоль волокон выше, чем у стекло- и углепластиков, однако по жесткости они уступают последним. Недостаток органопластиков – их низкая прочность при сжатии. Ударная вязкость органопластиков с найлоновыми волокнами доходит до 2000 кгс/см, с волокнами типа PRD-49 – до 300–500 кгс/см.

Иногда изготовляют так называемые самоармированные органоволокниты. Это материалы, в которых матрица и арматура имеют одинаковый химический состав, но различную структуру. Так, полиимидные смолы армируют полиимидными волокнами. Поскольку материалы в виде тонких нитей намного более прочны, чем массивные тела, прочность самоармированной смолы сказывается выше, чем неармированной.

Часто в качестве наполнителя используют органические волокна совместно с другими типами волокон – стеклянными, углеродными, борными и др. Это позволяет регулировать свойства полимерных конструкционных материалов в широких пределах. Органопластики используют в качестве конструкционных материалов. Их применение в сотовых конструкциях, панелях пола и потолка, дверях, перегородках, передних и задних стойках крыльев самолетов позволяет резко снизить массу конструкций и увеличить их полезную мощность. Органопластики широко применяют в электро- и радиотехнике для изготовления корпусов приборов, радиопрозрачных обтекателей антенн, изоляторов. Их используют и в теплозащитных устройствах.

Литература: 1. Тюкаев В. Н., в кн.: Пластики конструкционного назначения / под ред. Е. Б. Тростянской, М. – 1974. - С. 120-203. *2*. Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски; пер. с англ., М.: 1981. *3*. Справочник по композиционным материалам / под ред. Дж. Любина; пер. с англ. - М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.

ОРИЕНТАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ – это процесс, заключающийся в переводе макромолекул в выпрямленную конформацию.

Способность переходить в ориентированное состояние с возникновением резкой анизотропии механических, теплофизических, электрических и термодинамических свойств полимеров является их отличительным качеством в сравнении с низкомолекулярными веществами. Возможность такого перехода связана с собственной анизотропией макромолекул и существованием преимущественного направления действия межатомных сил – вдоль главных цепей макромолекул.

Переход полимерных систем в ориентированное состояние происходит, как правило, в условиях деформационных воздействий, в частности, внешнего растягивающего напряжения. При этом изменяется конформация макромолекул, а также происходит перестройка надмолекулярной организации. Вследствие сложности строения макромолекулы, наличия малых и больших структурных элементов, возможна ориентация как молекулы в целом, так и ее частей. Реализация ориентированного состояния носит релаксационный характер, т.е. зависит от соотношения времени релаксации и времени действия внешней силы деформирования.

Поскольку полимеры в ориентированном состоянии по многим свойствам схожи с жидкими кристаллами, для них применяются аналогичные количественные оценки и методы, определяющие степень ориентации макромолекул.

Факторы, влияющие на ориентируемость макромолекул:

- Влияние растворителя на гибкость, приводящее к изменению конформации цепи. Если изменение взаимодействия с растворителем переводит полимер в более жесткую конформацию, то в присутствии растворителя кристаллическое состояние может оказаться выгодным и для более гибких в исходном состоянии полимеров;

- Под воздействием сдвиговых усилий ориентация макромолекул может происходить при растяжении полимера, течении его раствора или расплава;

- При высоких давлениях (несколько тысяч атмосфер) возможно достижение ориентированного состояния в полимере. При повышении давления возрастает доля конформаций, занимающих меньший свободный объем и одновременно обеспечивающих компактную упаковку.

Для ориентированного состояния полимеров характерна анизотропия термодинамических свойств, особенно ярко проявляющаяся в различном характере изменения температуры плавления пленок при растяжении в разных направлениях. Если в процессе растяжения макромолекулы претерпевают конформационный переход типа спиральклубок, сопровождающийся увеличением гибкости, то изменение температуры плавления с нагрузкой может оказаться немонотонным. Аналогичным образом меняется и температура растворения. Нагрузка способствует контактам цепей, образованию их ансамблей, препятствует проникновению растворителя, т.е. $\Delta H_{кофиг}$ – увеличивается, а $\Delta S_{конфиг}$ – падает.

Существуют три основные возможности достижения ориентационного надмолекулярного порядка:

- сборка;
- перестройка;
- прямое генерирование.

Сборка характерна для биологических систем типа фибриллярных белков.

Перестройка сводится к преобразованию под действием силового поля при повышенной температуре или в присутствии пластификатора исходной сферолитной или ламелярной структуры в фибриллярную. Одной из разновидностей перестройки является вытяжка. Она может быть: одноосной (с ее помощью получают волокна), двухосной (пленка), плоскосиммметричной (пленки-мембраны).

Прямое генерирование, или «направленная полимеризация», в ходе которой идет одновременная кристаллизация выпрямленных цепей.

Кристаллизация из ориентированных расплавов в отличие от покоящихся протекает по механизму межмолекулярной нуклеации, которая приводит к образованию кристаллов с выпрямленными цепями. Если использовать многоступенчатую вытяжку с последовательным подъемом температуры до значений, близких к температуре плавления, можно значительно увеличить прочность полимерных изделий.

Литература: 1. . Вундерлих, Б. Физика макромолекул; пер. с англ. / Б. Вундерлих. - М.: Мир, 1976. - 623 с. *2.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *3.* Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / под. ред. А.Я. Малкина и С.П. Папкова. М.: Химия, 1980. - 280 с.

ОТВЕРДИТЕЛИ – это вещества, обусловливающие отверждение реакционно-способных олигомеров. По характеру действия различают следующие вещества:

1. Собственно отвердители, вещества, молеулы которых реагируют с функциональными группами олигомера и входят в структуру образующегося полимера.
2. Инициаторы и катализаторы отверждения.

Отвердители применяют при отверждении олигомеров с небольшим числом функциональных групп или с функциональными группами, не способными реагировать между собой с образованием трехмерно гополимера.

Инициаторы отверждения – это вещества, распадающиеся в условиях отверждения с образованием свободных радикалов. Они вызывают отверждение олигомеров, содержащих ненасыщенные группы, по механизму радикальной полимеризации. Введение инициаторов отверждения в полиэфирные смолы позволяет снизить температуру отверждения до 20^{o}C. Катализаторы отверждения ускоряют процесс отверждения. Катализатор не участвует в образовании трехмерной сетки, остается в отвержденном материале и может влиять на его свойства.

Отвердители используются только с олигомерами, имеющими в своем химическом строении реакционно-способные функциональные группы (РФГ). К ним относятся фенолоформальдегидные олигомеры новолачного и резольного типа, эпоксидные и алкидные смолы, а также ненасыщенные полиэфирмалеинаты и полиэфиракрилаты.

Количество отвердителя должно быть стехиометричным содержанию РФГ в отверждаемом олигомере. Недостаток отвердителя приводит к резкому ухудшению физических свойств реактопласта, избыток — к его пластификации и, как следствие, к снижению теплостойкости и модуля упругости.

Отвердители должны растворяться в олигомере (в том числе в его расплаве), обеспечивать требуемые по технологии жизнеспособность композиции, скорость и полноту отверждения, быть нетоксичными.

Требования жизнеспособности и одновременно - высокой скорости отверждения для изотермических условий процесса - являются взаимоисключающими. Для получения требуемого эффекта исполь-

зуют ступенчатый режим нагрева, УФ-облучение, а также различные инициаторы и катализаторы.

Литература: 1. Системы УФ-отверждения //Дж. Кенни. – Журн. «Флексография» № 03, 2006. *2.* Справочник по композиционным материалам / Handbook of composites / под ред. Дж. Любина. Т. 1. — М.: Машиностроение, 1988. - 448 с.

ОТХОДЫ ПОЛИМЕРОВ – это предметы или продукты, произведенные из полимеров или содержащие в своем составе значительную часть полимеров, которые частично или полностью утратили свои потребительские свойства и являются непригодными для дальнейшего использования, за исключением вторичной переработки.

Все используемые в производстве полимеры делятся на семь видов, каждый из которых имеет свою характеристику и символическое обозначение (таблица).

Классификация полимерных отходов

Тип полимера	Название полимера	Описание (свойства)
1	2	3
№1. ПЭТ (PET)	Полиэтилентерфталон	Является продуктом поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой. В аморфном состоянии имеет вид твердого бесцветного вещества, а в кристаллическом - белого непрозрачного. Обладает хорошей вязкостью, прочностью и износостойкостью. Основное применение - для изготовления пластиковых упаковок (бутылок, банок, коробок и т.д.). Широко применяется в химической промышленности, транспортных и конвейерных технологиях, приборостроении и т.д. Однако ПЭТ-упаковка имеет существенный недостаток, заключающийся в том, что она (тара) способна пропускать в бутылку УФ-лучи и кислород, что сокращает срок годности продукта. Однако очень хорошо поддается переработке и вторичному использованию.

Продолжение табл.

1	2	3
№2. ПДВ (HPDE)	Полиэтилен высокого давления (низкой плотности)	Получают полимеризацией этилена при высоком давлении в трубчатых реакторах. ПДВ выпускают различных марок, каждая из которых имеет свое применение. Из ПДВ производятся различные виды пленок и пакетов; канистр для моторного и машинного масел; бутылок для отбеливателей, моющих средств, шампуней и т.д. Обладает хорошей прочностью при растяжении и сжатии, стойкостью к ударам, химической стойкостью.
№3. ПВХ (PVC)	Полихлорвинилхлорид(винил, виннол, вестолит, корвик, сикрон, джеон, сумилит)	Пластмасса белого цвета, термопластичный полимер винилхлорида. Получается суспензионной или эмульсионной полимеризацией винилхлорида. Обладает химической стойкостью к щелочам, некоторым кислотам и растворителям. Недостаток - малая морозостойкость (до -15 °С). Не горит на воздухе. Данный вид пластика практически не подвергается переработке. Более того, обладает способностью проникать в продукты питания, т.е. в организм человека. Это опасно для здоровья, поскольку в своем составе он содержит токсичные добавки (фталаты, тяжелые металлы и др.). Основной способ утилизации - сжигание, в результате которого образуются высокотоксичные хлорорганические соединения - диоксиды. Применяется для электроизоляции проводов и кабелей, для производства натяжных потолков, искусственных кож, обувных пластикатов, виниловых пластинок.
№4. ПНД (LDPE)	Полиэтилен низкого давления (полиэтилен высокой плотности)	Получают суспензионным и газофазным методами: полимеризация этилена при низком давлении на комплексных малоорганических катализаторах в суспензии, а в газовой фазе на комплексных металлоорганических катализаторах на носителе. Применяется для производства различных пленок, пакетов и других упаковок. Характеризуется прочностью при растяжении и сжатии, низким сопротивлением удару, высокой водонепроницаемостью и химической стойкостью по отношению к агрессивным средам.

Окончание табл.

1	2	3
№5. ПП (PP)	Полипропилен (полимер пропилена)	Продукт полимеризации пропилена в присутствии металлокомплексных катализаторов. Выпускается в виде порошка белого цвета, нерастворимого в воде или гранул с насыпной плотностью. Имеет небольшую плотность, но обладает стойкостью к истиранию, к высоким температурам, почти не подвергается коррозионному растрескиванию. Из полипропилена изготовляют крышки для бутылок, диски, бутылки для сиропа и кетчупа, стаканчики для йогурта, упаковки для фотопленок.
№6. ПС (PS)	Полистирол	Является продуктом полимеризации стирола (винилбензола). Выпускается в виде прозрачных гранул. Обладает прочными диэлектрическими свойствами и морозостойкостью (до -40°С), однако химическая стойкость невысокая. Подвергается простой переработке. Из полистирола производят одноразовую посуду, игрушки, упаковки. Также применяется в строительной индустрии, в медицинском направлении (одноразовые инструменты, части систем переливания крови). Также в производстве диэлектрических антенн, опор коаксиальных кабелей.
№7. Другие (Other)	Другие	Это смесь различных пластиков. Полимер, обозначенный такой цифрой, не может быть переработан и заканчивает свой жизненный цикл на свалке или в печи мусоросжигательного завода.

Сегодня полимерные отходы составляют примерно двенадцать процентов от всего бытового мусора, и их количество постоянно растет. И естественно, что вторичная переработка полимеров сегодня является одной из самых остро стоящих проблем, ведь без нее человечество может буквально утонуть в горах мусора.

Утилизация полимеров сегодня является не только проблемой, но и весьма перспективным направлением бизнеса, поскольку из казалось бы бросового сырья – бытового мусора, можно получить множество полезных веществ. К тому же данная технология переработки мусора (ТБО) является куда более безопасным методом утилизации по-

лимерных отходов, чем традиционное сжигание, которое наносит ощутимый вред экологии.

Литература: Научно- практический журнал «Твердые бытовые отходы».

ПАРАМЕТР ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ЦВЕТКОВА. Наиболее распространенной количественной характеристикой ориентации является величина $\overline{\cos^2\theta}$, где θ – угол между осями данного участка макромолекулы и ориентации образца, используется так же, как и для жидкокристаллического состояния. Параметр Цветкова (F). Параметр Цветкова не является однозначной и исчерпывающей характеристикой ориентации полимеров, и поэтому, с одной стороны, разные прямые структурные методы (двойное лучепреломление, рентгеноструктурный анализ, ИК-дихроизм, акустические, поляризация люминесценции с введением соответствующих меток, ЯМР и т.п.) практически всегда дают различные численные значения F, даже в рамках одного метода, получаются для ориентированных полимеров с заведомо различными структурами.

Удобным, но также не вполне однозначным параметром, которым пользуются для обозначения легкости, с которой в технологических условиях удается достичь максимальной ориентации волокна, является ориентационная податливость ξ, определяемая обратным значением работы ориентации E и значением γ.

$$\xi = (E\gamma)^{-1}.$$

Для оценки ориентации макромолекул используется также степень свернутости x, равная отношению расстояния между концами цепи hк контурной длине L:

$$x = \frac{h}{L}$$

Наличие молекулярной ориентации в структуре может быть охарактеризовано экспериментально по величине двойного лучепреломления:

$$\Delta n = \frac{2\pi(n_0^2 + 2)^2}{45n_0} N(\alpha - \alpha_2) f(\lambda),$$

где n_0 – среднее значение показателя преломления; N – число сегментов в единице объема; $\alpha - \alpha_2$ – разность значений поляризуемости по главным направлениям.

Функция $f(\lambda)$ зависит от степени вытяжки λ полимера:

$$f(\lambda) = \lambda^2 - \lambda^{-1}.$$

Литература: Физикохимия полимеров /А.М. Кочнев [и др.] Казань: «Фэн», 2003. - 536 с.

ПАРАМЕТРЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО СРОДСТВА.

Истинность растворов полимеров характеризуется их подчинением законам термодинамики, что позволяет оценить сродство полимера и растворителя, а также термодинамическую устойчивость системы полимер - растворитель.

Свойства растворов полимеров в первую очередь зависят от молекулярной массы и геометрических характеристик макромолекул. В разбавленных растворах макромолекулы принимают форму статистического клубка и занимают неперекрывающиеся элементы объема – координационные сферы. При увеличении концентрации раствора координационные сферы соседних макромолекул начинают перекрываться. При этом в разбавленных растворах концентрация полимера внутри координационной сферы выше средней концентрации раствора, тогда как в концентрированных растворах они примерно равны. На этом основан так называемый структурный критерий разделения растворов полимеров на разбавленные и концентрированные. Согласно П. Дебаю критерием такого разделения может служить величина 1/[η], где [η] – характеристическая вязкость, соответствующая концентрации раствора, при которой происходит перекрывание координационных сфер. Поскольку [η] монотонно увеличивается с ростом молекулярной массы, то, чем она больше, тем при меньшей концентрации раствор можно считать концентрированным.

Так как переход от разбавленных растворов к концентрированным связан с «обезличиванием» отдельных макромолекул, то изучение концентрированных растворов позволяет описать структуру, термодинамические, механические и реологические свойства системы в целом. Изучение разбавленных растворов дает сведения о свойствах индивидуальных макромолекул (размерах, форме, жесткости).

Для описания поведения растворов при постоянных давлениях P и температуре T используют изобарно-изотермический потенциал G (иногда его называют свободной энергией F), который связан с энтальпией и энтропией соотношением

$$G = H - TS = U + PV - TS,$$

где U – внутренняя энергия; V– объем тела.

При растворении происходит изменение G:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔG, ΔH, ΔS – разность соответствующих величин в растворе и в исходном состоянии.

Уменьшение свободной энергии при растворении $\Delta G<0$ свидетельствует о самопроизвольном растворении и переходе системы в более термодинамически выгодное состояние. В состоянии равновесия ΔG минимально. Величина ΔH характеризует как изменение внутренней энергии ΔU, так и изменение объема ΔV системы при растворении. Если взаимодействие между разнородными полимерами больше, чем между однородными, происходит уменьшение энтальпии – внутреннего теплосодержания и выделение тепла при растворении (экзотермическое растворение, ΔH). Если энергия взаимодействия между разнородными молекулами меньше, то происходит поглощение тепла (эндотермическое растворение, $\Delta H>0$). В случае нулевого теплового эффекта – атермическое растворение. Величина S характеризует расположение элементов в системе. При уменьшении упорядоченности расположения элементов в системе S растет ($\Delta S>0$). В случае растворов полимеров добавление растворителя к полимеру приводит к тому, что при относительно малом изменении энтальпии смешения ΔH_c относительная свобода изменения конформации макромолекул, т.е. энтропия системы, также увеличивается. При этом общее изменение энтропии смешения ΔS_c значительно выше, чем в низкомолекулярных системах, что определяет неидеальность растворов полимеров и ярче всего проявляется в отклонениях от законов Рауля и Вант-Гоффа.

Растворение происходит самопроизвольно, если имеется сродство между исходными компонентами, и $\Delta G_c<0$ и $\Delta\mu_i< 0$. Чем больше абсолютные значения этих разностей, тем больше термодинамическое сродство между компонентами, тем сильнее их взаимодейст-

вие. По величине термодинамического сродства полимеров и растворителей последние делят на «хорошие» и «плохие». Следовательно, для оценки качества растворителя нужно знать ΔG_c и $\Delta \mu_i$, которые определяют измерением относительного давления пара растворителя над раствором.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советск. энциклопедия, 1972-1977. *2.* Папков, С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров / С.П. Папков. - М.: Химия,1971. - 362 с. *3.* Физикохимия полимеров /А.М. Кочнев [и др.]. – Казань: Фэн, 2003. - 536 с.

ПЕНОМАТЕРИАЛЫ МИКРОБАЛЛОННЫЕ. Это наполнители в виде зерен. К этим новым микробаллонным пеноматериалам относятся полые сферы (микробаллоны), получаемые из стекла, углерода, полимеров, стеклянные чешуйки и гранулы различной формы, гранулированные полимеры и др. Размеры частиц таких микробаллонных пеноматериалов могут изменяться в широких пределах. Диаметр сфер – от 2 до 500 мкм, размер гранул может достигать нескольких миллиметров. Наполнители этого типа придают полимерным материалам коррозионную стойкость и благодаря наличию граней изменяют их оптические характеристики и регулируют коэффициент трения (устраняют проскальзывание). При использовании полых сфер уменьшается плотность пластмасс, улучшаются их теплоизоляционные свойства.

Зернистые микробаллонные пеноматериалы смешивают с порошкообразным полимером или вводят в его расплав при смешении и последующем гранулировании полимерного материала, применяют минимальные нагрузки во избежание разрушения наполнителя (особенно микробаллонов).

Виды полых наполнителей. В качестве полых наполнителей используются частицы сферической формы диаметром 20 – 70 мкм с толщиной стенки 1,5–3 % диаметра, насыпной массой 0,2 – 0,5 г/см^3 (такие частицы называют микросферами, микробаллонами) или жесферы диаметром 10 – 40 мм (макросферы). Введение полых наполнителей позволяет получать более легкие пластики, чем с наполнителями, имеющими монолитные частицы (каолин, кварцевая мука, тальк и др.), а также способствует образованию более текучих композиций и получению пластиков с меньшими остаточными напряжениями в материале. Таким же путем можно применять так называемые микробал-

лоны, т.е. мелкие, заполненные азотом шарообразные частицы из синтетических смол.

Пластик на основе микробаллонов, называемый синтактиком, обладает довольно высоким объемным весом и механической прочностью и применяется, главным образом, для сэндвич-конструкций, у которых внутренний слой выполнен из легковесного пластика, облицованного с двух сторон плотным и прочным слоистым пластиком.

Стеклянные микробаллоны благодаря химической инертности также широко применяются в качестве порошкообразного наполнителя.

В синтактик-пенах очень важно равномерно распределить микробаллоны в смоле, ибо от этого зависят многие свойства готового материала. Кроме того, стремятся максимально наполнить связку полыми шариками. Чем больше микробаллонов в связке, тем легче и дешевле изделия из синтактической пены. Разработаны специальные способы получения однородных синтактических пен – в частности, способы вакуумного заполнения и вакуумного смешения. Для глубоководных судов в качестве связки употребляют преимущественно эпоксидные смолы, а для мелководных – более дешевые полиэфирные и фенолоформальдегидные смолы. Синтактик-пены используются также в конструкциях вертикальных трубопроводов при добыче нефти с морского дна и в конструкциях глубоководных буев.

Синтактные пенопласты, или сферопласты (СП), представляют собой особый тип газонаполненных полимерных материалов, состоящих из полимерной матрицы (связующего) и распределенных в ней полых сферических частиц (наполнителя). В качестве связующего применяются реакционно-пособные олигомеры и полимеры, а в качестве наполнителей – полые микросферы (микробаллоны) из стекла, полимеров, олигомеров, углерода, металлов и керамики.

Разновидностью микробаллонов являются так называемые полиэтиленовые поплавки. Для снижения на 75 % испарения летучих жидкостей, хранящихся в открытых сосудах, были предложены полиэтиленовые миниатюрные пенные легкие поплавки в виде звездочек, плавающие на поверхности продукта. Они изготовлены из специального модифицированного микропористого набухающего полиэтилена и сцепляются между собой, обеспечивая максимальное покрытие поверхности жидкости. Наряду с уменьшением потерь от испарения устраняется выделение вредных газов из жидкости.

В зависимости от состава исходной композиции и условий вспенивания можно получать материалы преимущественно закрытоячеистой (пенопласты) или открытоячеистой (поропласты) структуры.

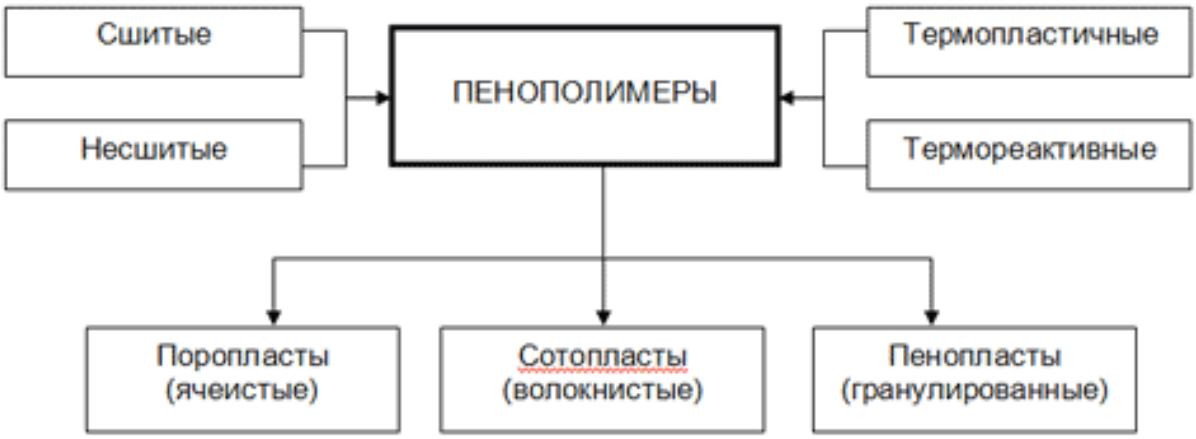
Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советск. энциклопедия, 1972-1977. *2*. Воробьев, В.А. Полимерные теплоизоляционне материалы /В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. - М.: Стройиздат, 1972. - 320 с.

ПЕНОПЛА́СТ – это класс материалов, представляющий собой вспененные (ячеистые) пластические массы.

Пенопласты – это отделочный материал (его еще называют пенополистиролом), который применяется для решения различных задач в строительстве. В основном – для звуко- и теплоизоляции.

Пенопласт на 98 % состоит из воздуха, заключенного в соединенные между собой гранулы. Наряду с этим существует несколько технологий изготовления пенопласта, что и определяет его разновидности. Для каждого вида пенопласта характерны свои свойства, особенности. Это же определяет и сферу их применения.

Классификация вспененных полимеров



Виды пенопластов

Пенопласты можно разделить (условно) на такие виды:

1. Полистирольный (см. *Полистирольный пенопласт*);
2. Полиуретановый (см. *Полиуретановый пенопласт*);
3. Поливинилхлоридный (см. *Поливинилхлоридный пенопласт*);
4. Полиэтиленовый (см. *Полиэтиленовый пенопласт*).

Наряду с преимуществами — малой объемюй массой и высокими теплоизоляционными свойствами (таблица), пенопласты имеют

недостатки: низкую прочность, горючесть, невысокую рабочую температуру, усадочные деформации, способность к старению под действием ультрафиолетовых и тепловых лучей.

Объемная масса и теплопроводность некоторых видов пенопластов (в воздушно-сухом состоянии)

Вид пенопласта	Предприятие, выпускающее пенопласт	Объемная масса, кг/м^3	Теплопроводность, Вт/(м·К)
Полисгирольный:			
ПСБ	Мытищинский комбинат «Стройпластмасс»	35	0,048
ПСБ-С	Хлюпинский завод	30	0,048
-//-	То же	65	0,056
-//-	-//-	60	0,052
ПСБ	Минский завод	30	0,046
Фенольно-резольный:			
ФРП-1(из фрагмента Панели)	Владимирский завод Синтетических смол	65	0,048
ФРП-5	То же	45	0,047
Перлитопластобетон	»	100	0,066
ПГ1Б с ФА из фрагмента		145	0,065
Панели	»	131	0,057
То же, без ФА	»		
Пенополиуретан ППУ-306			

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Берлин, А.А. Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров / А.А. Берлин. - М.: Госхимиздат, 1954. - 191 с. *3.* Патент № 20665458. Россия. Дата приоритета 20.08.1995. *4.* Воробьев, В.А. Полимерные теплоизоляционне материалы / В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. - М.: Стройиздат, 1972. *5.* Luzzil A. J. Pharma Sci., 59, №10, 1367 (1970). *6.* Патент № 806449. Россия. Дата приоритета 23.02.1981. *7.* Тюкаев В. Н., в кн.: Пластики конструкционного назначения / под ред. Е. Б. Тростянской. - М., 1974. - С. 120-203.

ПЕНОПЛАСТ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЙ. Это пористый композит и состоящий из поливинилхлоридного полимера и газовых включерий. По свойствам они схожи с экструзионным пенополиэтиленом. Обладают высокой эластичностью, в них отсутствуют высоко-

токсичные вещества. При этом поливинилхлоридные пенопласты являются самозатухающим материалом.И тут очень важно: если уж поливинилхлорид горит (в случае, когда он полностью окружен пламенем), то выделяет удушливый дым. Это нужно учитывать при сооружении всевозможных конструкций.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Берлин, А.А. Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров / А.А. Берлин. - М.: Госхимиздат, 1954. - 191 с. *3.* Патент № 20665458. Россия. Дата приоритета 20.08.1995. *4.* Воробьев, В.А. Полимерные теплоизоляционне материалы / В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. - М.: Стройиздат, 1972. *5.* Luzzil A. J. Pharma Sci., 59, №10, 1367 (1970). *6.* Патент № 806449. Россия. Дата приоритета 23.02.1981. *7.* Тюкаев В. Н., в кн.: Пластики конструкционного назначения / под ред. Е. Б. Тростянской. - М., 1974, С. 120-203.

ПЕНОПЛАСТ ПОЛИСТИРОЛЬНЫЙ. Этот вид пенопласта может производиться двумя способами: прессованным и беспрессованным.

Бытовая техника – холодильники, телевизоры, аудиосистемы – всё упаковано в пенопласт – такой, который состоит из небольших сцепленных шариков. Это чем-то напоминает пчелиные соты. Это и есть *беспрессовой пенопласт*. Он очень легко крошится и ломается.

Прессовой пенопласт раскрошить будет труднее. Связано это с тем, что такой вид пенопласта подразумевает наличие гранул, которые сцеплены значительно прочнее между собой. Правда, такой пенопласт имеет более сложную технологию производства. Поэтому применяется значительно реже, чем беспрессовой.

Есть также экструдированный пенопласт, который, по сути, аналогичен беспрессовому.

Беспрессовой и прессовой пенопласты обладают одним существенным недостатком – в мельчайшие полости, которые имеются между гранулами, может попадать водяной пар. И при воздействии отрицательных температур этот пар конденсируется, что приводит к увеличению влажности и ухудшению теплоизолирующих свойств. При замерзании вода расширяется, что приводит к разрушению пенопласта. Конечно, этот процесс может быть довольно длительным. На рынке имеется так называемый экструзионный пенопласт. Он однороден по своей структуре и лишен вышеуказанных недостатков. Такой вид пенопласта применяется для производства пищевых упаковок, одноразовой посуды.

Качество (а значит и долговечность) полистирольных пенопластов сильно зависит от производителя. Поэтому даже один и тот же вид пенопласта, купленный в разных местах, может существенно отличаться по тепловым свойствам и не только.

В среднем срок эксплуатации беспрессового пенопласта составляет около 15-40 лет. А вот экструзионный (при отличном качестве изготовления) может прослужить гораздо дольше – 60, 70 лет и более.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Берлин, А.А. Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров / А.А. Берлин. - М.: Госхимиздат, 1954. - 191 с. *3.* Патент № 20665458. Россия. Дата приоритета 20.08.1995. *4.* Воробьев, В.А. Полимерные теплоизоляционне материалы /В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. - М.: Стройиздат, 1972. *5.* Luzzil A. J. Pharma Sci.,59, №10, 1367 (1970). *6.* Патент № 806449. Россия. Дата приоритета 23.02.1981. *7.* Тюкаев В. Н., в кн.: Пластики конструкционного назначения / под ред. Е. Б. Тростянской. - М., 1974, С. 120-203.

ПЕНОПЛАСТ ПОЛИУРЕТАНОВЫЙ. Пенопласт полиуретаеовый, или поролон – это уретановый полимер, вспененный различными газами. Поролон - прекрасный представитель пенополиуретана. Этот материал обладает высокой эластичностью, характеризуется обилием открытых пор. Он отлично пропускает воздух, пар. Область применения таких пенопластов очень широка – производство мебельной продукции, всевозможных бытовых предметов и др.

Важный недостаток полиуретановых пенопластов – недолговечность. Они весьма быстро разрушаются при воздействии солнечных лучей – желтеют, постепенно разрушается слой за слоем.

Они также характеризуются высокой огнеопасностью, при горении выделяют токсичные вещества (сильнее, чем пенополистирольные пенопласты). Причина – наличие большого количества синильной кислоты.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Берлин, А.А. Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров / А.А. Берлин. - М.: Госхимиздат, 1954. - 191 с. *3.* Патент № 20665458. Россия. Дата приоритета 20.08.1995. *4.* Воробьев, В.А. Полимерные теплоизоляционне материалы /В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. - М.: Стройиздат, 1972. *5.* Luzzil A. J. Pharma Sci.,59, №10, 1367 (1970). *6.* Патент № 806449. Россия. Дата приоритета 23.02.1981. *7.* Тюкаев В. Н., в кн.: Пластики конструкционного назначения / под ред. Е. Б. Тростянской. - М., 1974, С. 120-203.

ПЕНОПЛАСТ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫЙ. Это полимерный композиционный материал, состоящий из полиэтиленовой полимерной

основы, вспененный различными газами. Такой материал используется для оборачивания бьющихся вещей, некоторой техники. Это так называемая пленка, которая состоит из воздушных пупырышек.Такой материал очень эластичен, неплохо предохраняет вещи от повреждений. Толщина его может быть разной – от пары миллиметров до нескольких сантиметров. И обычно этот материал изготавливается в виде гибких листов (полупрозрачных).

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Берлин, А.А. Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров / А.А. Берлин. - М.: Госхимиздат, 1954. - 191 с. *3.* Патент № 20665458. Россия. Дата приоритета 20.08.1995. *4.* Воробьев, В.А. Полимерные теплоизоляционне материалы /В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. - М.: Стройиздат, 1972. *5.* Luzzil A. J. Pharma Sci.,59, №10, 1367 (1970). *6.* Патент № 806449. Россия. Дата приоритета 23.02.1981. *7.* Тюкаев В. Н., в кн.: Пластики конструкционного назначения / под ред. Е. Б. Тростянской. - М., 1974, С. 120-203.

ПЕРЕРАБОТКА ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС – это комплекс процессов, обеспечивающих получение изделий или полуфабрикатов из пластмасс с заданными свойствами на специальном оборудовании. Переработке пластмасс предшествует проектирование рациональной конструкции изделия и формующего инструмента, выбор оптимального метода переработки полимера и условий его осуществления, разработка рецептуры материала, наиболее пригодной для данного метода и последующих условий эксплуатации.

При выборе методов переработки можно использовать следующие виды классификации, основанные на физическом состоянии материала в момент формования:

- из полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии - литье под давлением, экструзия, прессование, спекание и др.;

- из полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, как правило, с использованием листов или пленочных заготовок, - вакуумформование, пневмоформование, горячая штамповка и др.;

- из полимеров, находящихся в твердом (кристаллическом или стеклообразном) состоянии, основанное на способности таких полимеров проявлять высокоэластичность вынужденную, - штамповка при комнатной температуре, прокатка и др.;

- с использованием растворов и дисперсий полимеров - получение пленок методом полива, формование изделий окунанием формы, ротационное формование пластизолей и др.

Изделия и полуфабрикаты из пластмасс можно подвергать также механической обработке, сварке (изделия из термопластов), склеиванию. Специфические методы переработки существуют для реактопластов – намотка, контактное формование и др. К этой группе примыкают также методы формования изделий непосредственно из мономеров или полимер-мономерных композиций (полимеризация в форме, пропитка в форме под давлением и др.). В ряде случаев в едином потоке сочетается несколько методов формования.

Особую группу составляют методы формования изделий из вспененных материалов, при изготовлении которых находят применение как упомянутые выше методы (литье, экструзия, прессование и др.), так и некоторые специальные приемы (для пенопластов).

В отличие от обычных вязких жидкостей, деформационные свойства которых можно охарактеризовать одной физической константой — ньютоновской вязкостью, для характеристики вязкостных свойств расплавов полимеров в большинстве случаев приходится прибегать к двухпараметрическим зависимостям. Это обстоятельство усложняет не только технику экспериментального определения вязкостных свойств расплавов, но и математический аппарат, используемый для построения теории процессов переработки полимеров.

Вопросы реологии полимеров связаны с позицией релаксационной теории аномалии вязкости полимеров. Для объяснения явлений, наблюдаемых при деформации полимеров, широко используется метод обобщенных механических моделей. Многие особенности течения полимеров связаны с существованием нормальных напряжений. В подавляющем большинстве процессов переработки термопластичных и термореактивных материалов основной рабочий фон составляют механические явления, возникающие вследствие процессов деформации полимерной среды. Поэтому первым шагом в построении теории переработки полимеров является создание методов количественного описания механики процессов переработки, учитывающих основные особенности полимерного материала.

Даже при самом строгом подходе к построению механических моделей все многообразие известных процессов переработки можно было бы отождествить с набором отдельных задач, отличающихся друг от друга только начальными и граничными условиями. В принципе каждая из таких задач должна содержать уравнения движения сплошной среды, записанные в той или иной форме, уравнение материального баланса, уравнение энергетического баланса и реологиче-

ское уравнение состояния, характеризующее сопротивляемость среды приложенным к ней внешним воздействиям.

Литература: 1. Торнер, Р.В. Основные процессы переработки полимеров / Р.В.Торнер. - М.: Химия, 1972. - 455 с. *2.* Бернхард, Э. Переработка термопластичных полимеров; пер. с англ. / под ред. Г.В. Виноградова /Э. Бернхард. - М.: Химия, 1965. - 747 с. *3.* Новое в переработке полимеров / под ред. З.А. Роговина и М.Л. Кербера. – М., 1969. - 288 с. *4.* Бортников, В.Г. Основы технологии переработки пластических масс / В.Г. Бортников. - Л.: Химия, 1983. - 304 с. *5.* Гуль, В.Е. Основы переработки полимеров / В.Е. Гуль, М.С. Акутин. - М.: Химия, 1985. - 399 с. *6.* Практикум по технологии переработки пластических масс / под ред. В.М. Виноградова и Г.С. Головкина. - М.: Химия, 1980. – 240 с. *7.* Мак-Келви, Д.М. Переработка полимеров / Д.М. Мак-Кельви; пер. с англ. Ю.В. Зеленова, Б.П. Пашинина, Э.И. Родина. - М.: Химия,1965. - 444 с. *8.* Лапшин, В.В. Основы переработки термопластов литьем под давлением / В.В. Лапшин. - М.: Химия, 1974. - 270 с. *9.* Торнер, Р.В. Оборудование заводов по переработке пластмасс / Р.В. Торнер, М.С. Акутин. - М.: Химия, 1986. - 400 с. *10.* Течение полимеров в отверстиях фильер. Теория, расчет, практика / В.И.Янков [и др.]. Инфра-Инженерия, 2010. – 368 с. *11.* Андрианова, Г.П. Технология переработки пластических масс и эластомеров в производстве полимерных пленочных материалов и искусственной кожи / Г.П. Андрианова, К.А. Полякова, Ю.С. Матвеев.- М.: КолосС, 2008. - 368 с.

ПЕРЕХОД ФАЗОВЫЙ. Под фазовыми переходами понимают процессы, в которых происходят изменения термодинамических функций (энтальпии, энтропии, внутренней энергии и объема) и порядка в системе.

В термодинамике под фазой понимают совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, отличающуюся термодинамическими функциями и имеющую границу раздела. Со структурной точки зрения фазы отличаются наличием и характером порядка и могут быть трехмерно-регулярными, имеющими дальний порядок по всему объему тела, которых принято называть кристаллическими, и обладающими ближним порядком, соизмеримым с размерами атомов, групп или сегментов, которых, в свою очередь, принято называть аморфными.

Принято различать фазовые переходы первого и второго родов, в зависимости от характера изменения термодинамических функций. Если в процессе фазового перехода скачкообразно меняется первая производная энергии Гиббса, его относят к переходам первого рода, если вторая производная – второго рода.

К *фазовым переходам первого рода* относятся, прежде всего, процессы плавления и кристаллизации, переходы между кристалличе-

скими модификациями, наблюдаемыми в некоторых полимерах. Экспериментальные признаки фазовых переходов первого рода – отличная от нуля теплота и существование точки перехода фаз, разделенных границей. Гибкость остова линейных макромолекул может влиять на температуру плавления полимера. Среднее значение энтропии плавления в расчете на каждый атом гибкой цепи макромолекулы составляет 8-12 Дж/К·моль.

Энтальпия плавления гибкоцепных полимеров может иметь внутри- и межмолекулярную природу. Вклад межмолекулярного взаимодействия можно рассчитать исходя из плотности энергии когезии кристалла и расплава. Существование и внутримолекулярного вклада обусловлено влиянием конформационных эффектов.

К *фазовым переходам второго рода* относятся переход феррамагнетиков в парамагнетик, геля – в сверхтекучее состояние, а в полимерах – переход через критическую температуру фазового расслоения. Фазовые переходы могут вызываться различными факторами: температурой, механическими или иными воздействиями, так же, как и их сочетаниями.

Фазовые переходы между различными кристаллическими модификациями осуществляются либо путем изменения способа упаковки цепей в кристаллической решетке при их неизменной конформации, либо вследствие изменения конформации цепи.

Для полимеров решающее значение имеют переходы первого рода.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. - Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *3.* Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / под. ред. А.Я. Малкина и С.П. Папкова. - М.: Химия, 1980. - 280 с.

ПИГМЕНТЫ КРАСОК – это компонент (пигмент), придающий краске определенный цвет. От типа пигмента зависят цвет лакокрасочного покрытия, его укрывистость, а также устойчивость к действию атмосферных факторов, химических реагентов и высоких температур. Пигменты обладают определённым цветом благодаря способности избирательно отражать лучи видимого света. Свет, попадая на поверхность краски, проходит через прозрачное для них связующее, частично отражаясь от поверхности пленки по всему диапазону спектра и создавая эффект зеркальной, блестящей поверхности (блик).

По химическому составу пигменты и изготовленные из них краски разделяются на минеральные (неорганические соли или оксиды металлов), органические (весьма сложные соединения, в основном растительного или животного происхождения). И те, и другие могут быть естественными (природными) и искусственными (синтетическими).

Литература: 1. Беляева, К.П. Лакокрасочные материалы для отделки изделий из дерева / К.П. Беляева, Т.В. Тодорова, Н.Г. Штанько. - М.: Химия, 1971. – 160 с. 2. Шампетье, Г. Химия лаков, красок и пигментов; пер. с фрац. Т. 2 / Г. Шампетье, Г. Рабатэ. - М.: Госхимиздат, 1962. - 578 с.

ПИКНОМЕТРИЯ. Метод заключается в определении массы полимера, находящегося в пикнометре известного объема, при температуре 20ºС. Плотность твердых полимеров сравнивают с плотностью воды при той же температуре.

Литература: 1. Торопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белогородская, В.М. Бондаренко. – Л. : Химия, 1972. - 416 с. *2.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с. *3.* Гараев, И.Х. Лабораторный анализ компонентов связующих смесевых твердых ракетных топлив. / И.Х. Гараев, А.В. Косточко, Т.И. Мухаметшин. - Казань: КНИТУ, 2015. - 72 с.

ПЛАВЛЕНИЕ – это процесс перехода полимера из упорядоченного в состояние жидкого расплава. Плавление относится к фазовым переходам первого рода, т.е. сопровождается изменением внутренней энергии, объема, энтропии и тепловым эффектом. Процесс плавления носит диффузный характер, т.е. полимеры в отличие от низкомолекулярных соединений плавятся не в точке, а в широком температурном интервале. Диффузность плавления обусловлена:

- полидисперсностью;
- наличием в полимере кристаллитов разного размера. Малые по размеру кристаллиты обладают большей свободной поверхностной энергией, которая возрастает при дроблении вещества, поэтому они плавятся при более низких температурах, чем крупные кристаллиты;
- диффузность плавления зависит от термической предыстории: чем ниже температура кристаллизации, предшествующей плавлению, тем ниже температура плавления и выше его диффузность.

Плавление полимеров носит релаксационный характер, при котором его протекание и результат определяется соотношением скоро-

сти плавления и нагревания. При увеличении скорости нагревания полимеров равновесные значения температуры плавления не достигаются.

Температурный интервал плавления зависит также от химической структуры полимера. Длина полимерных молекул вносят незначительный вклад в энтропию плавления, а конформационный вклад – добавляет значительный вклад. Среднее значение энтропии плавления в расчете на каждый атом гибкой цепи макромолекулы составляет 8-12 Дж/К·моль.

Энтальпия плавления гибкоцепных полимеров может иметь внутри- и межмолекулярную природу:

- вклад межмолекулярного взаимодействия в общую теплоту плавления подобен по величине энтальпии плавления низкомолекулярных веществ; этот вклад может быть рассчитан, исходя из плотности энергии когезии кристалла и расплава;

- существование внутримолекулярного вклада в теплоту плавления полимера было предположено Флори, (он предположил, что на фазовый переход оказывают дополнительное влияние конформационные эффекты и что только эти эффекты могут его обусловливать).

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Тагер, А.А. Физикохимия полимеров / под общ. ред. А.А. Аскадского / А.А. Тагер. - М.: Научный мир, 2007. - 573 с. *3.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. – Казань: Фэн, 2003. - 536 с.

ПЛАСТИКАТ – это техническое название термопластичных смесей пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ), подвергнутого пластикациии. Кроме ПВХ и пластификатора, в состав пластиката входят стабилизаторы (термостабилизаторы и антиоксиданты), наполнители, смазки и пигменты. Пластикат выпускается в виде гранул, пленок, листов. Применяется для изоляции проводов и кабелей, в производстве прокладок, шлангов, игрушек, клеенки и др.

Важнейшее требование ко всем компонентам смесей для пластиката – отсутствие или минимальное содержание ионогенных примесей, которые вызывают ухудшение его диэлектрических свойств (ионогенные вещества могут также образовываться при разложении ПВХ и пластификаторов в процессе переработки композиции или эксплуатации материала). Размер частиц порошкообразных ингредиентов (стабилизаторов, наполнителей, пигментов и смазок) не должен превышать 2-10 мкм.

Литература: Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. – Казань: Фэн, 2003. - 536 с.

ПЛАСТИКАЦИЯ КАУЧУКОВ – это технологический процесс резинового производства, в результате которого уменьшается высокоэластическая и увеличивается пластическая составляющая деформация каучука. В реальных условиях пластикации эти изменения пластоэластических свойств каучука обусловлены главным образом деструкцией его макромолекул.

Пластикация – технологический процесс и само явление, в результате которого повышается пластичность каучука (легкость деформирования и способность сохранить форму после снятия нагрузки). При этом снижается его вязкость и эластическое восстановление, а также влияет на физические свойства резиновых смесей и вулканизатов. С повышением пластичности облегчается формование, снижается вязкость раствора каучука (можно получить более концентрированные клеи при меньшем расходе растворителя). При этом ухудшаются механические свойства каучука, его сопротивление истиранию, увеличивается остаточная деформация. При изготовлении резиновых смесей необходимо использовать каучук с определенными пластическими свойствами, с учетом назначения резинового изделия.

Первоначальное повышение пластичности каучука происходит вследствие разрушения глобулярной структуры в процессе механической обработки. Если структура не является глобулярной, пластикация объясняется деструкцией макромолекул каучука и снижением его молекулярной массы под действием механических напряжений и окислительных процессов. Разрыв макромолекул под действием механических напряжений возможен, если размер молекул превышает некоторое минимальное значение, определяемое природой, структурой полимера и скоростью деформации. Разрыву молекулярных цепей каучука при механической обработке способствуют образование физических «зацеплений» и «захлестов» (переплетений) макромолекул, число которых повышается с увеличением молекулярной массы полимера и его разветвленности. При использовании химических пластификаторов увеличивается эффект пластикации, так как предотвращается рекомбинация радикалов и их взаимодействие с молекулами полимера.

В качестве ускорителей пластикации находят применение некоторые меркаптаны и дисульфиды и др. При использовании ускорите-

лей пластикации увеличивается скорость деструкции как при низких, так и при высоких температурах.

Пластикацию проводят для облегчения дальнейшей обработки каучуков – смешения с ингредиентами, формования и др.

Различают два вида пластикации – механическую и термоокислительную (без механического воздействия на каучук). Основное значение в промышленности имеет механическая пластикация. Степень пластикации оценивают обычно показателями пластичности, жесткости, вязкости по Муни.

При механической пластикации происходят как деструкция, так и активирование химических связей в макромолекулах под влиянием механических напряжений. Соотношение между скоростями обоих процессов зависит от температуры, среды (воздух, кислород, азот), интенсивности механических воздействий, типа полимера. С повышением температуры скорость пластикации сначала уменьшается, а затем увеличивается. Как и в случае окисления каучуков, при высокотемпературной пластикации происходит одновременно деструкция и сшивание. Соотношение между скоростями этих процессов зависит от типа каучука.

В промышленности термоокислительную пластикацию применяют только при переработке бутадиен-стирольных каучуков высокотемпературной полимеризации, вырабатываемых в небольших масштабах. Механическая пластикация этих каучуков малоэффективна. Изменения пласто-эластических свойств каучуков при термоокислительной пластикации обусловлены термоокислительной деструкцией макромолекул. На первых стадиях пластикации протекает деструкция, позднее – сшивание.

Литература: 1. Саундерс, Д.Х. Химия полиуретанов / Д.Х. Саундерс, К.К. Фриш. – М.: Химия, 1968. - 470 с. *2.* Райт, П. Полиуретановые эластомеры; пер. с англ. / под ред. Н.П. Апухтиной / П. Райт, А. Кампинг. – Л.: Химия, 1973. - 304 с. 3. Химия и технология синтетического каучука / Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович [и др.]. – Л.: Химия, 2008. - 360 с. *4.* Догадкин, Б.А. Химия эластомеров /Б.А.Догадкин. - М.: Химия,1981. - 376 с. *5.* Кошелев, Ф.Ф. Общая технология резины / Ф.Ф. Кошелев, А.Е. Корнев, А.М. Буканов. - М.: Химия, 1978. - 528 с. *6.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. - Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

ПЛАСТИКАЦИЯ ПЛАСТМАСС – это процесс превращения материала в расплав в ходе его переработки. Пластикация пластмасс

связана с повышением температуры материала в результате подвода тепла к рабочим органам перерабатывающего оборудования от внешних нагревателей или вследствие выделения тепла при внешнем и внутреннем трении. Процесс осуществляют в таких режимах, чтобы в максимальной степени предотвратить деструкцию полимера.

Пластикация может быть самостоятельной стадией в переработке пластмасс или осуществляться одновременно с другими технологическими процессами.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Шварц, О. Переработка пластмасс; пер. с нем. Н. Савинкова / под. ред. А.Д. Пониматченко / О. Шварц, Ф. Эбелинг, Б. Фурт. - Санкт-Петербург. - Профессия, 2005. - 320 с. *3.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. - Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

ПЛАСТИФИКАТОРЫ – это вещества, вводимые в полимеры с целью придания необходимой эластичности и пластичности в условиях переработки и эксплуатации. Пластификаторы облегчают диспергирование в полимерах сыпучих ингредиентов, снижают температуру переработки полимерных композиций. Некоторые пластификаторы придают полимерным материалам негорючесть, термо- и светостойкость.

Продукты, используемые в качестве пластификатора, должны обладать следующими общими свойствами:

1) способность совмещаться с полимером, т.е. образовывать с ним устойчивые смеси при введении достаточно больших количеств пластификатора;

2) малая летучесть, бесцветность, отсутствие запаха;

3) способность проявлять пластифицирующее действие не только при нормальной, но и при пониженной температуре;

4) хорошая химическая стойкость, которая должна быть не ниже, чем у пластифицируемого полимера;

5) они н должны экстрагироваться из полимера маслами, растворителями, мылами, моющими средствами, ухудшать его диэлектрические свойства.

Пластификаторы классифицируют обычно по их химической природе и по степени совместимости с полимером. По степени совместимости пластификаторы делят на первичные (хорошая совместимость) и вторичные (ограниченная совместимость). Вторичные пла-

стификаторы могут со временем выделяться («выпотевать») на поверхность полимерного материала в виде жидкости или кристаллических образований.

Совместимость зависит от строения и полярности полимера и пластификатора. Деление пластификатора на первичные и вторичные - условно. Совместимость пластификатора с полимером может существенно зависеть от температуры, давления, влажности воздуха, интенсивности солнечной радиации и других факторов.

К числу важнейших пластификаторов относятся эфиры ароматических и алифатических карбоновых кислот, эфиры гликолей и монокарбоновых кислот, эфиры фосфорной кислоты, полиэфиры, эпоксидированные соединения.

Литература: 1. Тиниус, К. Пластификаторы; пер. с нем. / К.Тиниус . - М. - Л.: Химия, 1964. - 916 с. *2.* Справочник резинщика. Материалы резинового производства. - М.: Химия, 1971. - 608 с. *3.* Цвейфель, Х. Добавки к полимерам. Справочник; пер. с англ. Мю: Инфра-Инженерия. - 2011. - 1144 с.

ПЛАСТИФИКАЦИЯ – это введение в полимеры веществ, повышающих эластичность или пластичность полимерного пластифицируемого материала в условиях его эксплуатации или переработки. На практике непременным условием пластификации является термодинамическая совместимость пластификатора и полимера. Совместимость зависит от природы полимера, пластификатора и условий пластификации. Нет единого механизма пластификации полимеров, который однозначно объяснял бы все наблюдаемые при пластификации явления, а, соответственно, нет и универсального критерия для выбора пластификатора и оценки его действия. Все это усложняет рассмотрение проблемы пластификации полимеров.

Многочисленные требования к свойствам материалов, обусловленные многообразием видов изделий и условий их эксплуатации, не могут быть удовлетворены из-за ограниченности круга основных типов полимеров. Эта проблема решается двумя путями.

Во-первых, ведутся интенсивные исследования в области синтеза новых полимеров с заданными свойствами. Этот путь - более долгий, связанный с синтезом новых мономеров и организацией их производства.

Во-вторых, путь решения проблемы заключается в модификации свойств ограниченного круга основных полимеров. Методами модификации являются сополимеризация доступных мономеров с полу-

чением статистических или блок-сополимеров, прививка на основную полимерную цепь других полимерных цепочек, полимераналогичные превращения, смешение полимеров, создание наполненных и армированных полимерных систем. Для решения многих этих проблем требуется процесс пластификации полимеров.

Пластификация позволяет расширить области между стеклообразным состоянием полимера и высокоэластичным состоянием. Если количество введенного пластификатора превышает концентрацию, соответствующую равновесному пределу совместимости полимера, избыток пластификатора может выделяться из системы при переработке, хранении и эксплуатации полимерной системы.

В специальных условиях эффект пластификации достигается введением очень малых количеств пластификатора, не способных равномерно распределяться в массе полимера. В этом случае изменение физико-механических и термомеханических свойств происходит, вероятно, благодаря воздействию пластификатора на границе раздела между относительно крупными надмолекулярными структурными образованиями (структурная пластификация).

Способы пластификации. Свойства двойной системы полимер-пластификатор зависят от способа пластификации:

1) растворение полимера в растворе пластификатора (производство пленок), изготовление кожи;

2) сорбция пластификатора полимером или полимерным материалом из эмульсии или растворов пластификатора (производство производных целлюлозы, поливинилхлорида, полиамидов и др.);

3) добавление пластификатора к мономерам перед их полимеризацией или поликонденсацией (производство фенолоформальдегидных и мочевино-формальдегидных полимеров, полиэфиров и др.);

4) Введение пластификатора в эмульсию полимера перед переработкой (производство поливинилхлорида и др.).

5) непосредственная переработка полимера с пластификатором (производство изделий из нитрата целлюлозы, пластизолей и др.).

Влияние пластификатора на температуры стеклования и текучести полимеров. Большое значение с практической точки зрения имеет понижение температуры стеклования T_c и температуры текучести полимера $T_т$, приводящее к расширению температурной области переработки полимера. Снижение температуры стеклования полимера повышает морозостойкость полимера. Большое технологическое зна-

чение имеет снижение температуры текучести полимера, что особенно важно для полимеров, у которых температура текучести и температура разложения близки друг другу.

Большое влияние на температуру стеклования полимера оказывают *конфигурация* и *конформация* молекул пластификатора. При прочих равных условиях значительно эффективнее пластификаторы с гибкими молекулами, способные принимать различные конформации. В гомологических рядах пластификаторов, когда гибкость молекул постоянная, пластифицирующее действие понижается с увеличением молекулярной массы пластификатора. Все приведенные выше закономерности справедливы только в том случае, если пластификатор и полимер совместимы. Для жесткоцепных полимеров высокоэластическое состояние может не проявляться совсем, или проявляться слабо. В этом случае пластификатор переводит полимер из стеклообразного состояния в вязкотекучее.

Влияние пластификаторов на механические свойства. В результате пластификации увеличивается способность полимера к большим высокоэластическим и вынужденно высокоэластическим деформациям. Модуль упругости, прочность и долговечность полимера при пластификации монотонно снижаются с увеличением содержания пластификатора. Иногда наблюдается повышение прочности при введении небольшого количества пластификатора. Это характерно для полимеров при температурах как выше, так и ниже температуры стеклования.

Для эластомеров некоторое повышение прочности наблюдается одновременно с повышением удлинения при разрыве и, вероятно, связано с облегчением ориентации и свойств макромолекул при растяжении.

Пластификация кристаллических полимеров приводит к понижению их температуры стеклования без изменения температуры плавления полимера. При пластификации изменяются потери на внутреннее трение при динамических нагрузках. Максимум тангенса угла механических потерь при фиксированной частоте испытаний смещается в сторону низких температур по мере увеличения содержания пластификатора в смеси. Потери на внутреннее трение при динамических нагрузках каучуков при введении пластификаторов сначала уменьшаются резко, а при достижении определенной концентрации пластификатора – уменьшаются незначительно. Сопротивление утомлению при

динамических нагрузках зависит как от величины потерь энергии на внутреннее трение, так и от прочности полимерной системы.

Влияние пластификаторов на диэлектрические свойства полимеров. Введение в полимер пластификаторов ухудшает диэлектрические свойства полимеров. Значение тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости тем выше, чем более полярная молекула пластификатора. Введение полярных пластификаторов понижает удельное сопротивление полимера, что связано, с одной стороны, с повышением подвижности имеющихся в полимере носителей электрических зарядов, а с другой стороны – с увеличением числа носителей. Пластификация снижает электрическую прочность полимеров.

Пластификация структурная. В некоторых случаях заметное изменение свойств полимера достигается введением небольшого количества пластификаторов. Механизм этих явлений состоит в распределении добавок между надмолекулярными образованиями, ослаблении связи между ними и повышении их подвижности. Пластификация малыми добавками называется структурной. Для эффективной структурной пластификации используются вещества, имеющие небольшое термодинамическое сродство к полимеру. Очень часто пластификаторы, совмещающиеся с полимером, действуют по механизму структурной пластификации лишь при малых концентрациях.

Антипластификация. При введении в полимер, находящийся в стеклообразном состоянии, относительно небольших количеств некоторых веществ, его модуль упругости может возрастать. При этом удлинение при разрыве и ударная вязкость, как правило, уменьшаются. Такое изменение механических свойств полимера противоположно изменению, наблюдаемому при пластификации, поэтому этот эффект называется антипластификацией. Возрастание модуля упругости и прочности при постоянных температуре и скорости растяжения происходит лишь до определенной концентрации введенного пластификатора, дальнейшее увеличение содержания добавки приводит, как и при пластификации, к уменьшению значений этих характеристик. Один из отличительных признаков антипластификаторов – способность уменьшать или полностью подавлять молекулярную подвижность, связанную с вторичным релаксационным переходом ниже температуры стеклования. При антипластификации температура стеклования понижается.

Антипластификация (см. *Антипластификация*) свойственна жесткоцепным полярным полимерам (поликарбонаты, гетероцепные полиэфиры, триацетат целлюлозы и др.). Наиболее эффективные антипластификаторы – совместимые с полимером вещества, содержащие полярные атомы (например, хлор, азот, кислород, серу) и имеющие высокую температуру стеклования. Антипластификация – результат влияния нескольких эффектов, к числу которых относятся уменьшение свободного объема полимера, усиление взаимодействия между полярными группами полимера вследствие введения в полимер жестких молекул антипластификатора.

Литература: 1. Каргин, В.А. Краткие очерки по физикохимии полимеров / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский, 2 изд. - М.: Химия, 1967. - 231 с. *2.* Козлов, П. В. Физико-химические основы пластификации полимеров / П.В. Козлов, С.П. Папков. - М.: Химия, 1982. - 224 с. *3.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. - Казань: КГТУ. - 2002. – 604 с. *4.* Сугоняко, Д. В. Пластификация динамического термоэластопласта на основе бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена / Д.В. Сугоняко. - Казань: КГТУ, 2011. - 125 с.

ПЛАСТИЧНОСТЬ каучуков и резин обусловливает возможность придания полуфабрикату резинового изделия той или иной формы. Пластическая деформация $\varepsilon_{пл}$ развивается непрерывно во времени и не исчезает после прекращения действия на материал механической нагрузки. Проведение испытаний в условиях, близких к условиям переработки каучуков и резиновых смесей на оборудовании, и, следовательно, возникает возможность характеризовать показателями испытаний технологические свойства этих материалов. Так, по вязкости по Муни судят об общем сопротивлении каучуков и резиновых смесей деформации; по эластическому восстановлению – об усадке; по «перепаду вязкости» - о неоднородности структуры материала и шероховатости поверхности изделия.

Пластичные материалы легко перерабатываются методами экструзии или литьем под давлением. Течение полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, всегда сопровождается их обратимыми и необратимыми деформациями, из которых последние связаны с вязкостными свойствами системы. Однако из-за замедленности релаксационных процессов в полимерах разделение полной деформации на обратимую и необратимую составляющие в ряде случаев представляет чрезвычайно сложную экспериментальную задачу. Наиболее просто эта задача решается при испытании на сдвиговые деформации, по-

скольку в этом случае обычно удается осуществлять достаточно большие полные деформации, в которых обратимая составляющая достигает постоянного предельного значения, после чего скорость развития полной деформации оказывается равной скорости необратимой деформации течения. При этом установление стационарного режима вязкого течения соответствует завершению релаксационных процессов развития высокоэластической деформации.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Френкель, С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации / С.Я . Френкель. - М.-Л.: Наука,1965. - 270 с. *3.* Резинковский, М.М. Механические испытания каучука и резины, 2 изд. / М.М.Резиновский, А.И. Лукомская. - М.: Химия, 1968. - 500 с. *4.* Кочнев, А. М. Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. – Казань: Фэн, 2003. - 536 с.

ПЛАСТМАССЫ ГАЗОНАПОЛНЕННЫЕ – это полимерные материалы, являющиеся дисперсными системами типа твердое тело – газ. Газонаполненные пластмассы (см. *«Поропласт»*) делят на пенопласты (содержат преимущественно замкнутые поры или ячейки) и поропласты, или губчатые материалы (содержат преимущественно открытые сообщающиеся поры). В зависимости от упругих характеристик газонаполненные пластмассы условно делят на жесткие, полужесткие и эластичные. Газонаполненные пластмассы могут быть получены практически из любых полимеров.

Специфическое строение газонаполненных пластмасс определяет такие их свойства, как низкая кажущаяся плотность и высокие тепло-, звуко- и электроизоляционные свойства. Газонаполненные пластмассы наиболее широко используют в качестве заполнителей элементов силовых конструкций для повышения их жесткости, легких демпфирующих материалов, которые повышают усталостную прочность конструкций, подвергающихся длительным вибрационным нагрузкам. Кроме того, эти материалы с высокими эластичными свойствами используются и для теплоизоляции, элементов плавучих конструкций и др. Газонаполненные пластмассы применяют в качестве легких уплотнителей и теплоизоляторов в большом спектре производств и в строительстве. В современных спасательных жилетах используют пенопласт вместо натуральной пробки.

Газонаполненные пластмассы выпускают в виде готовых формованных изделий и в виде полуфабрикатов, подлежащих переработке на местах потребления.

Литература: 1. Берлин, А.А. Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров / А.А. Берлин. - М.: Госхимиздат, 1954. - 191 с. *2.* Газонаполненные пластмассы / В.Ю. Чухланов [и др.], - Владимир, 2008. - 152 с. *3.*Бакирова И.Н. Газонаполненные полимеры: учеб. пособие / И.Н.Бакирова, Л.А. Зенитова. - Казань: КГТУ, 2009. - 104 с.

ПЛЕНКИ ПОЛИМЕРНЫЕ – это сплошной слой полимеров толщиной до 0,2-0,3 мм. Более толстые слои полимерных материалов называются листами, или пластинами. Полимерные пленки производят из природных (белковые, целлюлозы, натуральный каучук и др.), искусственных (эфиры целлюлозы, натуральный каучук гидрохлорированный и др.) и синтетических полимеров (полиамидные, поливиниленхлоридные, поливинилхлоридные, полистирольные, полиэтилентерефталатные, полиэтиленовые и др.).

Пленки формируются несколькими способами: экструзией расплава полимера (см. *«Экструзия расплава полимера»*); поливом раствора полимера или форполимера на полированную металлическую или другую поверхность (в некоторых случаях раствор полимера подают в осадительную ванну) (см. *«Полив расплава полимера»*); поливом дисперсии полимера на полированную поверхность (см. *«Полив дисперсии полимера»*); каландрованием (см. *«Каландрование полимера»*); строганием заготовок (см. *«Строгание заготовок полимера»*); прессованием (см. *«Прессование полимера»*).

Основные требования к полимерам для изготовления пленок:

- высокая прочность при растяжении и сжатии;
- морозостойкость;
- хорошая прозрачность и блеск;
- хорошая сопротивляемость влаге и пару;
- устойчивость к проникновению газов;
- хорошая термосвариваемость;
- стойкость к жирам и маслам;
- небольшая склонность к слипанию;
- относительно высокая температура плавления;
- хорошая сопротивляемость изгибам.

Литература: 1. Козлов, П.В. Химия и технология полимерных пленок / П.В. Козлов, Г.И. Брагинский. - М.: Искусство, 1965. - 618 с. *2.* Воюцкий, С.С. Физикохимия процессов образования пленок из дисперсий полимеров / С.С.Воюцкий, Б.В. Штарх. - М.: Гизлегпром, 1954. - 176 с. *3.* Блошенко, А. В.

Исследование диффузии молекул в полимерных пленках, содержащих центры селективной абсорбции / А.В. Блошенко. - М., 2010. - 25 с.

ПЛОТНОСТЬ КАЖУЩАЯСЯ – плотность, рассчитанная по количеству жидкости (например, ртути), проникающей в поры.

Для пористых материалов существуют два вида плотности:

- истинная плотность - плотность материала без учета пустот;
- кажущаяся плотность - отношение массы материала ко всему занимаемому им объёму.

Кажущаяся плотность может отличаться от истинной плотности, поскольку ртуть не способна проникнуть в поры размером менее 3,6 нм. Для измерения плотности пористых и непористых твердых материалов обычно используются следующие методы:

- вытеснения жидкости;
- ртутной порозиметрии;
- вытеснения газа.

Все указанные выше методы основаны на проникновении текучей среды в поры материала для заполнения всего объема пор. Данным способом можно определить реальный объем, занимаемый образцом. Главные ограничения использования методов вытеснения жидкости связаны с затруднительностью заполнения жидкостью (водой, этанолом, ртутью) всех пор, так как у некоторых материалов их диаметр может быть очень маленьким, менее 3 нм. Поэтому мы не можем быть уверены, что в ходе эксперимента были заполнены все поры, а значит, определяемая в данном случае плотность является кажущейся плотностью, и может значительно отличаться от истинной плотности. Более того, при использовании методик, требующих высокого давления, некоторые образцы могут сжиматься или разрушаться под давлением, что искажает результаты измерений.

Одним из наиболее точных методов определения плотности является метод вытеснения гелия; на практике этот метод реализуется с помощью гелиевого пикнометра. Гелий - это инертный газ, состоящий из молекул очень маленького размера, которые могут проникать даже в самые узкие поры. Высокая теплопроводность гелия и его поведение при комнатной температуре близкое к идеальному газу, делает данную технологию невероятно быстрой и надежной. В случаях, когда не рекомендуется использовать гелий (например, при исследовании активированных углей), может быть использован другой инертный газ, например, азот.

При использовании метода вытеснения гелия, хорошо высушенный, взвешенный образец помещается в измерительную камеру, откалиброванную по объему. Гелий (или другой инертный газ) под определенным давлением подается в эталонную камеру известного объема и затем перемещается в измерительную камеру с образцом. Когда давление стабилизируется, снимаются экспериментальные данные и вычисляется объем помещенного материала. Зная массу образца, можно рассчитать его истинную плотность.

Литература: Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977.

ПЛОТНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – это масса вещества в единице объема. Пло́тность - скалярная физическая величина, определяемая как отношение массы тела к занимаемому этим телом объёму. Для обозначения плотности обычно используется греческая буква ρ (ро).

Плотность полимеров зависит от строения макромолекул, средней длины цепи, степени кристалличности и других факторов. Зависимость плотности ρ от средней длины цепи Z_n выражается следующим уравнением:

$$\frac{1}{\rho} = g + \frac{h}{Z_n},$$

где – g и h – постоянные.

Плотность полимеров выражается в г/см^3 или кг/м^3. Плотность полимера может быть определена методом пикнометрии (см. *«Пикнометрия»*).

Литература: 1. Торопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белогородская, В.М. Бондаренко. – Л. : Химия, 1972. - 416 с. *2.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ. - 2002. – 604 с. *3.* Гараев, И.Х. Лабораторный анализ компонентов связующих смесевых твердых ракетных топлив. / И.Х. Гараев, А.В. Косточко, Т.И. Мухаметшин. - Казань: КНИТУ, 2015. - 72 с.

ПЛОТНОСТЬ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ численно равна потенциальной энергии единицы объема вещества, но имеет противоположный знак. Плотность энергии когезии эквивалентна работе удаления

взаимодействующих молекул или атомов на бесконечное большое расстояние друг от друга, что практически соответствует испарению или возгонке вещества. Если когезия обусловлена силами ВандерВаальса, энергию когезии С можно представить в виде уравнения:

$$C = -\frac{E}{V} = -\frac{N_0 \upsilon}{V},$$

где Е – молярная потенциальная энергия вещества; V – молярный объем; N_0 – число Авагадро; υ – потенциальная энергия одной молекулы.

Плотность энергии когезии часто выражают через параметр растворимости $\delta = C^{1/2}$, характеризующий способность веществ к взаимному растворению, т.е. образованию гомогенной (однофазной) термодиамически устойчивой системы. Обязательное условие образования такой системы – уменьшение свободной энергии при смешении. Особенность системы, включающей высокомолекулярный компонент - большая роль энтропийного члена. Изменение энтропии при смешении полимера с растворителем ΔS определяется уравнением Флори-Хаггинса:

$$\Delta S_c = -R(\chi_1 \ln \varphi_1 + \chi_2 \ln \varphi_2),$$

где φ_1 и φ_2 – объемные доли растворителя и полимера.

Общая энтропия смешения складывается из двух составляющих: - комбинаториальной и некомбинаториальной:

$$\Delta S_c = \Delta S_{комб} + \Delta S_{некомб}.$$

В растворе число способов расположения молекул больше, чем в разделенных индивидуальных веществах, вследствие появления возможности перестановок разнородных молекул. Вследствие взаимодействия компонентов раствора (водородные связи, донорно-акцепторное взаимодействие) раствор может оказаться более упорядоченным, чем исходные компоненты. Доля общей энтропии смешения, обусловленная взаимодействием исходных компонентов, называется некомбинаторной энтропией смешения ($S_{некомб}$). При образовании раствора она может убывать или возрастать, в соответствии с чем $S_{некомб}$ может быть отрицательной или положительной, а $S_{комб}$ всегда положительна, т.е. $\Delta S_{комб} > 0$.

Энергию когезии можно определить по значениям скрытых теплот парообразования, которые зависят от химического состава молекул и являются суммой отдельных эквивалентов энергий, характерных для каждой атомной группы, входящей в состав молекулы:

$$\Delta E_{ког} = \Delta H_{исп} - RT,$$

где $\Delta E_{ког}$ – энергия когезии; $\Delta H_{исп}$ - молярная теплота парообразования.

Экспериментально определить значение теплоты парообразования для полимеров даже в расчете на повторяющееся звено макромолекул невозможно. Поэтому предложен ряд эмпирических методов для оценки плотности энергии когезии 4-8 кДж/звено), - при этом полимеры обладают относительно гибкими цепями и имеют свойства, характерные для каучуков и эластомеров. С увеличением энергии когезии до 8-20 кДж/моль возрастают твердость, жесткость, прочность полимеров, и их можно отнести к пластикам. На величину межмолекулярных сил большое влияние оказывают полярность молекул, плотность упаковки макромолекул по прямопропорциональной зависимости.

Литература: 1. Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. - Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *2*. Николаев, А.Ф. Межмолекулярные взаимодействия в полимерах текст лекций / А.ф. Николае. - Л., 1986. - 53 с.

ПОДАТЛИВОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – это величина, характеризующая способность полимерных материалов к развитию обратимых деформаций под действием приложенных напряжений. Количественно податливость определяется уравнением

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^{t} I(t-\tau)\sigma(t)d\tau,$$

где $I(t-\tau)$ – податливость; $\varepsilon(t)$ – деформация; $\sigma(t)$ – напряжение; t– длительность его действия.

В случае $\sigma(t)$ = const податливость определяется отношением $\frac{\varepsilon(t)}{\sigma}$, т.е. обратна значению модуля высокоэластичности.

Податливость – один из основных способов оценки механических свойств полимерных систем. Широко применяемым методом измерения податливости является термомеханическое исследование полимеров, при котором определяется деформируемость материала при определенной продолжительности нагружения в регламентированных условиях испытания. По деформируемости, или податливости полимеров в широком интервале температур судят об основных технологических свойствах полимера.

Для многих полимеров, в том числе и кристаллических, характерно, что при малых нагрузках податливость полимера не зависит от нагрузки. Это означает, что, удвоив нагрузку, мы получим удвоенную величину деформации. Однако при значительном увеличении нагрузки деформация возрастает больше, чем следует из простой ее пропорциональности нагрузке.

Полимеры могут либо кристаллизоваться, либо оставаться при всех температурах аморфными. В последнем случае они могут находиться в различных физических (релаксационных) состояниях: стеклообразном, высокоэластическом или вязкотекучем. С каждым из физических состояний связан определенный комплекс свойств, и каждому состоянию отвечает своя область технического и технологического применения. Физические состояния и границы их существования изучают многими структурными методами, но чаще всего их определяют по изменению механических свойств полимеров, которые очень чувствительны к структурным изменениям и релаксационным переходам. Так, для этой цели широко используют измерения деформируемости или податливости полимеров в широком интервале температур**.**

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977**.** *2***.** Малкин, А.Я. Методы измерения механических свойств полимеров / А.Я. Малкин, А.А. Аскадский, В.В. Коврига. - М.: Химия, 1978. - 336 с. *3***.** Шен, М.Н. Вязкоупругая релаксация в полимерах / М.Н. Шен. - М.: Мир, 1974. - 272 с. *4*. Привалко, В.П. Справочник по физической химии полимеров: в 3т. Т. 2 / В.П. Привалко. – Киев: Науково думка,1984**.** - 330 с.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В РАСПЛАВЕ – это способ проведения поликонденсации в отсутствие растворителя или разбавителя; образующийся в этом процессе полимер находится в расплавленном состоянии. Для осуществления поликонденсации в расплаве смесь мономеров или олигомеров длительно нагревают при температуре, на 10-20ºС превышающей температуру плавления (размягчения) образую-

щегося полимера. Во избежание окисления мономеров и термоокислительной деструкции полимера процесс вначале проводят в токе осушенного инертного газа, а затем, для удаления побочных продуктов реакции, – под вакуумом.

В большинстве поликонденсационных процессов для получения полимеров с высокой молекулярной массой необходимо строго соблюдать стехиометрическое соотношение(эквивалентность) мономеров. При поликонденсации в растворе нарушение соотношения может происходить по следующим причинам:

- разложение функциональных групп одного из мономеров;
- унос части более летучего мономера током инертного газа;
- испарение (возгонка) в вакууме.

Для исключения этих нежелательных процессов в начальный период процесса поддерживают минимально необходимую для начала реакции температуру и повышают ее только после того, как основная масса мономеров превращается в олигомеры.

Литература: 1. Розенберг, Б.А. Межцепной обмен в полимерах /Б.А. Розенберг, В.И. Иржак, Н.С. Ениколопян. - М.: Химия, 1975. – 240 с. *2*. Ван Кревелен, Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Д.В. Ван Кревелен. - М.: Химия, 1978. - 414 с. *3*. Энциклопедия полимеров: в 3 т.М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *4*. Писаренко, А.П. Курс органической химии / А.П. Писаренко, З.Я. Хавин. - М.: Высш. шк., 1975. - 510 с. *5*. Нечаев, А.П. Органическая химия /А.П. Нечаев. - М., Высш. шк., 1976. - 288 с. *6*. Артеменко, А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. - М., Высш. щк., 2000. - 536 с. *7*. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. - М.: Высш. шк., 1999. - 768 с. *8*. Ким, А.М. Органическая химия / А.М. Ким.- Новосибирск, Сибирское университетское издательство, 2002. - 972 с. *9*. Гараев, И.Х. Лабораторное получение связующих смесевых твердых ракетных топлив / И.Х. Гараев, А.В. Косточко, Т.И. Мухаметшин. - Казань: КНИТУ, 2015. - 112 с.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В РАСТВОРЕ – это способ проведения поликонденсации, при котором мономеры находятся в одной из жидких фаз в растворенном состоянии.

Известны следующие варианты поликонденсации в растворителе:

- мономеры и полимер растворимы в реакционной среде;
- мономеры и полимер частично растворимы в реакционной среде;
- мономеры полностью растворимы в реакционной среде, а полимер выпадает из раствора;

- мономеры частично (до 50 %) растворимы в реакционной среде, а полимер полностью растворим в реакционной среде.

Наиболее благоприятные условия для получения полимера с высокой молекулярной массой создаются в том случае, когда мономеры и полимер полностью растворимы в реакционной среде.

Поликонденсация в растворителе обладает рядом особенностей, отличающих ее от других способов проведения поликонденсации:

- возможно осуществление процесса в относительно мягких условиях, что особенно важно при синтезе высокоплавких полимеров;

- растворитель часто выполняет функции катализатора реакции;

- облегчен вывод из сферы реакции низкомолекулярного продукта;

- обеспечивается хорошая теплопередача, что особенно важно для экзотермических реакций;

- мономеры смешиваются быстро, что ведет к уменьшению доли побочных реакций и способствует соблюдению правила эквивалентности функциональных групп;

- полученные в результате поликонденсации в растворителе растворы полимеров можно непосредственно использовать для изготовления волокон и пленок.

Литература: 1. Розенберг, Б.А. Межцепной обмен в полимерах / Б.А. Розенберг, В.И. Иржак, Н.С. Ениколопян. - М.: Химия, 1975. - 240 с. *2*. Ван Кревелен, Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Д.В. Ван Кревелен. - М.: Химия, 1978. - 414 с. *3*. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *4*. Писаренко, А.П. Курс органической химии / А.П. Писаренко, З.Я. Хавин. - М.: Высш. шк., 1975. - 510 с. *5*. Нечаев, А.П. Органическая химия / А.П. Нечаев. - М., Выс. шк., 1976. – 288 с. *6*. Артеменко, А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. - М., Высш. шк., 2000. - 536 с. *7*. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин . - М.: Высш. шк., 1999. - 768 с. *8*. Ким, А.М. Органическая химия / А.М. Ким. - Новосибирск, Сибирское университетское изд., 2002. - 972 с. *9*. Гараев, И.Х. Лабораторное получение связующих смесевых твердых ракетных топлив / И.Х. Гараев, А.В. Косточко, Т.И. Мухаметшин. - Казань: КНИТУ, 2015. - 112 с.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ – это синтез полимера путем последовательного присоединения молекул мономера к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи. В полимеризацию вступают соединения, содержащие в своей структуре связи C≡C, C=C, C=O, C≡N и другие, либо способные раскрываться циклические группировки (окиси олефинов, α- и β-окиси).

По числу участвующих в реакции мономеров различают *гомополимеризацию* и *сополимеризацию*.

В зависимости от природы активного центра выделяют радикальную полимеризацию (активный центр – свободный радикал) и ионную полимеризацию (анионную и катионную).

Важная разновидность полимеризации – стереоспецифическая полимеризация, при которой образуются полимеры с высокой степенью упорядоченности пространственного строения.

Полимеризация является цепной реакцией, при которой развитие кинетической цепи сопровождается ростом материальной цепи макромолекулы. Включает следующие кинетически связанные стадии:

- *инициирование* – превращение небольшой доли мономера в активные центры в результате взаимодействия с инициаторами или катализаторами либо под действием ионизирующего излучения, электрического тока или света;

- *рост цепи* – присоединение молекул мономера к активному центру;

- *передача цепи* – переход активного центра на какую-либо другую частицу, например, мономер, полимер, растворитель; в некоторых случаях передача цепи приводит к образованию устойчивых частиц, не присоединяющих мономер (ингибирование полимеризации); первые две стадии осуществляются всегда, тогда как обрыв и передача цепи в ряде случаев могут отсутствовать;

- *обрыв цепи* – дезактивация активного центра при взаимодействии с другим активным центром, другим веществом или вследствие мономолекулярного превращения.

Полимеризация в массе (полимеризация в блоке) – способ проведения полимеризации, при котором исходные мономеры находятся в жидкой фазе в неразбавленном состоянии. Для полимеризации в массе характерна высокая вязкость реакционной среды при больших степенях превращения, вследствие чего затрудняется тепло- и массообмен.

Полимеризация в растворе – способ проведения полимеризации, при котором исходный мономер растворен в растворителе. Реакционная масса может быть гомогенной или гетерогенной. Растворитель и различные добавки могут сильно влиять на закономерности ионной полимеризации, структуру и свойства образующихся полимеров; при радикальной полимеризации влияние природы растворителя меньше, однако он может участвовать в передаче цепи.

Сополимеризацией называют совместную полимеризацию двух и более мономеров. Каждый мономер участвует в образовании сополимера, придает ему свои специфические особенности. Свойства сополимера, как правило, не представляют собой сумму свойств гомополимеров. Однако, подбирая различные сочетания мономеров, удается изменить свойства получаемого сополимера в нужном направлении, например, улучшить растворимость полимера, его эластичность, адгезионные и другие свойства.

Сополимеризация и полимеризация может протекать как по *радикальному*, так и по *ионному* механизму. В большинстве случаев реакционная способность активных центров на концах растущей цепи при сополимеризации и полимеризации определяется природой последнего звена. При этом рассматривают четыре реакции роста цепи:

$$\sim m_1 + M_1 \xrightarrow{K_{11}} \sim m_1^*; \qquad \sim m_2 + M_2 \xrightarrow{K_{22}} \sim m_2^*;$$

$$\sim m_1 + M_2 \xrightarrow{K_{12}} \sim m_2^*; \qquad \sim m_2 + M_1 \xrightarrow{K_{21}} \sim m_1^*;$$

где m_1^*, m_2^* – активные частицы с концевыми звеньями мономеров M_1 и M_2 соответственно; K_{11}, K_{12}, K_{22}, K_{21}– константы скоростей соответствующих реакций.

Состав сополимера на начальной стадии сополимеризации и состав мономерной смеси можно связать дифференциальным уравнением состава Майо–Льюиса:

$$\frac{d[m_2]}{d[m_1]} = \frac{[M_2]}{M_1} \cdot \frac{r_2[M_2]+[M_1]}{r_1[M_1]+[M_2]},$$

где $[M_1]$, $[M_2]$ – молярные концентрации мономеров; $[m_1]$, $[m_2]$ – молярные концентрации мономерных звеньев в образовавшемся сополимере.

Параметры $r_1 = K_{11} / K_{12}$ и $r_2 = K_{22} / K_{21}$ представляют собой отношение констант скоростей присоединения радикалов к *«своим»* и *«чужим»* мономерам и называются константами сополимеризации, или относительными активностями мономеров.

Путем сополимеризации получают как олигомеры, так и термопласты с высокой молекулярной массой.

Радикальная полимеризация возможна для большинства ненасыщенных мономеров винильного и диенового рядов. Она является цепной реакцией и состоит из элементарных актов:

- инициирования полимеризации;
- роста цепи;
- передачи цепи.

Инициирование состоит из двух стадий:

1) образование свободного радикала, например, в результате гомолитического распада молекулы инициатора J на два свободных радикала R´:

$$J \xrightarrow{K_r} 2R';$$

где K_r – константа скорости гомолитического распада инициатора. (Радикал *R´* часто называется инициирующим, или первичным радикалом);

2) присоединение образовавшегося радикала *(R´)* к молекуле мономера *(M)* с образованием инициирующей частицы растущей цепи *(M_1')*:

$$R' + M \xrightarrow{K_n} M_1';$$

где K_n – константа стадии собственно инициирования.

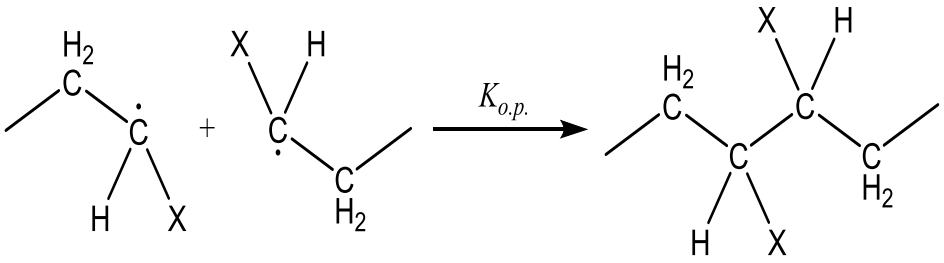
Рост цепи заключается в последовательности присоединения к M_i большого числа молекул мономера. При каждом присоединении образуется новый радикал той же природы, что и предыдущий, но длиннее его на одно мономерное звено:

$$M_1' + M \xrightarrow{K_p} M_2';$$
$$M_2' + M \xrightarrow{K_p} M_3';$$
$$M_n' + M \xrightarrow{K_p} M'_{n+1} \text{ и т.д.,}$$

где K_p – константа скорости реакции роста цепи.

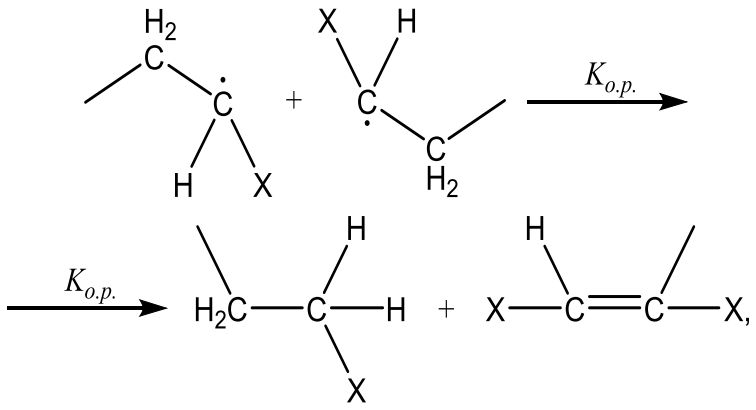
В результате реакции роста цепи очень быстро образуется полимер высокой молекулярной массы. Обрыв цепи в цепной полимери-

зации – это гибель активного центра в результате его реакции с другим активным центром, каким-либо посторонним веществом или вследствие мономолекулярной перестройки. Обрыв цепи с уничтожением радикальных центров происходит в результате бимолекулярных реакций рекомбинации или (реже) диспропорционирования свободных радикалов. При рекомбинации два радикала реагируют между собой с образованием макромолекулы:



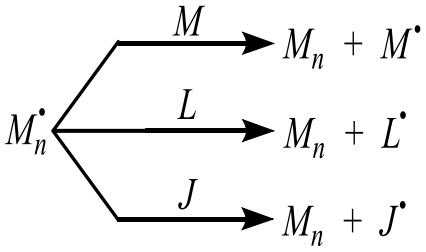
где $K_{o.p.}$ – константа скорости обрыва путем рекомбинации.

Диспропорционирование заключается в том, что водород, находящийся в β-положении к радикальному центру, переносится на другой радикальный центр. В результате образуются две полимерные молекулы – одна насыщенная, а другая – ненасыщенная:



где $K_{o.p.}$– константа скорости обрыва путем диспропорционирования.

В результате реакций передачи цепи активный центр с растущей макромолекулы переходит на какую-либо другую частицу, начинающую рост новой макромолекулы. Для радикальной полимеризации важны реакции передачи на мономер, растворитель и иногда – на инициатор:



где L и J – молекулы растворителя и инициатора соответственно; M_n – образующаяся макромолекула; J' и L' – свободные радикалы, образующиеся при передаче цепи на растворитель и инициатор.

Механизм вышеприведенных реакций, как правило, состоит либо в отрыве от агента передачи цепи атома водорода или атома галогена растущей цепью, либо в присоединении к нему макрорадикала с последующим расщеплением продукта первичного взаимодействия. Реакции обрыва цепи и передачи ведут к прекращению роста макромолекулы, поэтому их иногда объединяют под общим названием реакций ограничения роста цепи. Эта реакция оказывает большое влияние на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров.

Полимеризация ионная – это полимеризация, в которой элементарный акт роста цепи является гетеролитическим. Подобные реакции вызываются различными полярными соединениями, например, ненасыщенными соединениями, содержащими в α-положении электронно-акцепторные группы (винил, фенил, CN, COOR, NO_2 и другие), карбонильные соединения, гетероциклы (оксиды, тиооксиды, силоксаны и др.) Благодаря этому в ионную полимеризацию удается вовлечь значительно более широкий круг мономеров, чем в полимеризацию радикального типа.

Различают анионную (см. *Анионная полимеризация*), катионную (см. Катионная полимеризация) и координационно-ионную (см. Координационно-ионная полимеризация) полимеризацию.

Активные центры при анионной и катионной полимеризации являются полярными образованиями, компоненты которых обычно называются растущим ионом (соответственно R^- или R^+) и противоионом (B^+ или A^-). Сила взаимодействия, а соответственно, и характер связи между этими компонентами, зависят от их свойств и от природы реакционной среды. Возможно существование различных форм активных центров, находящихся в состоянии равновесия (табл. 1):

Таблица 1

Формы активных центров

Катионные активные центры	Анионные активные центры
I* $R^{\delta+},A^{\delta-}$	$R^{\delta-},B^{\delta+}$
II** R^{+}, A^{-}	R^{-}, B^{+}
III*** B^{+}	R^{-}

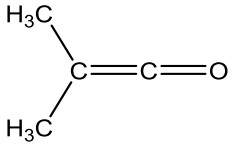
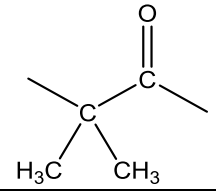
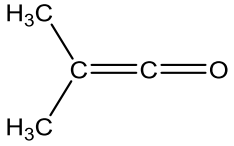
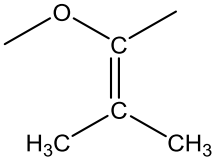
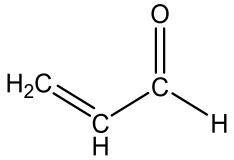
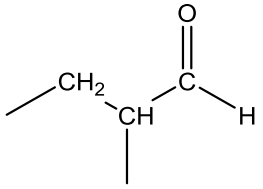
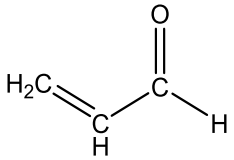
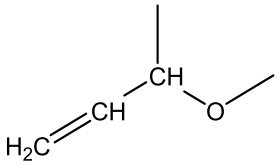
Примечания:* I* – активный центр в виде молекулы с поляризованной связью; II – ионная пара, в которой действует лишь электростатическое притяжение между ионами; III*** – свободные ионы, образующиеся в результате частичной диссоциации ионной пары.

Свободные ионы отличаются существенно большей относительной активностью, чем ионные пары. Вследствие этого реакционная способность активных центров в ионной полимеризации, в отличие от радикальной зависит от свойств реакционной среды.

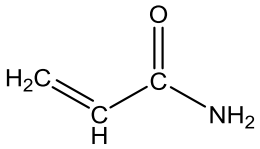
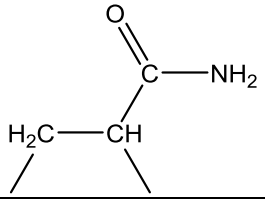
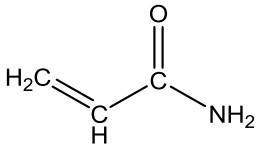
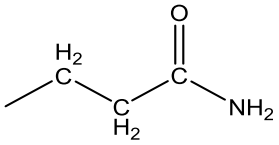
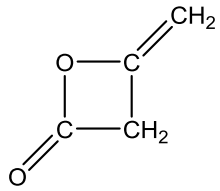
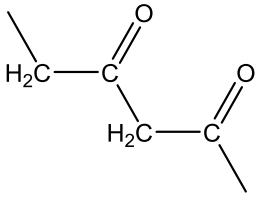
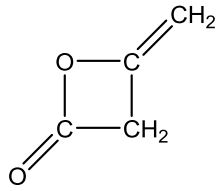
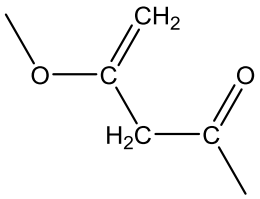
Влияние механизма полимеризации полифункциональных мономеров на строение макромолекул представлено в таблице 2.

Таблица 2

Влияние механизма полимеризации полифункциональных мономеров на строение макромолекул

Мономер	Механизм полимеризации	Основная структурная единица в полимерной цепи
1	2	3
 диметилкетен	Катионный	
 диметилкетен	Анионный	
 акролеин	Радикальный	
 Акролеин	Анионный	

Окончание табл. 2

1	2	3
 Акриламид	Радикальный	
 Акриламид	Анионный	
 Дикетен	Катионный	
 Дикетен	Анионный	

Литература: 1. Розенберг, Б.А. Межцепной обмен в полимерах / Б.А. Розенберг, В.И. Иржак, Н.С. Ениколопян. - М.: Химия, 1975. - 240 с. *2*. Ван Кревелен, Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Д.В. Ван Кревелен. - М.: Химия, 1978. - 414 с. *3*. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *4*. Писаренко, А.П. Курс органической химии / А.П. Писаренко, З.Я. Хавин. - М.: Высш. шк., 1975. - 510 с. *5*. Нечаев, А.П. Органическая химия / А.П. Нечаев. - М., Высш. шк., 1976. - 288 с. *6*. Артеменко, А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. - М., Высш. шк., 2000. - 536 с. *7*. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин . - М.: Высш. шк., 1999. - 768 с. *8*. Ким, А.М. Органическая химия / А.М. Ким.- Новосибирск, Сибирское университетское изд., 2002. - 972 с.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГАЗОФАЗНАЯ – это полимеризация мономера, находящегося в газообразном состоянии. Поскольку упругость паров полимеров мала, то практически с самого начала реакции образуется твердая полимерная фаза, и система становится гетерогенной, т.е. газофазная полимеризация – один из видов гетерогенной полимеризации. Для инициирования газофазной полимеризации используют нелетучие и летучие инициаторы, ультрафиолетовый свет и из-

лучение высокой энергии. Механизм роста цепи при газофазной полимеризации в зависимости от природы инициатора может быть радикальным или ионным. В случае применения нелетучих инициаторов, не передающих цепь в объем газовой фазы, например, щелочных металлов, полимеризация идет только за счет сорбирования инициатора или полимера мономера.

Большой практический интерес представляет газофазная сополимеризация с образованием привитых сополимеров, проводимая для модификации волокон или пленок, имеющихся на поверхности активных центров полимеризации.

Литература: 1. Химия углеводов / Н.К. Кочетков [и др.]. - М.: 1967. - 674 с. *2.* Методы химии углеводов; пер. англ. / под ред. Н.К. Кочеткова. - М.: Мир, 1967. - 512 с.

ПОЛИМЕРЫ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ – это полимеры, макромолекулы которых состоят из звеньев, имеющих одинаковые или различные, но повторяющиеся в определенной периодичности конфигурации. Это - стереоизомеры. Их строение схематически показано на рисунке:

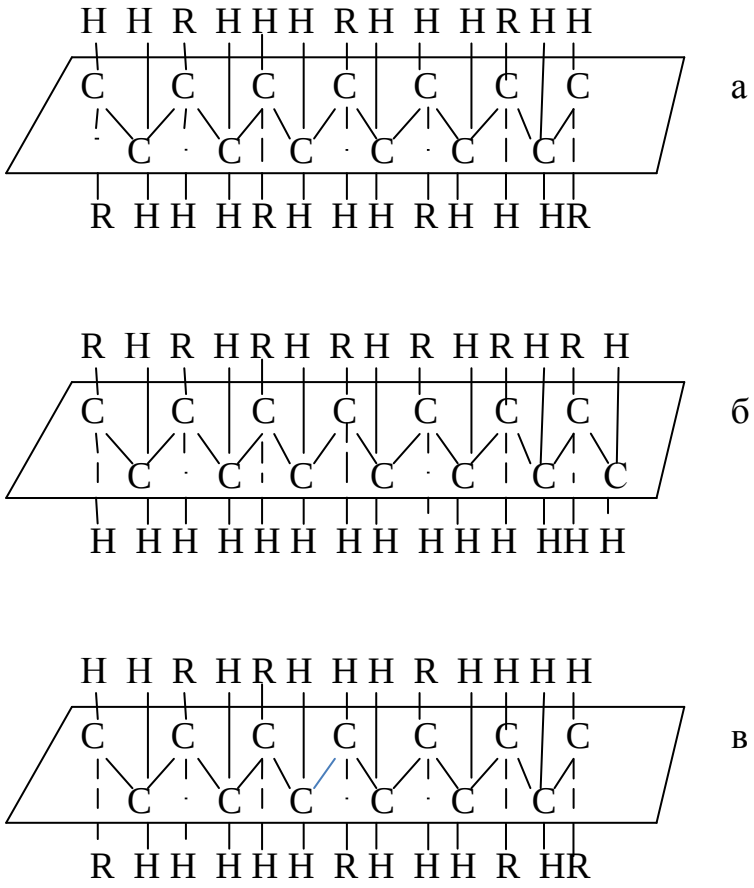


Схема строения макромолекул полимеров (а - синдиотактического; б – изотактического; в - нерегулярного, атактического)

Стереорегулярные полимеры возникают благодаря наличию асимметрического атома углерода в макромолекуле полимера.

Наиболее существенное отличие стереорегулярных полимеров от нерегулярных (атактических) заключается в способности первых образовывать трехмерные кристаллы.

Зигзагообразная основная цепь для наглядности помещена в одной плоскости. Вращение вокруг простых связей в основной цепи с учетом валентного угла между связями -С-С- не приводит к разупорядочиванию относительного расположения заместителей. Специальные методы синтеза приводят к получению изотактических макромолекул, когда заместители находятся по разные стороны плоскости, и атактических, когда заместители ориентированы нерегулярно. Взаимное отталкивание заместителей приводит к тому, что они смещаются относительно друг друга в пространстве и поэтому плоскость симметрии оказывается на самом деле изогнутой в виде спирали. Структура спиралей характерна не только для макромолекул с углерод-углеродными связями в основной цепи, но и для других видов макромолекул, в том числе и для биологически активных (например, двойная спираль ДНК). Различные стереоизомеры имеют и разные механические свойства, особенно сильно отличающиеся от свойств атактических полимеров того же химического состава.

В общем случае, отсутствие стереорегулярности не позволяет макромолекуле принять регулярную конформацию, необходимую для построения кристалла.

Литература: 1. Волькенштейн, М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей / М.В. Волькенштейн. - М.-Л., Наука, 1959. - 467 с. *2*. Бирштейн, Т.М. Конфигурация макромолекул / Т.М. Бирштейн, О.Б. Птицын. - М.: Наука, 1964. - 391 с. *3* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ. - 2002. - 604 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНКИ ПОЛИВОМ ДИСПЕРСИИ ПОЛИМЕРА. Для этой цели применяют коллоидные системы (например, латексы), в которых дисперсионной средой служит вода, а дисперсной фазой – частицы полимера. Данное производство обладает рядом существенных преимуществ перед способом, при котором применяются растворы полимеров: 1) отпадает необходимость использования дорогостоящего и токсичного растворителя; 2) возникает возможность непосредственно использовать эмульсии и суспензии, полученные в результате эмульсионной и суспензионной полимеризации

без промежуточной операции выделения полимера. Этот метод применяют при получении санитарно-гигиенических изделий.

Литература: 1. Козлов, П.В. Химия и технология полимерных пленок / П.В. Козлов, Г.И. Брагинский. - М.: Искусство, 1965. - 618 с. *2.* Воюцкий, С.С. Физикохимия процессов образования пленок из дисперсий полимеров / С.С.Воюцкий, Б.В. Штарх. - М.: Гизлегпром, 1954. - 176 с. *3.* Блошенко, А. В. Исследование диффузии молекул в полимерных пленках, содержащих центры селективной абсорбции / А.В. Блошенко: автореф. дис. канд. физ. мат. наук: Ин-т хим. физики им. Н.Н. Семенова РАН. – М., 2010. - 25 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНКИ КАЛАНДРОВАНИЕМ ПОЛИМЕРА. Каландрованием получают пленки из поливинилхлорида. Каландрование осуществляют с целью: 1) непрерывного формирования ленты полимерного материала,;2) нанесения слоя полимерного материала на ткань (при необходимости) и 3) дублирования предварительно отформованных лент.

В отличие от вальцевания, при каландровании полимерный материал проходит через каждый зазор между валками только один раз. Для получения листа или пленки с гладкой поверхностью полимерный материал последовательно пропускают через несколько (обычно два или три) зазоров. Механическая картина каландрования во многом подобна вальцеванию. При этом, однако, следует иметь в виду, что, в отличие от вальцевания, ширина листа при последовательном прохождении через зазоры каландра возрастает, а толщина листа при каждом проходе уменьшается. Продольная ориентация обусловливает заметную анизотропию свойств изделия (так называемый каландровый эффект).

Каландрование в резиновой промышленности применяют в следующих технологических процессах:

1. Листование резиновых смесей для получения бесконечных листов толщиной 0,5-1,5 мм.
2. Изготовление профилированных заготовок, например, выпуск на профильных каландрах подошвенной пластины с рельефным рисунком с одной стороны.
3. Дублирование (сдваивание) листов для получения полотна толщиной более 1,5 мм.
4. Прорезинивание (промазка) ткани, при которой резиновая смесь вдавливается между нитями ткани.

Литература: 1. Козлов, П.В. Химия и технология полимерных пленок / П.В. Козлов, Г.И. Брагинский. - М.: Искусство, 1965. - 618 с. *2.* Воюцкий, С.С.

Физикохимия процессов образования пленок из дисперсий полимеров / С.С.Воюцкий, Б.В. Штарх. - М.: Гизлегпром, 1954. - 176 с. *3.* Блошенко, А. В. Исследование диффузии молекул в полимерных пленках, содержащих центры селективной абсорбции / А.В. Блошенко: автореф. дис. канд. физ. мат. наук: Ин-т хим. физики им. Н.Н. Семенова РАН. – М., 2010. - 25 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНКИ ПОЛИВОМ РАСПЛАВА ПОЛИМЕРА. Полив расплава полимера на холодную или нагретую полированную поверхность – один из старейших промышленных способов, имеющих теперь ограниченное применение. Этим способом в основном выпускают пленки на основе целлюлозы. Способ включает следующие операции:

1. Приготовление раствора полимера.
2. Полив раствора полимера на полированную поверхность (бесконечная металлическая лента или барабан).
3. Отделение полимера от растворителя. Эту операцию можно осуществлять различными методами. Осаждением полимера в осадительной ванне специального состава и испарением (высушиванием). При изготовлении пленок из пластизолей вместо стадии отделения растворителя от полимера осуществляют гелеобразование, при котором пластизоль отвердевает, превращаясь в гель. Пленку, полученную поливом раствора полимера, подвергают термической обработке для снятия внутренних напряжений. При изготовлении пленок на основе термостойких гетероциклических полимеров (полиамидов, полибензимедазолов и др.) процесс изготовления пленок включает две стадии: 1) изготовление пленки поливом раствора форполимера по описанной методике; 2) циклизация форполимера.

Литература: 1. Козлов, П.В. Химия и технология полимерных пленок / П.В. Козлов, Г.И. Брагинский. - М.: Искусство, 1965. - 618 с. *2.* Воюцкий, С.С. Физикохимия процессов образования пленок из дисперсий полимеров / С.С.Воюцкий, Б.В. Штарх. - М.: Гизлегпром, 1954. - 176 с. *3.* Блошенко, А. В. Исследование диффузии молекул в полимерных пленках, содержащих центры селективной абсорбции /А.В. Блошенко: автореф. дис. канд. физ. мат. наук: Ин-т хим. физики им. Н.Н. Семенова РАН. – М., 2010. - 25 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНКИ СТРОГАНИЕМ ЗАГОТОВОК ПОЛИМЕРА. В ирезультате строгания заготовок полимера производят сравнительно толстые пленки, главным образом из политетрафторэтилена и целлулоида. При изготовлении пленок из политетрафторэтилена первоначально прессуют цилиндрическую заготовку, которую

вращают вокруг своей оси, срезая ножом непрерывное пленочное полотно необходимой толщины. Полученную пленку раскатывают на специальном прокатном станке. Из целлулоида прессуют блок, из которого строгают пленку.

Литература: 1. Козлов, П.В. Химия и технология полимерных пленок / П.В. Козлов, Г.И. Брагинский. - М.: Искусство, 1965. - 618 с. *2.* Воюцкий, С.С. Физикохимия процессов образования пленок из дисперсий полимеров / С.С.Воюцкий, Б.В. Штарх. - М.: Гизлегпром, 1954. - 176 с. *3.* Блошенко, А. В. Исследование диффузии молекул в полимерных пленках, содержащих центры селективной абсорбции / А.В. Блошенко: автореф. дис. канд. физ. мат. наук: Ин-т хим. физики им. Н.Н. Семенова РАН. – М., 2010. - 25 с.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ МЕЖФАЗНАЯ – это поликонденсация, протекающая на границе раздела двух фаз, не смешивающихся друг с другом. Межфазная поликонденсация - это гетерогенный необратимый химический процесс, где скорость процесса лимитируется скоростью диффузии компонентов.

Для проведения межфазной поликонденсации исходные реагенты растворяют раздельно в двух несмешивающихся жидких фазах.

При синтезе полиамидов или полиуретанов на границе раздела фаз образуется тонкая пленка полимера, удаление которой немедленно приводит к образованию новой пленки. Таким образом, полимер непрерывно удаляется с границы раздела фаз до полного исчезновения мономеров. Для проведения межфазной поликонденсации наиболее пригодны мономеры с высокой реакционной активностью. Кроме того, высокая реакционная активность мономеров позволяет с целью исключения побочных реакций осуществлять синтез при низких температурах. Существенное влияние на процесс межфазной поликонденсации, на молекулярную массу образующегося полимера и выход готового продукта оказывает последовательность введения компонентов. На выход полимера также оказывает влияние интенсивность перемешивания компонентов. Молекулярная масса и выход полимера также зависят от концентрации мономеров в системе.

Межфазная поликонденсация может осуществляться в водной и органической фазах вблизи границы их раздела или на самой этой границе. Чем больше поверхностное натяжение на границе раздела, тем больше молекулярная масса образующегося полимера. Константы скоростей межфазной поликонденсации близки к константам скоростей радикальных и ионных реакций. Обычно межфазную поликонденсацию проводят при комнатной температуре. Повышение темпера-

туры, как правило, приводит к уменьшению выхода и молекулярной массы полимера. Тип органического растворителя определяет распределение реагентов между фазами, скорость диффузии реагентов, скорость основной и побочных реакций, поверхностное натяжение на границе раздела фаз, характер взаимодействия полимеров с растворителем и др. В большинстве случаях для получения полимеров с максимальной молекулярной массой и наибольшим выходом растворитель подбирается опытным путем. В качестве второго растворителя обычно используется вода. Однако известны случаи использования двух несмешивающихся органических растворителей. Использование при межфазной поликонденсации эмульгаторов способствует увеличению поверхности раздела фаз, что приводит к повышению выхода целевого продукта и, в некоторых случаях к увеличению молекулярной массы полимера.

Исследования в области межфазного катализа позволили применить четвертичные ониевые соединения и краун-эфиры в качестве эффективных катализаторов межфазной поликонденсации. Это обеспечивает интенсификацию процесса, получение полимеров более высокой молекулярной массы и использование в межфазной поликонденсации менее реакционно-способных мономеров.

Межфазная поликонденсация – эффективный метод получения разнообразных полимеров, например, поликарбонатов, полиарилатов, полиамидов, полиуретанов. Использование межфазной поликонденсации в промышленности ограничено вследствие необходимости применения больших объемов жидких фаз, регенерации органических растворителей и утилизации побочно образующихся неорганических солей, которые, ввиду трудного удаления, ухудшают свойства полимеров.

Для проведения межфазной поликонденсации на границе раздела фаз жидкость - газ один из мономеров растворяют в воде, а другой в смеси с газом-носителем пропускают через этот раствор. В качестве газа-носителя используются азот, воздух и др. Значение молекулярной массы и выход образующегося полимера подчиняется тем же закономерностям, что и в случае межфазной конденсации на границе раздела фаз несмешивающихся жидкостей.

Непрерывный процесс с использованием пенного режима чрезвычайно производителен, легко управляем, допускает значительные изменения условий синтеза при стабильном качестве продуктов, легко

автоматизируется и весьма перспективен для промышленного применения.

Литература: 1. Коршак, В.В. Неравновесная поликонденсация / В.В. Коршак, С.В. Виноградова. - М.: Химия, 1972. – 501 с. *2*. Морган, П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров; пер. с англ. / П.У. Морган. - Л.: Химия, 1970. - 450 с. *3*. Юфит, С. С., Механизм межфазного катализа / С.С. Юфит. - М.: Наука, 1984. – 264 с.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АНИОННАЯ. Анионная полимеризация – это процесс образования макромолекул с участием отрицательно заряженного концевого атома растущей цепи. Протекает под влиянием возбудителей основного характера (щелочные металлы, алкилы, алкоголяты, амиды и другие производные металлов I и II групп). Концевой атом растущей цепи при анионной полимеризации несет частичный или полный отрицательный заряд. Кинетика анионной полимеризации, структура полимеров и состав сополимеров существенно зависят от природы инициатора и реакционной среды, которые определяют характер связи между концом растущей цепи и противоионом (поляризованная молекула, ионная пара, свободные ионы).

Литература: 1. Розенберг, Б.А. Межцепной обмен в полимерах / Б.А. Розенберг, В.И. Иржак, Н.С. Ениколопян. - М.: Химия, 1975. - 240 с. *2*. Ван Кревелен, Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Д.В. Ван Кревелен. - М.: Химия, 1978. - 414 с. *3*. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *4*. Писаренко, А.П. Курс органической химии / А.П. Писаренко, З.Я. Хавин. - М.: Высш. шк., 1975. - 510 с. *5*. Нечаев, А.П. Органическая химия / А.П. Нечаев. - М., Высш. шк., 1976. – 288 с. *6*. Артеменко, А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. - М., Высш. шк., 2000. - 536 с. *7*. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. - М.: Высш. шк., 1999. - 768 с. *8*. Ким, А.М. Органическая химия / А.М. Ким. - Новосибирск, Сибирское университетское изд., 2002. - 972 с.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В МАССЕ – это процесс проведения полимеризации мономера без применения растворителя. Применяемые в промышленности устройства для проведения полимеризации в массе подразделяются на четыре основные группы.

Реакторы смешения могут использоваться для проведения как периодического, так и непрерывного процессов. Это разнообразные по конструкции вертикальные и горизонтальные емкостные аппараты, оборудованные различными перемешивающими устройствами (лопастные, турбинные, дисковые и др.). Мешалки рассчитаны на высоковязкие среды. Поддержание необходимой температуры в реакционной

среде осуществляетя через рубашку и/или внутренние змеевики, в полости в мешалке, где циркулирует теплоноситель (охладитель). В некоторых случаях для увеличения теплосъема и сохранения баланса тепла процесс полимеризации ведут при кипении мономера, регулируя соответствующим образом давление в аппарате. Избыточное тепло реакции расходуется на испарение части мономера, который затем может возвращаться в цикл.

Реакторы вытеснения (прообраз – труба, колонна) обычно используют для проведения непрерывного процесса. Теплосъем в таких аппаратах осуществляют через рубашку, а в колоннах - с помощью встроенных поверхностей. Для таких аппаратов характерно наличие градиента температур и концентраций по длине реактора:

Схема полимеризации полимера в массе

Интервал давлений, применяемый для полимеризации в массе – от вакуума до 200-270 МПа. В реакторах смешения получают продукт относительно однородного состава и поддерживают температурный режим, близкой к изотермическому процессу, на каждой ступени кас-

када. Применение апппаратов этого типа ограничивается верхним пределом вязкости (10^2 - 10^3) пз.

Комбинированные установки. Они включают в себя последовательно соединенные реакторы первого и второго типов. В этом случае удается обеспечить наиболее гибкое управление процессом.

Полимеризационные формы. К этому типу относятся различные периодически и непрерывно действующие устройства, в которых не происходит перемешивания реагентов, и продукт получается непосредственно в виде готового изделия. Стадии окончательного формования часто предшествует получение жидкого форполимера в реакторе периодического действия с мешалкой.

После стадии полимеризации в большинстве случаев следует стадия удаления непрореагировавшего мономера, присутствие которого в полимере может вызвать ухудшение его физико-химических свойств.

Схема с открытой цепью. Она состоит из аппаратов, через которые все реагирующие компоненты или один из них проходят лишь один раз (проточная система). Если степень превращения в одном аппарате невелика, то приходится последовательно включать в технологическую схему несколько однотипных реакторов – батарею аппаратов.

Примером процесса с открытой цепью может служить технологическая схема производства листового полиметилметакрилата,

Схема циклическая предусматривает многократное возвращение в реактор исходного мономера. Типичным примером такой схемы может служить синтез полиэтилена высокого давления, полистирола в массе и др. Например, за один цикл в реакторе полимеризации достигается небольшая степень превращения этилена в полиэтилен и поэтому в технологической схеме предусмотрен рецикл сырья, благодаря этому этилен многократно циркулирует через реактор.

Операции заключительные в синтезе полимеро

Полимерный материал из реактора поступает на дальнейшую обработку. Характер этой обработки зависит от фазового состояния полимера, его физических и химических свойств. Так, по простоте обработки полимера на первый взгляд выступает процесс синтеза в блоке, когда полимер выходит из реактора в виде расплава. Расплав можно непосредственно подвергнуть грануляции, удалив предварительно непрореагировавший мономер. Синтез в расплаве, газовой фазе, процессы получения трехмерных сшитых структур протекают без участия

растворителей и разбавителей. Для большей части технологических процессов синтеза полимеров отделение жидкой фазы и сушка – обязательные технологические стадии. Ниже рассмотрим некоторые из них подробнее.

Литература: 1. Общая химическая технология / под ред. А.Г.Амелина. М.: Химия, 1997, 410 с. *2.* Общая химическая технология: в 2 кн. / под ред. И.П.Мухленова. М.: Высш. шк., 1984. – 520 с. *3*. Кутепов, А.М. Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгантер. М.: Высш. шк., 1990. - 520 с. *4.* Введение в теорию химико-технологических систем: в 2 кн. /В.Г. Иванов [и др.]. - Казань: КГТУ, 1997. *5.* Усачева, Т.С. Общая химическая технология полимеров. Ч.1. Основы технологии синтеза полимеризационных полимеров./ Т.С. Усачева. ГОУ ВПО Иван. гос. хим. - техн. ун-т: Иваново. - 2006. - 60 с. *6.* Семчаков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов /Ю.Д. Семчаков. - Н. Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского. М.: Академия, 2003. - 368 с. *7.* Вольфсон, С.А. Основы создания технологического процесса получения полимеров / С.А. Волфсон. - М.: Химия, 1987. - 264 с.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАТИОННАЯ. Катионной (электрофильной) полимеризацией называют процесс образования макромолекул, в котором активные растущие цепи несут положительный заряд, а инициатор катионной полимеризации является источником положительного заряда. При этом процессе возбуждается кислотными агентами. Все они являются акцепторами электронов, т.е. кислотами Льюиса. К катализаторам катионной полимеризации относятся, например, протонные кислоты (H_2SO_4, H_3PO_4, $HClO_4$, CF_3COOH и другие), апротонные кислоты (реагенты Фриделя–Крафтса: BF_3, $AlCl_3$, $SnCL_4$, $TiCl_4$, $FeCl_3$ и др.), галогены (J_2, JCl, JBr), алюминийорганические соединения и др.

Активная частица, растущая в процессе катионной полимеризации, несет положительный заряд.

Литература: 1. Розенберг, Б.А. Межцепной обмен в полимерах / Б.А. Розенберг, В.И. Иржак, Н.С. Ениколопян. - М.: Химия, 1975. – 240 с. *2*. Ван Кревелен, Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Д.В. Ван Кревеен. - М.: Химия, 1978. - 414 с. *3.* Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *4.* Писаренко, А.П. Курс органической химии / А.П. Писаренко, З.Я. Хавин. - М.: Высш. шк., 1975. - 510 с. *5*. Нечаев, А.П. Органическая химия / А.П. Нечаев. - М., Высш. шк., 1976. - 288 с. *6*. Артеменко, А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. - М., Высш. шк., 2000. - 536 с. *7*. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. - М.: Высш. шк., 1999. - 768 с. *8.* Ким, А.М. Органическая химия / А.М. Ким.- Новосибирск, Сибирское университетское изд., 2002. - 972 с. *9.* Гараев, И.Х. Лабора-

торное получение связующих смесевых твердых ракетных топлив / И.Х. Гараев, А.В. Косточко, Т.И. Мухаметшин. - Казань: КНИТУ, 2015. - 112 с.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КООРДИНАЦИОННО-ИОННАЯ – это каталитические процессы образования макромолекул, в которых стадии разрыва связи в мономере предшествует возникновение координационного комплекса между мономером и катализатором. Характер и структура комплекса зависят от типа катализатора и строения мономера. В принципе в координационно-ионной полимеризации могут участвовать все или почти все мономеры, способные к ионной полимеризации. С практической точки зрения наибольшее значение имеют процессы координационно-ионной полимеризации с использованием каталитической системы на основе переходных металлов. С помощью таких систем получают стереорегулярные полимеры из широкого круга мономеров (α- и β-олефинов, диенов, ряда полярных мономеров и др.). В этом случае в координационном комплексе атом переходного металла является центральным, а молекулы мономера – лигандами. В образовании координационных комплексов и их влиянии на реакционную способность мономера решающее значение в процессах координационно-ионной полимеризации имеет характер каталитической системы. При данном способе полимеризации на конце растущей цепи всегда находится карбкатион с противоанионом. Благодаря поляризации молекулы мономера обеспечивается регулярное присоединение звеньев по типу «голова» к «хвосту», так как другой тип присоединения здесь просто невозможен. Поэтому цепь полимера имеет химически регулярную структуру.

Литература: 1. Розенберг, Б.А. Межцепной обмен в полимерах / Б.А. Розенберг, В.И. Иржак, Н.С. Ениколопян. - М.: Химия, 1975. – 240 с. *2*. Ван Кревелен, Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Д.В. Ван Кревеен. - М.: Химия, 1978. - 414 с. *3*. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *4*. Писаренко, А.П. Курс органической химии / А.П. Писаренко, З.Я. Хавин. - М.: Высш. шк., 1975. - 510 с. *5*. Нечаев, А.П. Органическая химия / А.П. Нечаев. - М., Высш. шк., 1976. - 288 с. *6*. Артеменко, А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. - М., Высш. шк., 2000. - 536 с. *7*. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. - М.: Высш. шк., 1999. - 768 с. *8*. Ким, А.М. Органическая химия / А.М. Ким.- Новосибирск, Сибирское университетское изд., 2002. - 972 с. *9*. Гараев, И.Х. Лабораторное получение связующих смесевых твердых ракетных топлив / И.Х. Гараев, А.В. Косточко, Т.И. Мухаметшин. - Казань: КНИТУ, 2015. - 112 с.

ПОЛИМЕРЫ ЖИВУЩИЕ – это полимеры, макромолекулы которых после завершения полимеризации сохраняют активные центры и поэтому способны к дальнейшему присоединению мономера или других реагентов.

Живущий полимер может переходить в «спящий», если, например, свободный ион на конце макромолекулы превращается в нереакционно-способный молекулярный комплекс.

Для синтеза живущих полимеров необходимо самое тщательное удаление реакционно-способных примесей из системы. При образовании живущих полимеров не должен происходить обрыв цепи. При этом как мономер, так и растворитель не должны быть передатчиками цепи и разрушать активные центры. Большинство живущих полимеров получают при анионной полимеризации. Чаще всего это полимеры углеводородов (стирола и его производных, диенов и др.), при полимеризации которых роль побочных реакций минимальна. В обычных условиях радикальной полимеризации нельзя получить живущие полимеры из-за обрыва цепи при взаимодействии растущих радикалов друг с другом. Маловероятно их образование и при катионной полимеризации углеводородных мономеров, для которой характерна спонтанная дезактивация растущих цепей вследствие взаимодействия с противоионом в молекуле реагирующего полимера. При снижении концентрации мономера до определенного уровня в живущих системах устанавливается термодинамическое равновесие полимеризация – деполимеризация, при котором дальнейшего роста макромолекул не будет происходить, несмотря на наличие в системе свободного мономера. В самом простом случае образования живущих систем все макромолекулы начинают расти одновременно (подобные условия можно создать, подбирая соответствующие условия инициирования). Тогда средняя длина макромолекул $\overline{P}$ будет определяться отношением количества заполимеризовавшегося мономера M к числу растущих цепей: $n : \overline{P} = M:n$. Образующийся полимер будет иметь очень узкое молекулярно-массовое распределение (ММР), храктеризующееся равенством среднечисловой $\overline{M}_n$ и среднемассовой $\overline{M}_w$ молекулярных масс (распределение Пуассона). В существующих системах для получения полимеров с узким ММР необходимо постоянство температуры по всему объему реакционной массы, идеальное смешение реагентов и т.д. Кроме того, система должна быть далека от равновесия полимеризация–деполимеризация.

В ионных системах рост цепи происходит одновременно на активных центрах нескольких типов, отличающихся по своей реакционной способности. На ковалентных молекулах, ионных парах, свободных ионах и т.п. в результате образуются полимеры, у которых ММР не соответствует распределению Пуассона, причем это несоответствие зависит от различий в активности растущих цепей и от скорости обмена между ними.

В реальных живущих системах активные центры не существуют бесконечно долго. С помощью живущих полимеров получены все количественные данные по кинетике анионной полимеризации. Это осуществлялось путем введения в живущие системы поочередно разных мономеров. Таким же способом можно получить блок-сополимеры с заранее заданным числом и размером блоков. Также с помощью живущих полимеров можно получать привитые сополимеры, полимеры с концевыми функциональными группами, звездчатые полимеры и т.д. Живущие полимеры представляют значительный интерес для непосредственного применения. Они отличаются незначительной полидисперсностью, так как условия роста для всех молекул в основном одинаковы. Применение живущих полимеров на практике затруднено вследствие многочисленных возможностей живущих полимеров, из-за высоких требований к чистоте продуктов и необходимости поддержания жестких условий синтеза.

Литература: 1. Шварц, М. Анионная полимеризация; пер. с англ. / М. Шварц. - М.: Мир, 1971. - 292 с. *2*. Бир, Дж. Сополимеризация; пер. с англ. /под ред. чл.-корр. АН СССР В. А. Кабанова / Дж. Бир, Дж. Лимани. - М.: Химия, 1971, С. 1—616. *3*. Арест-Якубович, А.А. в сб.: Успехи химии полимеров / А.А. Арест-Якубович. - М., 1966. - 420 с.

ПОЛИМЕРЦЕМЕНТ – это композиционный материал на основе связующего (органический полимер) и неорганического вяжущего вещества. Органическим компонентом полимерцемента служат:

- водные дисперсии поливинилацетата, натуральный или синтетические (бутадиен-стирольный, хлоропреновый) латексы;
- водорастворимые эпоксидные, полиэфирные, фурановые и карбамидные смолы;
- эфиры целлюлозы и др.

В качестве неорганических компонентов используют портладцемент, глиноземистый и магнезиальный цемент, жидкое стекло, гипс, известь.

Свойства материала и изделий на основе полимерцемента зависят от вида и соотношения органических и неорганических компонентов связующего, типа заполнителя, соотношения (по массе) между водой и цементом, метода приготовления композиции, режима формования изделия и условий его твердения.

Показатели прочности полимерцементных материалов незначительно отличаются от прочностных показателей растворов на основе только минерального вяжущего вещества. Как правило, прочность при растяжении полимерцементного изделия выше, а прочность при сжатии ниже, чем у аналогов на основе минерального вяжущего вещества. Добавляя высокопрочные термореактивные полимеры, получают полимерцементный раствор высокой прочности.

Литература: 1. Черкинский, Ю.Л. Полимерцементный бетон / Ю.Л. Черкинский. - М.: Гос. изд-во л-ры по строительству, архитектуре и строит. материалам, 1960. - 146 с. *2.* Елшин, И. М. Полимербетоны в гидротехническом строительстве / И.М. Елшин. - М., 1980. – 192 с. *3*. Соломатов, В. И. Технология полимербетонов и армополимербетонных изделий / В.И. Соломатов. - М.: Стройиздат, 1984. - 142 с. *4.* Алкснис, Ф.Ф.. Исследование отделочных гипсополимерцементнопуццолановых материалов на основе дивинилстирольного латекса / Ф.Ф. Алкснис. – Рига, 1968. - 23 с. *5.* Москвичев, Ю.А. Химия в нашей жизни (продукты органического синтеза и их применение). Монография / Ю.А. Москвичев, В.Ш. Фельдблюм. - Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2007. - 411 с.

ПОЛИМОРФИЗМ – это существование вещества в разных кристаллических формах (полиморфных модификациях).

Полиморфизм свойствен большинству кристаллизующихся полимеров. Полимеры могут кристаллизоваться в различных структурных модификациях и, следовательно, им присущ кристаллический полиморфизм (по аналогии с низкомолекулярными веществами). Следует различать две категории полиморфизма, одна из которых связана с неизменностью конформации макромолекул в различных кристаллических модификациях данного полимера (полиморфизм упаковки), а другая – с возможным изменением конформации при полиморфном переходе (конформационный полиморфизм). К особому случаю полиморфизма можно отнести существование так называемого газокристаллического состояния полимеров, вызванное вращением макромолекул вокруг их длинной оси и возможным смещением в плоскости, перпендикулярной макромолекулярным осям, при сохранении взаимной параллельности цепей.

К полиморфным модификациям первой категории можно отнести известные кристаллические формы полиэтилена, изотактического полипропилена, полиамидов и др. Конформационный полиморфизм характерен для кристаллических полимеров, макромолекулы которых обладают сравнительно большой конформационной свободой.

К подобным полимерам можно отнести полиметиленоксид, полибутен-1, политетрафторэтилен и др.

В идеальном случае каждая полиморфная модификация должна быть стабильна по вполне определенной области температур и давлений, где все другие возможные кристаллические формы данного вещества неустойчивы (метастабильны). Переход из одной модификации в другую может быть обратимым (энантиотропным) или необратимым (монотропным). Переход неустойчивой модификации в устойчивую модификацию монотропен.

Полиморфные модификации определяются условиями кристаллизации и не зависят от многих кинетических факторов. Превращение одной формы в другую может быть обусловлено изменением температуры, давления, напряжений или состава полимера. Этот переход может происходить либо непосредственно, либо при плавлении одной модификации и последующей перекристаллизации. Однако с помощью прямых наблюдений далеко не всегда удается различить эти два типа перехода.

Литература: 1. Уразовский, С.С. Молекулярный полиморфизм / С.С. Уразовский. – Киев: из-во АН УССР, 1956. - 335 с. *2.* Теоретические аспекты конформаций макромолекул / под. ред. А.И. Китайгородского (Итоги науки. Высокомолекулярные соединения), М.: Химия, 1970. - 212 с. *3.* Физикохимия полимеров /А.М. Кочнев [и др.].Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *4.* Бернштейн, Д. Полиморфизм молекулярных кристаллов / Д. Бернштейн. - М.: Наука, 2007. - 512 с.

ПОРОПЛАСТ - это двухфазные системы, состоящие из полимерной матрицы и относительно равномерно диспергированной газовой фазы.

В зависимости от модуля упругости они подразделяются следующим образом:

- жесткие;
- полужесткие;
- эластичные.

К жестким материалам, широко используемым в строительной теплоизоляции, относятся изделия, имеющие предел прочности при

сжатии (при 50 % деформации) более 0,15 МПа, эластичные - менее 0,01 МПа (полужесткие занимают промежуточное положение).

В зависимости от вида полимера поропласты подразделяют:

- *на термореактивные* - на основе полимеров с пространственной структурой (фенолформальдегидные, мочевиноформальдегидные, ненасыщенные полиэфиры, эпоксидные, полиуретановые);

- *на термопластичные* - на основе полимеров с линейной структурой (пенополистирол, пенополивинилхлорид, пенополиэтилен, пенополипропилен).

Большинству газонаполненных пластмасс свойственны определенные недостатки, существенно ограничивающие возможность их применения: пониженные огнестойкость, теплостойкость и температуростойкость (применение <200 °С). Поровая структура полиуретановых и полистирольных поропластов - тонкодисперсная и относительно урегулированная. Для фенольных пенопластов характерна вытянутость ячеек в направлении вспенивания, что определяет анизотропию их свойств, причем ориентация пор усиливается при снижении плотности пенопластов.

Характер пористой структуры и размер ячеек регулируется введением поверхностно активных веществ в исходную композицию (таблица).

Соотношение числа открытых и закрытых пор в структуре поропласта определяет его физико-механические свойства.

Соотношение закрытых и открытых пор в структуре поропластов различных марок представлено в таблице.

В условиях длительно приложенных статических напряжений у поропластов развиваются деформации ползучести, снижающие формостабильность материала.

Содержание открытых и закрытых пор в структуре поропластов

Наименование	Средняя плотность, кг/м^3	Содержание в структуре, %		
		закрытых пор	открытых пор	твердой фазы
Пенополистирол	20	95,8	2,8	1,4
Пенополивинилхлорид	70	92,2	1,8	6
Пенополиуретан	50	94,4	1	4,6
Фенольный заливочный поропласт	40	1,3	96,3	2,4

С повышением температуры скорость развития деформаций ползучести поропластов резко возрастает.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т.М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Берлин, А.А. Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров / А.А. Берлин. - М.: Госхимиздат, 1954. - 191 с. *3.* Патент № 20665458. Россия. Дата приоритета 20.08.1995. *4.* Воробьев, В.А. Полимерые теплоизоляционне материалы / В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. - М.: Стройиздат, 1972. – 320 с. *5.* LuzzilA. J. PharmaSci., 59, №10, 1367 (1970). 6. Патент № 806449. Россия. Дата приоритета 23.02.1981г. *7.*Бакирова, И.Н. Газонаполненные полимеры: учебное пособие / И.Н. Бакирова, Л.А.Зенитова. - Казань: КГТУ, 2009. - 104 с.

ПОСТ-ЭФФЕКТ при полимеризации – это нестационарное состояние реакции от момента прекращения инициирования до ее практически полной остановки. Кинетика пост-эффекта может быть исследована теми же методами, что и пре-эффекта. Поскольку пост-эффект всегда более длителен, чем пре-эффект, исследовать кинетику постполимеризации легче, особенно при глубоких степенях превращения, когда обрыв цепи затруднен вследствие диффузионного механизма этой реакции, и длительность пост-эффекта довольно велика. Изучение кинетики пост-эффекта при различных конверсиях позволяет судить о характере изменения констант элементарных реакций с конверсией. Исследование пост-эффекта в вязких средах позволяет оценить реакционную способность слабых ингибиторов в радикальных реакциях. В высоковязких средах имеется возможность изучения постэффекта при химическом и термическом инициировании. Прививка на пост-эффекте заключается в облучении полимера в отсутствие мономера с последующим контактом полимера с мономером.

Литература: Багдасарян, Х.С. Теория радикальной полимеризации, 2 изд. / Х.С. Багдасарян. - М.: Наука, 1966. - 300 с.

ПОТЕРИ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ – это энергия упругости, она численно равна работе, затраченной на деформацию образца; она равна произведению деформирующей силы на величину деформации. При растяжении обе эти величины возрастают. Поэтому работа деформации А (энергия упругости) может быть вычислена суммированием элементарных работ, которые затрачиваются при деформациях, равных d Δl:

$$A = K \int_{\Delta l-0}^{\Delta l-\Delta l max} P x d\Delta l,$$

где К - коэффициент пропорциональности, зависящий от масштаба, в котором откладываются величины Р и Δl:Рх (переменное значение нагрузки); Р = f(Δl).

Таким образом, исходя из геометрического смысла определенного интеграла, энергия упругости (рис. 1) пропорциональна площади S, ограниченной кривой

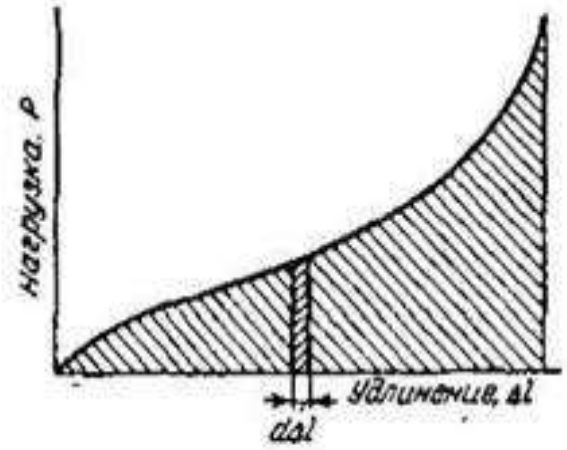


Рис. 1. Зависимость удлинения образца от нагрузки

Р =f(Δl) или кривой σ = f(ε) - (которая будет отличаться от первой кривой только масштабом), а также осью удлинений и ординатой крайней точки кривой растяжения, т.е. энергия упругости

$$A = K \cdot S.$$

Практически величина энергии упругости определяется измерением площади S с помощью планиметра. Так как величина Р и Δl и соответственно величина энергии упругости зависят от размеров образца, то удобнее пользоваться удельной величиной энергии упругости, отнесенной к единице объема образца и равной A/V, где V - объем образца в $см^3$.

При деформации резины имеет место также и необратимое поглощение механической энергии, затраченной на деформацию; т.е. работа, затраченная на растяжение, оказывается больше работы, возвращенной при сокращении растянутого образца. Часть затраченной механической работы превращается в тепло, что при многократных деформациях обусловливает значительное нагревание резины. Указанное явление объясняется наличием гистерезисных потерь при деформации резины, пластических деформаций и внутреннего трения.

Для определения величины гистерезисных потерь, кроме кривой растяжения, необходима кривая сокращения. Кривая сокращения располагается под кривой растяжения и пересекается с осью удлинений в некоторой точке, расстояние которой от начала координат характеризует остаточное удлинение, возникающее при данных условиях испытания; образуется так называемая гистерезисная петля (линия ОМа на рис. 2). Площадь S_1, ограниченная кривой растяжения и осью удлинений, пропорциональна работе A_1, затраченной на растяжение, тогда как площадь S_2, ограниченная кривой сокращения и осью удлинений, пропорциональна работе A_2, возвращенной при сокращении разгружаемого образца.

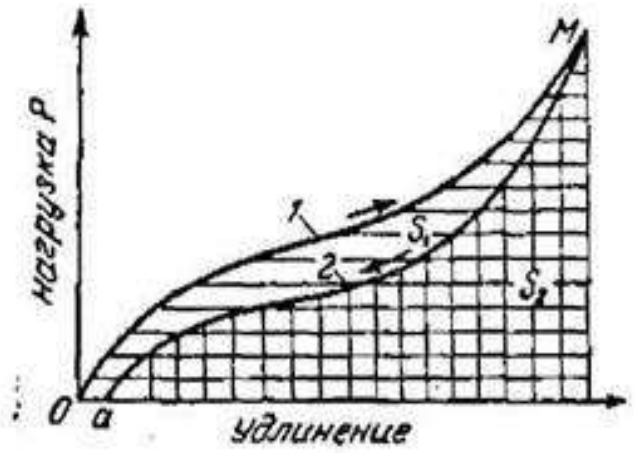


Рис. 2. Петля гистерезиса резины: 1 – кривая растяжения;
2 – криваясокращения

Несовпадение кривых растяжения и восстановления объясняется необратимыми потерями механической энергии, затраченной на преодоление внутреннего трения и пластические деформации, а также отставанием во времени изменения деформации от нагрузки вследствие недостаточности времени для установления равновесия между ними. Площадь петли ОМа пропорциональна величине гистерезисных потерь A_1 . A_2. Эластичность (упругость) резины обычно принято характеризовать по ГОСТ 208 - 53 и ГОСТ 252 - 53 отношением

$$\eta = A_2 / A1 \cdot 100,$$

выраженным в процентах, которое называется коэффициентом полезной упругости или просто полезной упругостью. Коэффициент полезной упругости резин колеблется в значительных пределах в зависимо-

сти от степени вулканизации и от состава резины. При повторных циклах деформации величина гистерезисных потерь уменьшается; таким образом, эластические свойства резины изменяются в процессе многократных деформаций, но основные изменения происходят при первых циклах растяжения-сокращения.

Литература: Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977.

ПРЕМИКСЫ – это реактопласты, представляющие собой смеси наполнителя с термореактивной смолой (связующим) и другими компонентами. Приготовление премикса заканчивается после смешения всех компонентов. Премиксы превосходят препреги того же состава по текучести, но уступают им по прочностным характеристикам. Выпускают премиксы в виде тестообразной массы, расфасованной в заготовки. Все компоненты интенсивно перемешивают в лопастных или шнековых смесителях. Волокнистый наполнитель вводят в последнюю очередь, чтобы по возможности предотвратить его механическое разрушение. Прессуют изделия из премиксов на прессах. Премиксы предназначены для изготовления конструкционных и электротехнических изделий.

Литература: 1 Технология изделий из полиэфирных премиксов и препрегов. - М., МДНТП, 1975. - 307 с. *2*. Деформационно-прочностные свойства и трещиностойкость коротковолокнистых полиэфирных пресскомпозиций (премиксов) при растяжении и изгибе. Бабаевский, П.Г. / А.Р. Бельник, М.Г. Новицкий. Пластические массы, 2003, № 3. - С. 9 - 12. *3*. Гареев, А.Р. Разработка и исследование трехмерно-армированных углепластиков на основе стержневых структур наполнителя: дис…канд. техн. наук. М., 2015. – 113 с.

ПРЕПРЕГИ – это реактопласты, представляющие собой волокнистые наполнители, пропитанные термореактивной смолой в качестве связующего. Прочностные характеристики пластиков, изготовленных из препреги, как правило, выше и стабильнее, чем у материалов того же состава, но полученных одностадийным методом, когда пропитку наполнителя связующим и формование изделия проводят одновременно. Это обусловлено тем, что при предварительной пропитке лучшего смачивания наполнителя связующим необходимо строго регулировать его содержание. Препреги – незаменимые материалы для изготовления крупногабаритных изделий относительно простой конфигурации.

В зависимости от вида наполнителя препреги подразделяют на три группы:

- на основе тканей и бумаги - они предназначены для изготовления изделий простой конфигурации (листовые нерастекающиеся препреги);

- на основе матов из рубленого волокна - из этих препрег, способных течь под давлением при нагревании, изготавливают более сложные по конфигурации, но менее прочные изделия;

- на основе ориентированных нитей, жгутов, лент - их используют для формования изделий, имеющих контур тел вращения.

Препреги получают путем пропитки армирующей волокнистой основы равномерно распределенными полимерными связующими. Пропитка осуществляется таким образом, чтобы максимально реализовать физико-химические свойства армирующего материала. Препреговая технология позволяет получить монолитные изделия сложной формы при минимальной инструментальной обработке.

Препреги также - это слоистый наполнитель, в котором стеклоткань пропитана термореактивным связующим веществом, частично отвержденным. Препреги производят в форме полотна, покрытого с обеих сторон полиэтиленовой пленкой и свернутого в рулон.

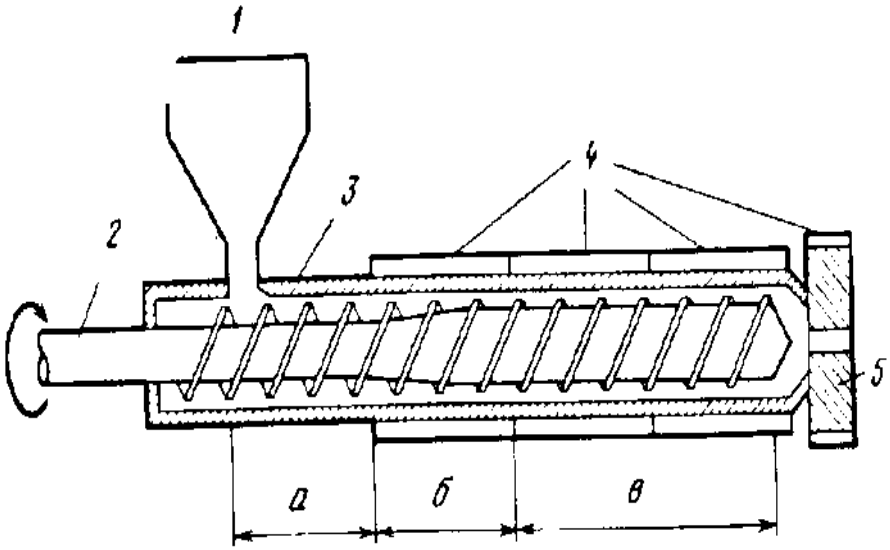
Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2*. Пластические массы, №11, 18 / А.Р. Молотков [и др.]. - 1970.

ПРЕССОВАНИЕ ПОЛИМЕРА. Прямое прессование расплава полимера является одним из самых дешевых методов производства широко распространенных пластических изделий, таких, как пленки, волокна, трубы, листы, стержни, шланги и ремни, причем профиль этих изделий задается формой выхлопного отверстия головки экструдера. Расплавленный пластик при определенных условиях выдавливают через выходное отверстие головки экструдера, что придает желаемый профиль экструдату. Схема простейшей экструзионной машины показана на рисунке.

В этой машине порошок или гранулы компаундированного пластического материала загружают из бункера в цилиндр с электрическим обогревом для размягчения полимера. Спиралевидный вращающийся шнек обеспечивает движение горячей пластической массы по цилиндру. Поскольку при движении полимерной массы между вращающимся шнеком и цилиндром возникает трение, это приводит к

выделению тепла и, следовательно, к повышению температуры перерабатываемого полимера. В процессе этого движения от бункера к выходному отверстию головки экструдера пластическая масса переходит три четко разделенные зоны: зону загрузки (а), зону сжатия (б) и зону гомогенизации (в) – рисунок.

Каждая из этих зон вносит свой вклад в процесс экструзии. Зона загрузки, например, принимает полимерную массу из бункера и направляет ее в зону сжатия, эта операция проходит без нагревания. В зоне сжатия нагревательные элементы обеспечивают плавление порошкообразной загрузки, а вращающийся шнек сдавливает ее. Затем пастообразный расплавленный пластический материал поступает в зону гомогенизации,



Схематическое изображение простейшей экструзионной машины

1 — загрузочная воронка; 2 - шнек; *3* - основной цилиндр; *4* — нагревательные элементы; *5* —выходное отверстие головки экструдера, *а* — зона загрузки; *б* — зона сжатия; *в* ~ зона гомогенизации,

где и приобретает постоянную скорость течения, обусловленную винтовой нарезкой шнека. Под действием давления, создаваемого в этой части экструдера, расплав полимера подается на выходное отверстие головки экструдера и выходит из него с желаемым профилем.

Из-за высокой вязкости некоторых полимеров иногда требуется наличие еще одной зоны, называемой рабочей, где полимер подвергается воздействию высоких сдвиговых нагрузок для повышения эффективности смешения. Экструдированный материал требуемого профиля выходит из экструдера в сильно нагретом состоянии (его температура составляет от 125 до 350 °С), и для сохранения формы требуется его

быстрое охлаждение. Экструдат поступает на конвейерную ленту, проходящую через чан с холодной водой, и затвердевает. Для охлаждения экструдата также применяют обдувку холодным воздухом (при получении пленки) и орошение холодной водой. Сформованный продукт в дальнейшем или разрезается, или сматывается в рулон (в случае пленки).

Процесс экструзии используют также для покрытия проволок и кабелей поливинилхлоридом или каучуком, а стержнеобразных металлических прутьев - подходящими термопластичными материалами.

Литература: 1. Козлов, П.В. Химия и технология полимерных пленок / П.В. Козлов, Г.И. Брагинский. - М.: Искусство, 1965. - 618 с. *2.* Воюцкий, С.С. Физикохимия процессов образования пленок из дисперсий полимеров / С.С.Воюцкий, Б.В. Штарх. - М.: Гизлегпром, 1954. - 176 с. *3.* Блошенко, А. В. Исследование диффузии молекул в полимерных пленках, содержащих центры селективной абсорбции / А.В. Блошенко. - М., 2010. - 25 с.

ПРЕ-ЭФФЕКТ при полимеризации – это нестационарное состояние реакции от момента начала инициирования до установления стационарного состояния. Продолжительность пре-эффекта можно определить как промежуток времени, за который концентрация макрорадикалов (промежуточных активных продуктов) становится близкой к стационарной. Кинетическая кривая пре-эффекта может быть рассчитана на основании знания механизма процесса и кинетических констант элементарных реакций.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Багдасарян, Х.С. Теория радикальной полимеризации / Х.С. Багдасарян, 2 изд. - М.: Наука, 1966. - 300 с.

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРОВ определяет способность диэлектрика повышать емкость конденсатора, т.е. увеличивать заряд на пластинках конденсатора при заданной разности потенциалов. Диэлектрическая проницаемость (ε') равна отношению емкости С конденсатора, между пластинами которого помещен диэлектрик, к емкости C_o того же конденсатора с вакуумированным пространством между пластинами:

$$\varepsilon' = C / C_0$$

Увеличение ёмкости конденсатора при заполнении его диэлектриком связано с диэлектрической поляризацией, т.е. образованием в единице объема диэлектрика под действием внешнего электрического

поля электрического (дипольного) момента, направленного вдоль поля. Электрический момент единицы объема равен геометрической сумме моментов диполей, которые содержатся в этом объеме. Различают деформационную и тепловую поляризации.

Деформационная поляризация возникает вследствие квазиупругого смещения под действием электрического поля положительных и отрицательных зарядов атома или молекулы. Деформационная поляризация характерна как для полярных, так и для неполярных диэлектриков, не зависит от интенсивности теплового движения и характеризуется наименьшим временем установления (10^{-14} – 10^{-12} с).

Тепловая поляризация (ионная или дипольная) происходит вследствие движения слабо связанных ионов внутри диэлектрика в направлении внешнего поля или ориентации постоянных диполей в электрическом поле. Этот вид поляризации имеет релаксационный характер, т.к. устанавливается в процессе теплового движения частиц диэлектрика за счет энергии теплового движения. Тепловая дипольная поляризация характерна для полярных полимеров, молекулы которых содержат группы атомов с постоянным (перманентным) дипольным моментом.

Диэлектрическая проницаемость связана с суммой электрических моментов, возникающих в полимере вследствие деформационной и тепловой поляризации.

Диэлектрическая проницаемость пластиков и эластомеров при комнатной температуре обычно не превышает 4-7, достигая 15-20 лишь для полимеров, содержащих большое количество сильно полярных групп в боковых цепях. Влияние строения полимера на диэлектрическую проницаемость в основном определяется значением дипольного момента отдельного звена макромолекулы и числом полярных групп в единице объема. Диэлектрическая проницаемость зависит от влажности полимера, от его степени кристалличности и характера надмолекулярных образований. Знание диэлектрической проницаемости имеет важное значение при подборе материалов в кабельной технике и конденсаторостроении. В первом случае предпочтительны материалы с малой ε' (слабополярные полимеры), во втором – с повышенными значениями ε'. При высоких частотах используются слабополярные диэлектрики (полистирол, полиэтилен, политетрафторэтилен, полипропилен), у которых малы диэлектрические потери.

Измерения диэлектрических потерь основаны на сравнении электрической емкости воздушного конденсатора и конденсатора, за-

полненного испытуемым диэлектриком, в электрическом поле данной частоты.

Литература: 1. Сканави, Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей) / Г.И.Сканави. - М.-Л.: Гос. изд-во технико-технической лит-ры, 1949. - 500 с. *2*. Хиппель, А.Р. Диэлектрики и их применение / А.Р.Хиппель. - М.-Л.: Гос. энергетическое изд-во,1969. - 438 с. *3*. Воробьев, Г.А. Физика диэлектриков, область сильных полей / Г.А. Воробьев. – Томск: изд-во Томского ун-та, 1977. - 251 с.

ПРОТИВОУТОМИТЕЛИ РЕЗИН, антифлексинти – это вещества, повышающие усталостную выносливость резин, подвергающихся многократным деформациям, т.е. число циклов деформации до разрушения, а также замедляющие изменения свойств при многократных переменных механических воздействиях. В результате применения противоутомителей уменьшается скорость изменения исходных свойств резин и увеличивается время до их разрушения. Противоутомители могут заметно влиять на скорость вулканизации, свойства резин. Защитное действие противоутомителей основано на ингибировании ими окислительного процесса, развивающегося в резинах в условиях многократных деформаций. Утомление может вызывать изменение макроскопических размеров образца (например, под влиянием накопления остаточной деформации), физической структуры (возможна кристаллизация, ориентация макромолекул). Могут влиять на строение трехмерной сетки у сшитых полимеров, технические свойства (например, упругие, прочностные, диэлектрические).

При утомлении полимерных материалов в зонах структурных дефектов возникает повышенная концентрация напряжений, под действием которой инициируются разрывы полимерных молекул, а также сшивок в сетчатых полимерах. Образующиеся в вершинах дефектов свободные макрорадикалы могут достигать высоких локальных концентраций. Их цепные реакции с кислородом и другими низкомолекулярными веществами (например, примесями, рабочими средами) и фрагментами близлежащих макромолекул ведут к дополнительной химической деструкции, в конечном счете, к превращению микродефектов в очаги разрушения.

Литература: 1. Справочник резинщика. Материалы резинового производства. - М.: Химия, 1971. - 608 с. *2*. Средства зашиты каучуков и резин от старения, М.: Гос. комитет Совета Министров СССР по химии. 1961. *3*. Токарева, М.Ю. Пути повышения эффективности стабилизирующих систем для шинных

резин / М.Ю.Токарева, С.М. Кавун, Л.С. Лыкин. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. – 68 с.

ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ. Прочность – это свойство материала сопротивляться разрушению под действием механических напряжений. Разрушение материала происходит под действием приложенного внешнего усилия. При быстром охлаждении из расплава, когда в нем возникают значительные остаточные (внутренние) напряжения, под действием которых вскоре может произойти растрескивание, и, наконец, под действием внешних сил, когда в образце возникает шейка, хотя в этом случае части образца связаны между собой через шейку, однако целостность образца фактически нарушена.

Количественно прочность оценивается:

- пределом прочности - напряжением, при котором происходит хрупкое разрушение или необратимая деформация образца;

- предельной деформацией - максимальная деформация образца перед разрушением;

- долговечностью - время, в течение которого при постоянном напряжении полимер сохраняет свои прочностные свойства.

Чтобы оценить предельное напряжение, которое полимер может выдержать, не разрушаясь, рассчитывают теоретическую прочность. Наиболее просто это сделать для кристаллического тела с известными параметрами кристаллической решетки и известной энергией связи в решетке.

Прочность полимера, определенная экспериментально как напряжение, вызывающее разрушение, образца при растяжении, сжатии, сдвиге, изгибе, ударе и т п., во много раз меньше ее теоретического значения. Это различие вызвано наличием в реальной структуре дефектов, обусловленных методикой получения полимерного материала, и дефектов, появившихся в результате изготовления образца для испытаний. В последнем случае чаще всего возникают поверхностные дефекты. Они наиболее опасны. Причина снижения прочности образца не в том, что дефект уменьшает его реальное поперечное сечение (так как дефект, как правило, очень мал по сравнению с поперечным сечением), а в том, что в вершине дефекта концентрируются дополнительные внутренние перенапряжения. Чем более острой (менее сглаженной) является вершина дефекта, тем больше концентрация напряжений. В вершине трещины с острым краем перенапряжения могут превышать в десятки раз среднее действующее напряжение в образце

(которое мы и измеряем фактически). Чем более сглаженным является дефект (закругленная вершина трещины), тем меньше перенапряжение в вершине. Перенапряжения, сконцентрированные в вершине трещины (или на дефекте иного вида), инициируют рост трещины, что в итоге приводит к разрушению образца.

Кристаллизующиеся полимеры имеют большую прочность по сравнению с некристаллизующимися, это обусловлено возникновением кристаллических структур в полимерах, когда деформация обеспечивает достаточное упорядочение в расположении макромолекул как основную предпосылку для начала кристаллизации.

С ростом молекулярной массы в полимере сначала возникает, а затем и совершенствуется флуктуационная сетка. Это приводит к увеличению поглощения энергии деформации в момент роста трещины. Прочность увеличивается с ростом молекулярной массы до определенного предела, соответствующего полному формированию надмолекулярной структуры, после чего далее меняется незначительно. В области молекулярных масс более 50-100 тыс. прочность мало зависит от молекулярной массы. Рост прочности в некоторых случаях обусловлен увеличением полярности молекул и межмолекулярным взаимодействием. Ориентация макромолекул всегда приводит к увеличению прочности в направлении ориентации и снижению ее в поперечном направлении.

С ростом скорости деформации или при понижении температуры прочность увеличивается, а разрывное удлинение проходит через максимум.

Литература: 1. Гуль, В.Е. Структура и прочность полимеров / В.Е. Гуль, 3 изд./ перераб. и доп. - М.: Химия, 1978. - 328 с. *2.* Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *3.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. - Казань: КГТУ, 2002. – 604 с. *4*. Гараев, И.Х. Лабораторный анализ компонентов связующих смесевых твердых ракетных топлив / И.Х. Гараев, А.В. Косточко, Т.И. Мухаметшин. - Казань: КНИТУ, 2015. – 72 с. *5*. Баженов, С.Л. Полимерные композиционные матералы. Прочность и технология / С.Л. Баженов [и др.]. Инфра-Инженерия, 2010. - 362 с. *6*. Старостина, И.А. Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах / И.А. Старостина, О.В. Стоянов.- Казань: КНИТУ, 2010. - 195 с.

ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ – это минимальная напряженность внешнего электрического поля, при которой происходит пробой диэлектрика. То есть диэлектрический поли-

мер теряет свои электроизоляционные свойства, и в нем образуется электропроводящий канал. Исследования на электрическую прочность проводят в постоянном электрическом поле и переменном поле при плавном повышении напряжения, а также при импульсных электрических воздействиях.

Электрическая прочность полимеров при повышении температуры обычно уменьшается. При этом имеет значение, в каком физическом состоянии (стеклообразном или высокоэластическом) находится полимер при измерении его электропроводности. Электрическая прочность аморфного полимера в три раза ниже кристаллического.

Естественным образом электрическую прочность полимеров можно использовать не как эксплуатационное свойство, а для исследования структуры, поскольку она связана с температурой, а через нее - с электропроводностью и деформационными состояниями. Так, электрическая прочность большинства полимеров в силу указанных факторов при повышении температуры убывает, причем наиболее резкие изменения происходят в области релаксационных или фазовых переходов.

Литература: 1. Электрические свойства полимеров / под ред. Б.И. Сажина, 2 изд. - Л.: Химия,1977. - 192 с. *2.* Конструкционные свойства пластмасс / под ред. Э. Бэра. - М.: Химия, 1967. - 463 с.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ (полидисперсность полимеров) – это соотношение количества макромолекул различной молекулярной массы в данном образце полимера. Помимо средней молекулярной массы полимер может быть охарактеризован еще типом распределения по молекулярным массам, т.е. по молекулярно-массовому распределению (ММР). ММР полимера оказывает существенное влияние на его физико-механические свойства. Повышенное содержание высокомолекулярных фракций в полимере обеспечивает полимеру более высокие прочностные свойства, повышенную твердость и температуростойкость. Начало пластического течения таких полимеров смещается в область более высоких температур. Полимеры с большим содержанием низкомолекулярных фракций имеют низкие прочностные свойства и в целом характеризуются худшими свойствами. Средняя молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение являются важными контрольными величинами при получении полимеров с нужными механическими свойствами. Регулированием соотношений низкомолекулярных и высокомолеку-

лярных фракций легко регулируется деформационно-прочностные характеристики полимеров.

Литература: 1. Френкель, С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации / Г.Я.Френкель. - М.-Л., 1965. - 270 с. *2.* Рафиков, С. Р. Введение в физико-химию растворов полимеров / С.Р. Рафиков, В.П. Будтов, Ю.Б. Монаков М., 1978. - 328 с. *3.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

РАСТВОРИТЕЛИ КРАСОК. Растворители красок – это жидкие вещества, используемые в красках для снижения вязкости, что способствует удобству нанесения. Используемый растворитель напрямую зависит от природы связующего вещества. В качестве растворителей используются вода, масла, спирты, кетоны, эфиры и иные углеводороды.

Литература: 1. Беляева, К.П. Лакокрасочные материалы для отделки изделий из дерева / К.П. Беляева, Т.В. Тодорова, Н.Г. Штанько. - М.: Химия, 1971. - 160 с. *2.* Шампетье, Г. Химия лаков, красок и пигментов в 2х т.; пер. с фрац., Т. 2 / Г. Шампетье, Г. Рабатэ. - М.: Госхимиздат, 1962. - 578 с.

РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ – это смесь полимера и растворителя. В разбавленных растворах полимеров существуют области, резко различные по концентрации участков макромолекул; один содержит чистый растворитель, другие – набухшие в растворителе полимерные клубки. В хороших растворителях при случайных сближениях двух макромолекул участки одной из них препятствуют участкам другой проникать в занимаемую ими область. Для учета этого эффекта вносится понятие исключенного объема, из которого данная макромолекула вытесняет все остальные. Чем сильнее темодинамическое взаимодействие полимера с растворителем, тем сильнее набухает макромолекула и, следовательно, больше исключенный объем.

Исключенный объем макромолекулы может быть найден из выражения $\beta_m = N^2 \cdot \beta^*$. В свою очередь, эффективный исключенный объем сегмента β^*, который учитывает вероятность того, что в элементе объема, занятом сегментом, не может находиться другой сегмент, определяется соотношением:

$$\beta^* = 4\pi \int_0^\infty \left(1 - e^{-U(r)/kT}\right) r^2 dr,$$

где r – расстояние между взаимодействующими элементами; U(r) – потенциал взаимодействия двух сегментов в растворе, зависящий от взаимодействий полимер - полимер, полимер - растворитель, растворитель - растворитель.

Теория разбавленных растворов позволяет объяснить существование систем полимер - растворитель с нижней критической температурой растворения, когда взаимная растворимость с понижением температуры повышается. Общим условием существования нижней критической температуры растворения являются условия, когда $\Delta H<0$, $\Delta S<0$, в то время как для верхней критической температуры выполняется неравенство $\Delta H>0$, $\Delta S>0$.

Литература: 1. . Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Папков, С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров / С.П. Папков. - М.: Химия,1971. - 362 с. *3.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. Казань: Фэн, 2003. - 536 с.

РЕАКТОР – это устройство для проведения химических процессов. Основу химико-технологических процессов составляют реакторные процессы, в ходе которых сырье и реагенты превращаются в новые химические продукты.

Главными показателями, которые характеризуют процесс, являются скорость реакции и степень превращения сырья в готовый продукт.

Задача управления заключается в поддержании оптимальных значений этих показателей, обеспечивающих получение продукта заданного качества при максимальной производительности реактора и минимальных затратах.

Скорость реакции зависит от температуры и давления в реакторе, от концентрации реагирующих веществ и активности или концентрации катализатора. Следовательно, каждый из перечисленных факторов может быть использован в качестве управляющего воздействия на реакторный процесс.

Химические реакторы для проведения различных процессов отличаются друг от друга по конструктивным признакам. Однако, несмотря на существующие различия, можно выделить общие признаки классификации реакторов, облегчающие систематизацию сведений о них, составление математического описания и выбор метода расчета. Различают классификацию реакторов:

- по режимам их работы (см. *Классификация химических реакторов по режимам их работы*);

- по гидродинамической обстановке (см. *Классификация реакторов по гидродинамической обстановке*);

- по условиям теплообмена (см. *Классификация реакторов по условиям теплообмена*);

- по фазовому составу реакционной смеси (см. *Классификация реакторов по фазовому составу*);

- по способу организации (см. *Классификация по способу организации процесса*);

- по характеру изменения параметров процесса во времени (см. *Классификация по характеру изменения параметров процесса во времени*);

- по конструктивным характеристикам (см. *Классификация по конструктивным характеристикам*).

Литература: 1. Огоджанов, Г.А. Автоматизация производственных процессов в химической промышленности / Г.А. Огоджанов, В.А. Голубятников, В.В. Шувалов. - М.: Химия, 1991. – 420 с. *2.* Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондаренко, М.Г. Беренгартен. – 2-е изд. / исправл. доп. – М.: Высш. шк., 1990. – 520 с. *3.* Галиакберов З.К. Основы расчета химических реакторов / З.К. Галиакберов. – Казань: КХТИ, 1976. *4.* Ерриот, П. Регулирование производственных процессов; пер. с англ. / П. Эрриот. -М.: Изд-во Энергия, 1967. – 480 с. *5.* Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Книга 1.М.: Логос, 2002. - 912 с.

РЕАКЦИИ СШИВАНИЯ ИСХОДНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ.

Реакции сшивания исходных макромолекул полимеров можно разделить на следующие основные типы:

1. Реакции функциональных групп исходных макромолекул друг с другом и реакции низкомолекулярных реагентов, содержащих функциональные группы, по функциональным группам, расположенным вдоль макромолекулярной цепи.

2. Сшивание насыщенных и ненасыщенных полимеров пероксидами и излучениями высоких энергий (пероксидное и радиационное сшивание).

3. Сшивание ненасыщенных эластомеров серой и ускорителями (вулканизация).

Реакции формирования сетчатых структур из мономеров и олигомеров с концевыми функциональными группами можно разделить следующим образом:

1) олигомеры или мономеры с двумя, тремя и более функциональными группами и, соответственно, поли- или би-функциональное низкомолекулярное соединение; эти реакции протекают по механизму ступенчатого синтеза, но вследствие образования сетчатых структур реакция становится необратимой, является неравновесной или равновесие сильно сдвинуто в сторону образования конечного продукта (сетчатый полимер);

2) пространственная полимеризация олигомеров с концевыми двойными связями, раскрытие которых при облучении или по реакции с пероксидами приводит к образованию единой сетчатой структуры.

В первом случае речь идет о конденсационно-способных олигомерах или мономерах, во втором – о полимеризационно-способных олигомерах.

Участок соединения макромолекул поперечными химическими связями называется узлом сетки, или поперечной связью. Каждый узел оканчивается двумя сшитыми звеньями двух разных макромолекул полимера. Если размер поперечной связи совпадает с размером элементарного звена макромолекулы полимера, т.е. проявляет себя как жесткое структурное образование, то понятия узла сетки и поперечной связи совпадают. Если же поперечная связь по размеру существенно больше размера элементарного звена и сегмента, то узлами сетки называются сшитые звенья, т.е. число узлов вдвое больше числа поперечных связей.

Определяющей характеристикой сетчатой структуры полимера является молекулярная масса, или размер участка цепи между двумя сшитыми звеньями (узлами). От размера этих участков зависит проявление свойств индивидуальных макромолекул в сетчатой структуре полимера. Если эти участки значительно больше размеров сегмента макромолекулы, то сетчатый полимер сохранит, в принципе, основные свойства, присущие исходному полимеру (например, высокоэластичность, химическая реакционноспособность). Такой сетчатый полимер будет ограниченно набухать в характерных для исходного полимера растворителях. Если же размер участка цепи между сшитыми звеньями (узлами) близок к размеру сегмента или меньше его, то свойства исходного полимера существенно изменяются: резко падает гибкость цепи, а следовательно, уменьшается высокоэластические свойства, снижается или теряется совсем способность к набуханию в растворителях данного полимера.

Литература: 1. Иржак, В.И. Сетчатые полимеры / В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян. - М.: Наука, 1979. - 250 с. *2.* Донцов, А.А. Процессы структурирования эластомеров / А.А. Донцов. - М.: Химия, 1978. - 288 с. *3.* Ван Кревелен, Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Д.В. Ван Кревелен. - М.: Химия, 1978. – 414 с. *4.* Ложиковский, С.М. Химическая физика отверждения олигомеров / С.М. Ложиковский, В.И. Иржак. - М.: Наука, 2008. - 269 с.

РЕАКЦИЯ ГЕТЕРОГЕННАЯ. Если реагирующий компонент плохо растворим в полимере, или находится в избытке по сравнению с концентрацией насыщения и образует в нем отдельную фазу, или скорость химических реакций больше скорости растворения и диффузии низкомолекулярного реагента, то такая реакция имеет гетерогенный характер. Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз, например, твердой и жидкой, твердой и газообразной. Фазой называется часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства системы изменяются скачкообразно. Скорость гетерогенной реакции определяется количеством вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице поверхности фазы. Величину поверхности твердого тела не всегда легко измерить. Поэтому иногда скорость гетерогенной реакции относят не к единице поверхности, а к единице массы или объема твердой фазы.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Беляев, А.П. Физическая и коллоидная химия / А.П.Беляев. – М.: ГЭОТАР, 2008. - 243 с.

РЕАКЦИЯ ГОМОГЕННАЯ. Гомогенные реакции протекают в пределах одной фазы, например, в смеси газов или в растворе. Фазой называется часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства системы изменяются скачкообразно. Если реагирующий низкомолекулярный компонент растворим в полимере, и скорость его растворения значительно превосходит скорость химических реакций, то такая реакция является гомогенной. В результате гомогенных реакций получаются полимеры, более однородные по свойствам и химическому составу, чем при гетерогенных реакциях.

Литература: 1. . Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Коровин, Н.В. Общая химия / Н.В. Коровин. − М.: Высш. шк., 2008. - 556 с.

РЕАКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ – ОСОБЕННОСТИ. Можно выделить следующие основные отличия реакций полимеров от реакций их мономеров в связи со спецификой полимерного состояния вещества:

1) реакции, присущие только полимерному состоянию вещества: распад макромолекул на более мелкие образования или до исходных молекул мономеров и межмолекулярные реакции;

2) конфигурационные эффекты, связанные с изменением механизма или скорости химической реакции вследствие присутствия в макромолекулах звеньев другой пространственной конфигурации («эффект соседа»);

3) конформационные эффекты, связанные с изменением конформации макромолекулы в массе полимера или в растворе, после того как прошла химическая реакция;

4) концентрационные эффекты, влияющие на изменение скорости реакции вследствие изменения концентрации реагирующих групп около макромолекулы в растворе;

5)надмолекулярные эффекты, связанные с распадом или формированием новых надмолекулярных структур в массе или растворе полимера, способных изменить скорость реакции и структуру конечных продуктов.

Литература: 1. Гамлицкий, Ю.А., Басс Ю.П. К описанию явления усиления наполненных эластомеров. // ИФЖ., 2003. Т.76. №3. - С.1. *2.* Никитин Ю.Н., Ходакова С.Я., Гиренко М.М., Корнев А.Е. Современные подходы к решению проблемы усиления эластомеров. // Каучук и резина, 2008. №1. - С.33-39.

РЕЖИМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТМАСС. Технологический режим переработки зависит от объема отливки (детали), конструкции машины и свойств материала. Технологические режимы переработки пластических масс существенно влияют на повышение производительности и качество выпускаемой продукции.

Для каждого полимера существуют свои оптимальные режимы переработки, которые необходимо строго соблюдать. При выборе технологического режима переработки полиарилатов необходимо обеспечить строгий контроль температур формования и стремиться к ограничению продолжительности пребывания полиарилатов при высоких температурах. Температура формования не должна превышать температуру плавления больше чем на 20–30 ^{o}С. Поскольку вязкость расплавов полиарилатов составляет 105-106 Па, энергия активации

вязкого течения достигает 35-45 ккал / моль, следовательно, при формовании требуется высокое давление.

При нарушении технологического режима переработки полиформальдегида возможно его частичное разложение с выделением газообразного формальдегида, обладающего резким запахом и вызывающего раздражение слизистых оболочек глаз и носоглотки. Запах формальдегида может наблюдаться при очень малых (неопасных) его концентрациях в воздухе. При нарушении технологического режима переработки, особенно при повышении температуры выше установленных пределов, происходит частичное разложение (термоокислительная деструкция) полимеров, сопровождающееся не только снижением физико-механических свойств, но и выделением окиси углерода, формальдегида, хлористого водорода и других газов (в зависимости от химического строения полимеров). При нарушении технологических режимов переработки пентапласта возможно его частичное разложение с выделением окиси углерода, хлористого водорода, формальдегида, хлорангидрида угольной кислоты.

При соблюдении норм технологического режима переработки токсичные газообразные продукты деструкции полимеров в ощутимых количествах не выделяются.

Принципиально важное значение имеют выбор и назначение технологических режимов переработки пластмасс.

Дефекты отпрессованных изделий могут образоваться не только при неправильной рецептуре прессовочных композиций, но и при несоблюдении технологических режимов переработки. Так, многие дефекты возникают при недостаточно высоких температурах и давлении при прессовании, избыточном содержании летучих веществ в прессовочном материале, неправильной конструкции пресс-формы и плохом ее изготовлении.

Площадь поперечного сечения литниковых каналов зависит от конструкции изделия (вес, размер, наличие отверстий или арматуры), наполнителя пресс-композиции, технологических режимов переработки.

Качество смешения полимерной композиции в оборудовании зависит от геометрических параметров червяка (в частности, угла наклона винтовых лопастей и их числа), а также от технологических режимов переработки.

Литература: 1. Энциклопедия нефти и газа. М.: Большая Российская энциклопедия, 2004. - 527 с. *2.* Вольфсон, С.А. Основы создания технологического процесса получения полимеров / С.А. Волфсон. - М.: Химия, 1987. - 264 с.

РЕЗИНЫ – это эластичные материалы, получаемые вулканизацией каучука.

Получают резины из натурального или синтетического каучука методом вулканизации - смешиванием с вулканизирующим веществом (обычно с серой) с последующим нагревом.

По степени вулканизации резина разделяется на мягкую (1-3 % серы), полутвёрдую и твёрдую - эбонит: (более 30 % серы). Плотность -около 1200 кг/м^3.

Резины делятся по назначению следующим образом:

- маслобензостойкие;
- кислотостойкие;
- агрессивно-стойкие;
- теплостойкие;
- температуростойкие;
- озоностойкие;
- токопроводящие.

Литература: 1. Кузьминский, А. С. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров / А.С. Кузьминский, С.М. Кавун, В.П. Кирпичев. - М.: Химия, 1976. – 368 с. *2.* Кошелев, Ф.Ф., Общая технология резины, 4 изд. / А.Е. Корнев, А.М. Буканов. - М.: Госхимиздат, 1978. - 525 с. *3.* Догадкин, Б. А. Химия эластомеров. 2 изд. / Б.А.Догадкин, А.А. Донцов, В.А. Шершнев. - М.: Химия, 198. - 376 с. *4.* Федюкин, Д.Л. Технические и технологические свойства резин / Д.Л. Федюкин, Ф.А. Махлис. - М.: Химия, 1985. - 240 с. *5.* Применение резиновых технических изделий в народном хозяйстве. Справочное пособие, М.: Химия, 1986. - 240 с. *6.* Куперман, Ф.Е. Расчеты и конструирование резиновых изделий, 3 изд. / Ф.Е. Куперман, - Л., 1987. *7.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров /И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с. *8.* Гарифуллин, Ф.А. Конструкционные резины и методы определения их основных свойств / Ф.А. Гарифуллин, Л.А. Зенитова, Ф.Ф. Ибляминов. - Казань: Изд-во КГТУ, 2000. - 80 с.

РЕЗИНЫ ГУБЧАТЫЕ – это пористые материалы, получаемые из латекса или твердого каучука. Губчатые резины (см. *Резины*), получаемые вспениванием латексной смеси (см. *Латексные изделия*), называются пенорезиной, пенистой резиной, латексной губкой. Губчатые резины из твердого каучука, которые получают с применением

порообразователей, называются пористыми, или ячеистыми резинами. В губчатых резинах поры могут быть открытыми (сообщающимися), замкнутыми или одновременно и того, и другого типа.

Для изготовления губчатых резин из латекса общего назначения применяют:

1) натуральный центрифугированный латекс;

2) синтетический бутадиен-стирольный латекс;

3) смеси натурального и бутадиен-стирольного латексов.

Хлорированные губчатые резины со специальными свойствами (огнестойкие) называются латексами. Кроме упомянутых латексов, в производстве губчатых резин используют также карбоксилированные бутадиеновые и бутадиен-стирольные латексы и водные дисперсии синтетического изопренового каучука.

Изготовление губчатых резин из латекса состоит из следующих стадий:

1) приготовление дисперсий, эмульсий или растворов отдельных компонентов латексной смеси;

2) приготовление латексной смеси и ее выдерживание (вызревание);

3) вспенивание латексной смеси;

4) желатинирование и вулканизация;

5) промывка и отжим губчатых резин на моечно-отжимных машинах;

6) сушка.

В губчатых резинах из латекса 90-95 % всех пор сообщающиеся.

Губчатые резины на основе твердых каучуков получают из многокомпонентных резиновых смесей.

Губчатые резины с повышенными тепло-, морозо-, бензо-, масло- и озоностойкостью и другими специальными свойствами изготовляют на основе кремнийорганического, бутадиен-нитрильного, полисульфидного, хлоропренового каучуков, а также фторкаучука и др. Основные требования, предъявляемые к каучукам для губчатых резин, - высокая пластичность и однородность свойств.

Для изготовления губчатых резин с замкнутыми порами применяют различные органические порообразователи.

Губчатые резины с сообщающимися или смешанными порами изготовляют с применением неорганических порообразователей (растворимых солей), пластификаторов (вазелиновое масло, различные легкие нафтеновые масла, технический вазелин и др.), неактивных на-

полнителей (мел, каолин и др.). В смесях для некоторых губчатых резин применяют также различные органические усилители. Для ускорения вулканизации используют различные ускорители. Сыпучие ингредиенты (порообразователи, противостарители, ускорители вулканизации, сера), которые вводят в резиновые смеси в относительно небольших количествах, применяют в виде паст на основе вазелинового или других масел. Этим достигается лучшее диспергирование ингредиентов в резиновой смеси.

Технология получения губчатых резин из твердых каучуков аналогична технологии получения монолитных резин. Исключением является стадия вулканизации. В зависимости от типа получаемых губчатых резин вулканизацию осуществляют с применением ступенчатого сначала высокого, затем – низкого давления и без использования внешнего давления.

Литература: 1. Берлин, А.А. Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров / А.А. Берлин. - М.: Госхимиздат, 1954. - 191 с. *2.* Madge, E.W. Latex foam rubber, L. - N. Y, 1962. 3. Соломатин, А.В. Методы вулканизациипористыхрезин / А.В. Соломатин, Б.А. Сафрай. - М.: БТИ легкой промышленности, 1958. - 737 с. *4.* Грушецкая, Н. В Способы изготовления губчатых изделий из латекса / Н.В. Грушецкая, М.С. Силонова, Г.Р. Мазина, М., ЦНИИТЭНеф-техим, 1974. *5.* Клочков, В. И. Производство пористых изделий из эластомеров / В.И. Клочков, В.Л. Рыжков. - Л.: Химия, 1984. - 96 с.

РЕЛАКСАЦИЯ В ПОЛИМЕРАХ. Под релаксацией в полимерах понимается установление равновесия в системе, возмущенной действием какого-либо внешнего силового поля (электрического, магнитного, механического, температурного и т.д. Релаксационные явления носят достаточно общий и распространенный характер:

- при нарушении равновесия в расположениях сегментов или всей макромолекулы, так же как и элементов надмолекулярных структур, возникают механические релаксационные явления;

- в системе электрических или магнитных моментов – соответствующие электрические или магнитные релаксационные явления;

- релаксационный характер обнаруживается в фазовых превращениях, в процессах образования студней, набухания и растворения полимеров.

Этот процесс совершается в течение определенного промежутка времени, называемого временем релаксации, которое может быть как больше, так и меньше времени наблюдения и воздействия внешних силовых полей. Если время релаксации больше времени действия

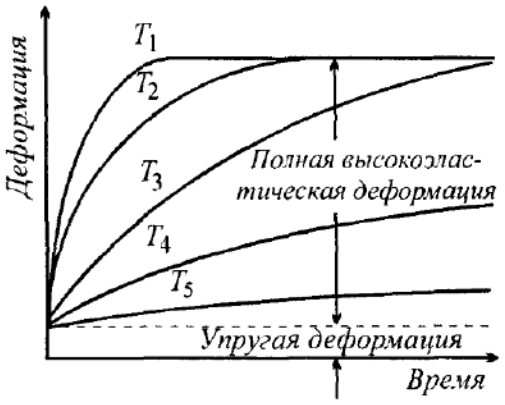
внешней силы, то равновесие в системе не достигается, и она находится в неравновесном состоянии. Если время перехода достаточно большое, то изменения системы отстают от изменений внешнего поля, и наблюдается запаздывание реакций системы. При периодическом изменении внешнего поля такая система, запаздывая в изменении своих свойств, обнаруживает явление гистерезиса.

Если же время развития деформации сравнимо с периодом изменения силы, то изменения удлинения отстают от изменений силы и становятся заметными неравновесные состояния, величины изменений удлинений получаются меньше равновесных. Величина деформации зависит не только от мгновенного значения силы, но и от направления процесса.

Существенной особенностью полимеров в конденсированной фазе являются чрезвычайно медленные релаксационные процессы перегруппировки цепных молекул и их агрегатов под действием внешних сил.

При наличии двух резко различающихся групп значений времен релаксации возможно появление неполного равновесия, т.е. такого состояния, когда быстрые процессы уже закончились, а медленные процессы практически незаметны. Характерным для релаксации полимеров является наличие множества одновременно идущих процессов с весьма различными временами релаксации.

Время релаксации зависит от температуры, от гибкости и размеров молекул (рисунок).



Зависимость деформации полимеров от времени при различных температурах ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$) и постоянном напряжении (соотношение между упругой и высокоэластической дкформациями резко увеличено в пользу первой).

Однако помимо этих процессов должны также наблюдаться малые и быстрые колебания отдельных звеньев и небольших групп звеньев, полностью тождественные с тепловыми колебаниями частиц любых твердых тел. В полимере всегда должны протекать две группы процессов – одни, связанные с перемещениями участков цепей, и другие - обусловленные колебаниями малых частей цепи.

Наличие различных физических механизмов релаксационных явлений приводит к тому, что при исследовании этих явлений в широком интервале температур обнаруживается несколько релаксационных переходов. Релаксационный процесс, наблюдающийся при наиболее высокой температуре, называется $\alpha-$переходом, а связанный с ним процесс – α-релаксацией; расположенные при более низкой температуре переходы и соответствующие им процессы обозначают буквами β, γ, σ и т.д. (по другой классификации $\alpha-$переходом называют стеклование). α-переход, в сущности, могут складывать из нескольких самостоятельных релаксационных процессов (α', α'', α'''), различающихся по механизму и по энергии активации.

Если к полимерному телу внезапно приложено механическое напряжение, то вызванная им полная деформация ε(t) в момент времени t, отсчитываемый от момента включения напряжения, в общем случае состоит из трех слагающих:

- мгновенно возникающей упругой $\varepsilon_{\text{у}}$;

- высокоэластической $\varepsilon_{\text{вэ}}$, обусловленной релаксационным процессом перегруппировки структурных элементов тела, приводящим к установлению отвечающего возникшему напряженному состоянию нового их равновесного расположения;

- вязкой $\varepsilon_{\text{в}}$(t), развивающейся в том случае, если структурные элементы способны к неограниченным перемещениям.

Первые две слагающие деформации обратимы: при прекращении действия напряжения деформация уменьшается сразу на $\varepsilon_{\text{у}}$, а затем, постепенно, вследствие уменьшения $\varepsilon_{\text{в}}$(t) необратима.

Если развитие деформации вызвано действием постоянного напряжения σ_0, то ее обратимая часть, т.е. $\varepsilon_{\text{у}}+ \varepsilon_{\text{в}}$(t), стремится к предельному значению, а необратимая - $\varepsilon_{\text{в}}$(t) - возрастает со временем неограниченно. Такой процесс называется ползучестью, или упругим последствием.

При прекращении действия напряжения, что имеет своим следствием новое изменение равновесного состояния, освобожденное тело восстанавливает свою исходную форму не сразу и не всегда полностью. Установление равновесия в этом случае, также называемое упругим последствием, а более точно – обратным упругим последствием, - происходит в два этапа: в момент снятия напряжения деформация сразу уменьшается на величину $\varepsilon_{\text{у}}$, а затем постепенно уменьшает-

ся вследствие уменьшения $\varepsilon_в(t)$; необратимая часть деформации $\varepsilon_в(t)$ при этом не изменяется.

Течение расплавов и растворов полимеров при механических воздействиях неизбежно сопровождается релаксационным развитием высокоэластической деформации, благодаря чему возникают различные аномалии вязкости, в частности, тиксотропия. Электрические и магнитные релаксационные явления аналогичны механическим. Влияние увеличения времени воздействия может быть компенсировано понижением температуры.

Большое число методов изучения релаксационных процессов разделяются на две группы:

- *статические методы* исследования изотермических механических релаксационных явлений – релаксации напряжения (при помощи прецизионных динамометрических устройств), ползучести, статического гистерезиса; большое значение приобрело термомеханическое исследование, позволяющее оценить податливость полимерного телпа в условиях заданного неизотермического релаксационного процесса;

- *динамические методы* развития главным образом для двух типов воздействий – гармонических и импульсных.

В первом случае изучают температурную и частотную зависимость амплитуды и угла сдвига фаз деформации, поляризации, намагниченности и других релаксационных характеристик при синусоидальном воздействии соответствующего силового поля.

Во втором случае задают форму, величину, длительность и частоту импульсного воздействия механического напряжения, напряженности электрического или магнитного поля и измеряют изменение со временем соответствующей реакции полимерной релаксирующей системы – деформации, поляризации, намагниченности.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Каргин, В.А. Краткие очерки по физикохимии полимеров, 2 изд. / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский. - М., 1967. - 231 с. 3. Физикохимия полимеров /А.М. Кочнев [и др.]. - Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *4.* Бартенев, Г.М. Физика полимеров / Г.М. Бартенев, С.Я. Фрекель. - Л.: Химия, 1990. - 432 с.

РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ – это наука, изучающая деформационные свойства полимерных материалов. Основной задачей реологии полимеров является определение зависимостей между напряже-

ниями, деформациями и их изменениями во времени (реологическое уравнение состояний).

Двумя крайними по своему деформационному поведению типами сред являются идеально-упругое тело, при деформировании которого не происходит диссипации (рассеяния) энергии, и так называемая ньютоновская жидкость, не способная записать энергию деформирования. Предельными реологическими уравнениями состояния являются соответственно закон Гука $\sigma=E\cdot\varepsilon$, где σ – растягивающее одноосное напряжение, ε – относительная деформация, E - модуль упругости, или модуль Юнга и закон Ньютона $\tau=\eta\cdot\gamma$, где τ – касательное напряжение, η – вязкость системы, γ – скорость деформации сдвига.

При достаточно малых напряжениях и деформациях, которые не приводят к структурным изменениям полимера, отклик системы на механическое воздействие пропорционален этому воздействию и может быть описан линейными уравнениями. Граница между линейным и нелинейным поведением полимера условна и определяется не только природой исследуемого образца, но и чувствительностью выбранного метода измерения. При прочих равных условиях деформации, при которых начинают явным образом проявляться нелинейные эффекты, могут изменяться от долей процента для частично кристаллических и высоконаполненных полимерных систем до многих десятков процентов для резин с невысокой плотностью вулканизационной сетки. Переход от линейного к нелинейному вязкоупругому поведению в твердых полимерах практически не зависит от их молекулярной массы. А в текучих системах в очень сильной степени зависит от молекулярной массы, молекулярно-массового распределения полимера и его содержания в растворе.

Нелинейные эффекты вязкоупругости различны в зависимости от физического состояния полимера. Для полимеров,находящихся в вязкотекучем состоянии, важнейшие нелинейные эффекты следующие:

- аномалия вязкости – зависимость эффективной вязкости от скорости деформации;

- комплекс тиксотропных эффектов-обратимые изменения механических свойств материала при деформировании;

- Вайссенберга эффект – возникновение нормальных напряжений при сдвиговом течении.

Непропорциональность развивающихся при течении обратимых деформаций напряжениям сдвига, зависимость вязкоупругих характе-

ристик от значений, задаваемых напряжений и деформаций в переходных и динамических нагружениях.

Методы реологии полимеров. С проблемами реологии приходится встречаться при разработке технологии разнообразных производственных процессов, при проектных работах и конструкторских расчётах, относящихся к самым различным материалам: композиционным материалам, полимерным системам, нефтепродуктам, глинам и другим грунтам, горным породам, строительным материалам (бетонам, силикатам и др.), пищевым продуктам и т.д.

В реологии существует несколько подразделов. Теоретическая реология (феноменологическая реология, или макрореология) может рассматриваться как часть механики сплошных сред, она занимает промежуточное положение между гидромеханикой и теориями упругости, пластичности и ползучести. Она устанавливает зависимости между действующими на тело механическими напряжениями, вызываемыми деформациями, и их изменениями во времени. При обычных в механике сплошных сред допущениях об однородности и сплошности материала теоретическая реология решает разные краевые задачи деформирования и течения твёрдых, жидких и иных тел. Основное внимание при этом обращается на сложное реологическое поведение вещества, например, когда одновременно проявляются вязкие и упругие свойства или вязкие и пластические. Общее реологическое уравнение состояния вещества пока не установлено, имеются уравнения лишь для отдельных частных случаев. Для описания реологического поведения материалов пользуются механическими моделями, для которых составляют дифференциальные уравнения, куда входят различные комбинации упругих и вязких характеристик. Реологическими моделями пользуются при изучении механических свойств полимеров, внутреннего трения в твёрдых телах и других свойств реальных тел.

Экспериментальная реология (реометрия) определяет различные реологические свойства веществ с помощью специальных приборов и испытательных машин.

Метод свободнозатухающих колебаний. Этот метод состоит в том, что в образце создается некоторая деформация (часто он закручивается на некоторый угол), после чего ему предоставляется возможность свободно восстанавливать свою форму. По частоте и интенсивности затухания деформаций образца рассчитывают модуль упругости. Этот метод реализуют в виде разнообразных по конструктивному решению торсионных (крутильных) маятников, работающих при час-

тотах, близких к 1 Гц. Его часто используют для исследования температурной завистимости механических потерь.

Метод вынужденных колебаний. Этот метод состоит в измерении напряжений, изменяющихся во времени по синусоидальному закону и возникающей деформации как функции времени. Конструктивное оформление этого метода более сложное, чем метод свободнозатухающих колебаний. Но он может использоваться в широком диапазоне частот для полимерных систем с разнообразными свойствами.

Метод резонансных колебаний основан на возбуждении гармонических колебаний, совпадающих по частоте с собственными колебаниями образца. Резонансную частоту находят путем плавного изменения возбуждающей частоты. Метод резонансных колебаний применяют для жестких материалов (кристаллических, стеклообразных полимеров, армированных пластиков и др.). Часто используют комбинированный (составной) образец, приготовленный в виде сэндвича, в котором слои образованы исследуемым полимером и материалом с заранее известными механическими характеристиками.

Перспективное направление в реологии полимеров – сочетание собственно реологических методов с другими физическими методами, например, реооптические исследования (наблюдение в поляризованном свете за развитием напряжений и деформаций в образце). Приборы и устройства, используемые в реологии полимеров, широко различаются по виду объектов исследования, его задачам (сравнительные или исследовательские испытания), степени автоматизации измерений и т.д.

Литература: 1. Виноградов, Г.В. Реология полимеров / Г.В. Виногадов, А.Я. Малкин. - М.: Химия, 1977. - 440 с. *2.* Малкин, А. Я. Реология. Концепции, методы, прилож ения / А.Я Малкин, А.И. Исаев. - М.: Профессия, 2007. - 560 с. *3.* Шрамм, Г. Основы практической реологии и реометрии; пер. с англ. / под ред. Куличихина В. Г. /Г. Шрамм, - М.: Колосс, 2003. – 311 с. *4.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров /И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с. 5. Гараев, И.Х. Лабораторный анализ компонентов связующих смесевых твердых ракетных топлив / И.Х. Гараев, А.В. Косточко, Т.И. Мухаметшин. - Казань: КНИТУ, 2015 .- 72 с. *6.* Вольфсон, С. И. Теоретические основы переработки полимеров / С.И. Волфсон, И.Н. Мусин. - Казань: КГТУ, 2005. - 134 с.

РЕОПЕКСИЯ – это увеличение вязкости во времени при постоянной скорости деформации. Дилатансия – возрастание вязкости по мере повышения скорости деформации. В зависимости от режима

деформирования одна и та же система может проявлять как реопексию, так и тиксотропию. Это редкое свойство некоторых неньютоновских жидкостей, состоящее в том, что с увеличением напряжений сдвига в жидкости с течением времени увеличивается её вязкость.

Реопексационные жидкости, такие как некоторые смазочные материалы, густеют и даже твердеют, когда их перемешивают. Противоположным реопексии свойством является тиксотропия, при наличии которой жидкости становятся менее вязкими, когда их начинают перемешивать. Тиксотропией обладают большее число веществ, чем реопексией. Реопексия может быть настолько значительной, что система становится хрупкой и разрушается при попытках повысить скорость течения. Основная общая причина реопексии полимеров – структурообразование в системе макромолекул, которое при приложении внешней силы принимают более выпрямленные конформации, что усиливает взаимодействие активных групп, принадлежащих различным цепям, и приводит к возрастанию вязкости системы.

Литература. Виноградов, Г.В. Реология полимеров / Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин. - М.: Химия, 1977. - 440 с.

СВЕРХСОПРЯЖЕНИЕ – это особый вид сопряжённых связей (σ и π-сопряжение), характерное для соединений, которые содержат алкильные группы, связанные с системой сопряжённых связей. Сверхсопряжение ведёт к менее выраженным физическим проявлениям, чем обычное сопряжение связей, но природа их - общая.

Литература: Никифоров, В.А. Химические процессы в производстве полимеров: учебн. Пособие / В.А. Никифоров [и др.]. - Тверь, ТГТУ, 2005. - 104 с.

СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРЫ (фотостабилизаторы) – это особая группа соединений, защищающих различные вещества и материалы от действия света.

Светостабилизаторы классифицируют по химическому строению (гидроксифенилбензотриазолы, гидроксибензофеноны, арилсалицилаты, пространственно-затрудненные амины и др.), механизму действия (УФ-абсорберы, экранирующие добавки, тушители возбужденных состояний, антиоксиданты и др.) и техническому назначению (светостабилизаторы полимеров, лазерных сред, красителей, различных препаратов и т.д.). Светостабилизаторами являются многие природные соединения, защищающие от повреждающего действия све-

токлетки растительных и животных организмов, например, каротиноиды, полигидроксиантрахиноны, растительные пигменты.

В полимерный материал светостабилизатор может быть введен на различных стадиях получения и переработки полимера либо нанесен на поверхность готового изделия. Количество вводимого светостабилизатора обычно составляет 0,25-2,0 % по массе; при использовании полимерного материала в качестве покрытия количество вводимого светостабилизатора достигает 10 %.

Под действием света в различных материалах протекают первичные фотохимические и вторичные термические и фотохимические процессы.

В качестве светостабилизаторов, влияющих на первичные фотохимические процессы, используют вещества, сильно поглощающие свет (например, УФ абсорберы типа 2-гидроксибензофенонов, 2-(2-гидроксифенил)бензотриазолов и органические пигменты - азосоединения, фталоцианины, тиоиндиго) или экранирующие добавки - непрозрачные для света белые или окрашенные вещества (например, сажа, TiO_2, MgO, BaO, ZnO, Fe_2O_3, Cr_2O_3). Эти же процессы тормозят вещества, способные тушить возбужденные состояния хромофорных групп в молекулах основного вещества или примесей по механизму переноса энергии или электрона (например, комплексы переходных металлов). Светостабилизаторы этого класса эффективны, как правило, в ароматических системах, в которых возбужденные частицы имеют большое время жизни и где возможен перенос энергии на значительные расстояния.

В процессе светового старения материала светостабилизаторы сами вступают в фотохимические реакции. Для предотвращения этих нежелательных процессов используют светостойкие светостабилизаторы.

В качестве светостабилизаторов, влияющих на вторичные процессы, используют соединения, реагирующие с образующимися при старении нестабильными молекулярными продуктами. Например, комплексы переходных металлов разлагают гидропероксидные группы без образования свободных радикалов, а пространственно-затрудненные фенолы реагируют со свободными радикалами и обрывают цепи окисления. Такие светостабилизаторы эффективны лишь в легко окисляющихся средах (таблице).

Некоторые промышленные светостабилизаторы полимерных материалов

Тип светостабилизатора	Защищаемый полимер	Основной (дополнительный) механизм действия
2-(2-гидроксифенил)бензотриазолы	Все полимеры	Экранирование (тушение)
2-гидроксибензофеноны	ПС, ПВХ, ПО, ПЭФ, ПА, Ак, Цл	Тушение (экранирование)
Арилбензоаты	ПВХ, ПС, ПЭФ	Перегруппировка в гидроксибензофеноне
Арилсалицилаты	ПВХ, ПС, ПЭФ	Перегруппировка в гидроксибензофеноне
Анилиды щавелевой кислоты	ПС, ПО, ПА, ПУ	Перегруппировка в гидроксибензофеноне (тушение)
Пространственно-затрудненные фенолы	ПЭ, резины	Реакция с радикалами

Литература: 1. Химические добавки к полимерам. Справочник / под. ред. И.П. Масловой, 2 изд. М., 1981. – 264 с. *2*. Эмануэль, Н. М., Бучаченко А. Л., Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизация полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаренко. - М.: Наука, 1988. - 367 с.

СВЕТОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ – это способность выдерживать действие света, сохраняя при этом внешний вид, физико-механические, физико-химические, диэлектрические и другие свойства. Светостойкость полимеров зависит от состава и структуры полимера. Вероятность протекания при этом химических реакций зависит от толщины облучаемого образца, количества и природы ингредиентов (например, пластификатора, наполнителя, красителя), примесей и растворителя, а также от условий облучения. Для определения светостойкости применяют методы, которыми характеризуют световое старение при оценке атмосферостойкости. За меру светостойкости принимают величину, обратную скорости светового старения, которое характеризуют обычно квантовым выходом фотопревращения: деструкции, сшивания, окисления, разрушения или превращения боковых групп и др. На практике за меру светостойкости, как правило, принимают время облучения (или дозу облучения), за которое происходят определенные изменения свойств материала или его внешнего вида. В качестве характеристики светостойкости используют также время до поглощения заданного количества кислоро-

да или накопления определенных количеств продуктов превращения полимеров под действием света.

Литература: 1. Фойгт, И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла; пер. с нем. / И. Фойгт. - Л.: Химия, 1972. - 544 с. *2*. Рэнби, Б. Фотодеструкция, фотоокнсление, фотостабилизация полимеров: пер. с англ. / Б. Ренби, Я. Рабек. - М.: Мир, 1978. - 676 с.

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ. Под электрическими свойствами полимеров понимают совокупность параметров, характеризующих поведение полимера в электрическом и электромагнитном полях. Наиболее важные из них - удельное объемное (ρ_v) и удельное поверхностное (ρ_s) электрические сопротивления, электрическая прочность ($E_{пр}$), диэлектрическая проницаемость (ε) и тангенс угла диэлектрических потерь ($tg\delta$).

Удельное объемное (ρ_v) электрическое сопротивление. Главным критерием, по которому материалы относят к диэлектрикам или проводникам, является их удельное электрическое сопротивление (ρ) или обратная ей величина – электропроводность ($\gamma=1/\rho$). Удельное объемное электрическое сопротивление – это сопротивление между электродами, приложенными к противоположным граням единичного куба данного вещества, измеряется в Ом•м (Ом•см).

По величине удельного объемного электрического сопротивления все материалы подразделяются на три группы:

Диэлектрики - более $1\cdot10^{10}$ Ом·см;

Полупроводники - от $1\cdot10^{4}$ до $1\cdot10^{10}$ Ом·см;

Проводники - от $1\cdot10^{-6}$ до $1\cdot10^{4}$ Ом·см.

Подавляющее большинство полимеров имеют величину ρ_v от $1\cdot10^{8}$ до $1\cdot10^{18}$ Ом·см и являются диэлектриками.

Если полимеру подвести постоянное электрическое напряжение, то через образец пойдет электрический ток, величина которого со временем будет уменьшаться. Через некоторое время установится постоянное, так называемое остаточное значение электрического тока. Этот ток характеризует остаточную электропроводность полимера. Первоначальный более высокий ток, обусловленный поляризацией полимера под действием электрического поля, получил название поляризационного тока.

Сопротивление удельное поверхностное (ρ_s) электрическое. Удельное поверхностное электрическое сопротивление – это сопротивление между электродами единичной длины, приложенными к по-

верхности измеряемого объекта на единичном расстоянии друг от друга, измеряется в Ом.

Помимо полимеров, обладающих хорошими диэлектрическими свойствами, все более широкое применение находят полупроводящие полимеры, которые еще называют антистатическими, поскольку они не накапливают зарядов статического электричества.

Антистатические и электропроводящие композиции применяют для упаковки, хранения и транспортировки различных легковоспламеняющихся веществ, или изделий, приходящих в негодность от зарядов статического электричества (радиоэлектронных микроэлементов, легковоспламеняющихся веществ).

Прочность электрическая. Минимальное значение разности электрических потенциалов, приложенных к диэлектрику, при которой он разрушается, называется электрической прочностью ($E_{пр}$). Она характеризует способность полимеров сохранять целостность под действием внешнего электрического поля. Электрическая прочность выражается в кВ/мм. При превышении $E_{пр}$ наступает разрушение полимера, которое называется пробоем.

Различают три вида электрического пробоя: истинно электрический (истинный), тепловой и химический.

Электрический пробой наблюдается, как правило, при кратковременном воздействии поля.

Если время приложения потенциала достаточно длительное, то, как правило, развивается тепловая форма пробоя, обусловленная дополнительно еще и разогревом диэлектрика в результате диэлектрических потерь и выделения джоулева тепла. В результате разогрева электросопротивление образца снижается, он начинает разогреваться еще сильнее. Повышение температуры снижает электрическую прочность полимера, и пробой наступает при меньшем значении $E_{пр}$, чем при чисто электрическом пробое.

Еще более низкое значение $E_{пр}$ наблюдается при химическом пробое. Химический пробой развивается в результате сравнительно медленного старения полимера под действием различных факторов в течение длительного времени. К этим факторам относятся старение полимера под действием электрического поля, ультрафиолета, окисление кислородом воздуха, воздействия микроорганизмов.

Литература: 1. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров, 4-е изд. / перераб. и доп.: учебн. пособие для хим. фак. ун-тов / под. ред. А.А. Аскадского / А.А. Тагер. - М.: Научный мир, 2007. - 573 с. *2.* Бартенев, Г.М. Физика и механика

полимеров / Г.М. Бартенев, Ю.В. Зеленов. - М.: Высш. шк, 1983. - 391 с. *3.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. – Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *4.* Диэлектрические свойства полимеров / под. ред. Б.А. Сажина.Л.: Химия, 1970. - 376 с.

СВЯЗИ ВОДОРОДНЫЕ. Водородная связь - это форма ассоциации между электроотрицательным атомом и атомом водорода H, связанным ковалентно с другим электроотрицательным атомом. В качестве электроотрицательных атомов могут выступать N, O или F.

Водородные связи типа O…H-O или N-H…O в мономерных молекулах более жёстко фиксированы, чем в полимерной цепи, что обусловливает более сильную внутримолекулярную ассоциацию в мономере и, как следствие, понижение теплоты полимеризации.

Литература: Химические процессы в производстве полимеров: учебн. пособие / В.А. Никифоров [и др.]. - Тверь, ТГТУ, 2005. - 104 с.

СВЯЗИ СОПРЯЖЁННЫЕ – это тип электронного взаимодействия, реализующийся в молекулах, ионах, радикалах, в структуре которых простые связи чередуются с кратными связями или атомными центрами, обладающими неподелёнными электронными парами (Ö S̈ N̈R). Структура соединений с такими связями обеспечивает значительное перекрывание соседних p-орбиталей атомов и образование многоцентровых делокализованных π-молекулярных орбиталей.

На положение полимеризационного равновесия оказывают влияние резонансная стабилизация, мезомерный и индуктивный эффекты, сопряжение и сверхсопряжение связей.

Литература: 1. Химические процессы в производстве полимеров: Учебное пособие / В.А. Никифоров [и др.]. - Тверь, ТГТУ, 2005. - 104 с.

СВЯЗУЮЩИЕ КРАСОК. *Связующими* веществами в живописи (кроме техники фрески и силикатной живописи) являются растворённые, эмульгированные или суспендированные в воде или ином растворителе клеи животного или растительного происхождения, смолы, углеводороды, растворимые в воде или в маслах, твердеющие масла, полимеры. Связующие служат в красках пленкообразователями — веществами, создающими при отверждении твердую, прочную пленку, удерживающую в своем составе пигменты и наполнители. Краски подразделяют на кроющие, или корпусные — создающие непросвечивающий слой, и на лессировочные — дающие прозрачный или полупрозрачный слой.

Литература: 1. Беляева, К.П. Лакокрасочные материалы для отделки изделий из дерева / К.П. Беляева, Т.В. Тодорова, Н.Г. Штанько. - М.: Химия, 1971. - 160 с. *2.* Шампетье, Г. Химия лаков, красок и пигментов: в 2 т., Т. 2 / Г. Шампетье, Г. Рабатэ. - М.: Госхимиздат. - 1962. - 578 с.

СЕГМЕНТ КУНА – это статистический элемент гипотетической цепи, адекватно моделирующей физические свойства макромолекулы. Согласно Куну, геометрический сегмент макромолекулы «заменяет» определенный участок реальной цепи, но ориентируется в пространстве независимо от соседних сегментов макромолекул. Геометрически сегмент макромолекул характеризуют длиной А или числом S содержащихся в нем мономерных звеньев и диаметром. Данный параметр имеет смысл использовать только для линейных цепей, т.к. разветвленные цепи имеют больше двух концов.

Литература: 1 Энциклопедия полимеров: в 3 т. / М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. - Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *3.* Цветков, В.Н. Структура макромолекул в растворах / В,Н. Цветков, В.Е. Эскин, С.Н. Френкель. - М.: Наука, 1964. - 275 с.

СИНЕРЕЗИС – это выделение жидкости из студня. Синерезис обычно сопровождается уменьшением объема студня при сохранении его исходной формы. Синерезису способствуют все факторы, вызывающие коагуляцию: увеличение концентрации электролита, повышение температуры, введение в систему десольватирующих агентов, подвижность и гибкость элементов коагуляционной структуры. В студнях, полученных равновесным набуханием сшитых полимеров, синерезис происходит только в тех случаях, когда изменяются параметры состояния системы (температура, характер действия внешнего силового поля) или происходит дополнительное сшивание макромолекул. Студни, полученные из растворов несшитых полимеров в результате изменения температуры или добавления избытка нерастворителя, являются двухфазными системами с незавершенным расслоением, синерезис в них представляет собой самопроизвольный процесс отделения разбавленной фазы от концентрированной. При приложении внешнего силового поля к студням (например, при растяжении) наблюдается вынужденный синерезис. Для студней из сшитых полимеров в указанных условиях нарушается равновесие между полимером и растворителем вследствие изменения свободной энергии системы.

Синерезис имеет большое практическое значение. Так, в пластифицированных полимерах часто наблюдается постепенное «выпотевание» пластификатора, свидетельствующее о возникновении несовместимости компонентов вследствие введения в систему заведомого избытка пластификатора или в результате изменения внешних условий.

Литература: 1. Каргин, В.А. Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд. / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский. - М., 1967. - 231 с. *2.* Папков, С. П. Студнеобразное состояние полимеров / С.П. Папков. - М.: Химия,1974. - 255 с. *3.* Папков, С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров / С.П. Папков. - М.: Химия,1971. - 362 с.

СИСТЕМА ОРГАНИЗАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ. Любую систему макромолекул полимеров можно характеризовать молекулярным, надмолекулярным и топологическим уровнем ее организации.

Уровень молекулярный организации полимеров – это элементный состав повторяющихся звеньев макромолекул, их стереохимические характеристики по расположению заместителей у основной цепи полимера или расположению структурных элементов цепи относительно двойных связей, порядок чередования химически и стереохимически различающихся звеньев в макромолекуле, вид их присоединения, характер концевых групп макромолекул и их распределение. Эти параметры определяются условиями получения полимера, механизмом синтеза макромолекул.

Уровень надмолекулярный организации полимеров учитывает межмолекулярное взаимодействие макромолекул друг с другом, степень упорядоченности их взаимного расположения. Последнее определяется уже не только способом синтеза полимера, но и способом его переработки.

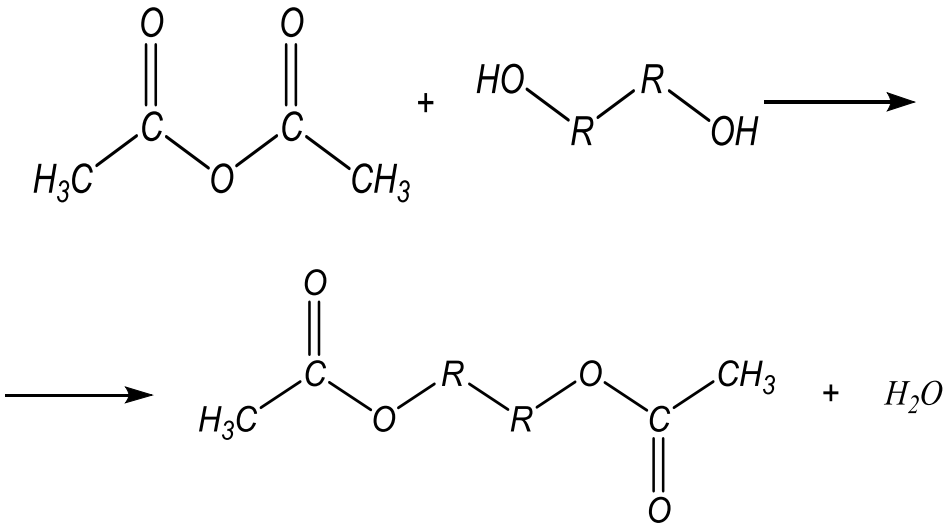
Уровень топологический организации полимера представляет собой вид его молекулярно-массового распределения (ММР) и характеризуется функцией ММР, а разветвленный и сетчатый полимер – еще и функцией участков цепи между узлами разветвления или сетки. Таким образом, этот уровень характеризует связность элементов структуры полимера и может быть количественно описан различными способами, в том числе и в виде графов. Это описание отвлекается от конкретного химического строения макромолекул и пространственного расположения их элементов.

Литература: 1. Иржак, В.И. Сетчатые полимеры / В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян. - М.: Наука, 1979. - 250 с. *2.* Донцов, А.А. Процессы

структурирования эластомеров / А.А. Донцов. - М.: Химия, 1978. - 288 с. *3.* Ван Кревелен, Д.В. Свойства и химическое строение полимеров /Д.В. Ван Кревелен. - М.: Химия, 1978. - 414 с. *4.* Ложиковский, С.М. Химическая физика отверждения олигомеров / С.М. Ложиковский, В.И. Иржак. - М.: Наука, 2008. - 269 с.

СОДЕРЖАНИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП. Метод определения содержания гидроксильных групп (см. *Анализ концевых функциональных групп*) основан на образовании сложных эфиров при взаимодействии гидроксильных групп полиэфиров и ангидрида уксусной кислоты с последующим их омылением и титрованием образовавшейся уксусной кислоты раствором щелочи.

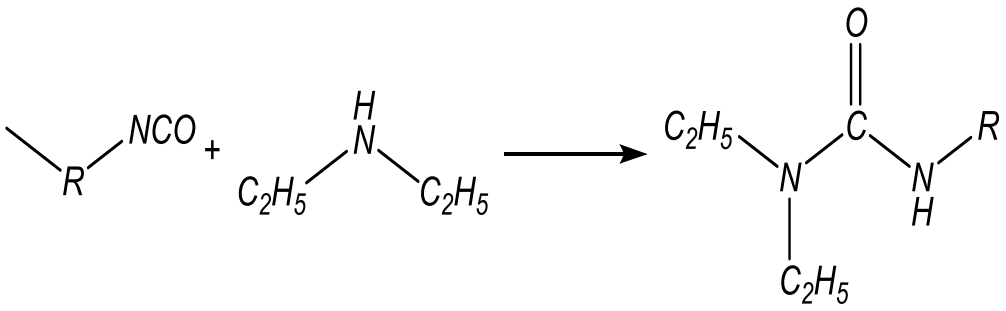
Реакции, протекающие в процессе определения, имеют следующий вид:



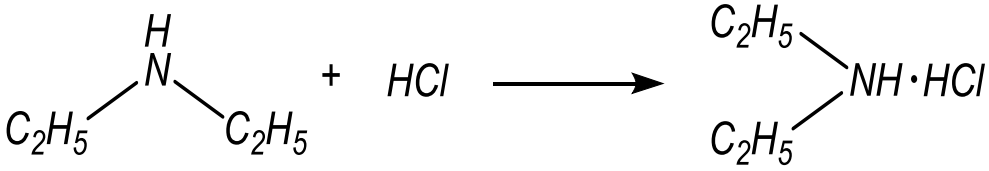
Содержание гидроксильных групп в полимерах проводится по ГОСТ 17555-72. Пластмассы. Методы определения гидроксильных групп в эпоксидных смолах и эпоксидированных соединениях; ГОСТ Р 50490-93. Пластмассы. Смолы полиэфирные ненасыщенные. Определение гидроксильного числа.

Литература: 1. Торопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, Белогородская К.В., Бондаренко В.М. – Л.: Химия, 1972. - 416 с. *2.* Гараев, И.Х. Лабораторный анализ компонентов смесевых твердых ракетных топлив / И.Х.Гараев, А.В.Косточко, Т.И. Мухаметшин. – Казань: КНИТУ, 2015. - 72 с. *3.* Калинина, Л.С. Анализ конденсационных полимеров / Л.С. Калинина. - М.: Химия, 1984. - 296 с. *4.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

СОДЕРЖАНИЕ ИЗОЦИАНАТНЫХ ГРУПП. Метод основан на взаимодействии изоцианатных групп с вторичным амином по следующей реакции:



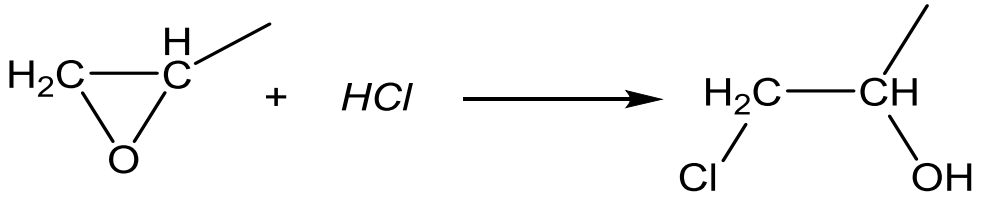
Избыток вторичного амина устанавливается титриметрически:

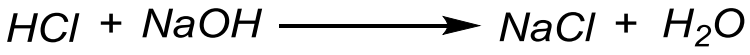


Содержание изоцианатных групп в полимерах определяют по ГОСТ Р ИСО 167022008. Определение общего содержания изоцианатных групп органических соединений в воздухе методом жидкостной хроматографии с использованием 1-(2-метокси-фенил)пиперазина

Литература: 1. . Гараев, И.Х. Лабораторный анализ компонентов смесевых твердых ракетных топлив / И.Х.Гараев, А.В.Косточко, Т.И. Мухаметшин. – Казань: КНИТУ, 2015. – 72 с. *2.* ТУ 113-03-413-89**.** Изоцианаты. Метод определения массовой доли изоцианатных групп**.** *3.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

СОДЕРЖАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ГРУПП. Метод определения эпоксидных групп основан на их взаимодействии с соляной кислотой, избыток которой определяется титрованием:





Содержание эпоксидных групп определяется по ГОСТ12497-78. Пластмассы. Методы определения эпоксидных групп.

Литература: 1. Торопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, Белогородская К.В., Бондаренко В.М. – Л.: Химия, 1972. - 416 с. *2.* Гараев, И.Х. Лабораторный анализ компонентов смесевых твердых ракетных топлив / И.Х.Гараев, А.В.Косточко, Т.И. Мухаметшин. – Казань: КНИТУ, 2015. - 72 с. *3.* Калинина, Л.С. Анализ конденсационных полимеров / Л.С. Калинина. - М.: Химия, 1984. - 296 с. *4.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

СОЕДИНЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОЕ состоит из больших молекул, молекулярная масса которых достигает десятки и сотни тысяч, а иногда может достигать несколько миллионов. Молекулы высокомолекулярных соединений состоят из последовательно соединенных малых молекул (мономеров) одинакового или разного химического строения. Мономеры соединяются между собой силами химических связей, и малые молекулы образуют высокомолекулярное соединение. Вследствие большого количества молекул в цепи их называют макромолекулами. Для макромолекул высокомолекулярных соединений характерно множество повторяющихся звеньев одног или нескольких типов мономеров, называемых элементарным звеном. В том случае, когда соединяются между собой одинаковые мономеры, продукт взаимодействия называется полимером, а когда взаимодействие происходит с различными по составу и структуре мономерами, то продукт взаимодействия называется сополимером.

Литература: 1. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров, 4-е изд. / перераб. и доп. учебн. пособие для хим. фак. ун-тов / под. ред. А.А. Аскадского / А.А. Тагер. - М.: Научный мир, 2007. - 573 с. *2.* Михайлов, Н.В. Основы физики и химии полимеров / Н.В. Михайлов [и др.]. – Иваново, 2003. - 68 с. *3.* Стрепихеев, А.А. Основы химии высокомолекулярных соединений, 3 изд. / перераб. и доп. /В.А. Стрепихеев, В.А. Деревицкая. - М.: Химия, 1976. - 440 с. *4.* Оудивн, Д. Основы химии полимеров / Д. Оудивн. – М.: Мир, 1974. - 612 с.

СОЛЬВАТАЦИЯ. Сольватация – это взаимодействие между разнородными молекулами, т.е. взаимодействие растворенных частиц (мономеров и макромолекул) с растворителем (процесс, обратный ассоциации). Может быть вызвана электростатическими и ван-дер-ваальсовыми силами, а также координационными и водородной свя-

зями. Различают ближнюю и дальнюю, физическую (электростатическое взаимодействие) и химическую (специфическую) сольватацию. Наиболее существенно эффект сольватации проявляется в спиртах (теплоты сольватации спиртов находятся в пределах 10,5…16,8 кДж/моль).

Как известно, полимеризация – равновесный процесс. Предельная температура полимеризации – критерий установления полимеризационного термодинамического равновесия, когда скорость прямой реакции полимеризации станет равной скорости обратной реакции деполимеризации.

Влияние комплексообразования в процессе полимеризации проявляется в возможности изменения термодинамической системы за счёт сильных взаимодействий со средой. Взаимодействия такого рода обусловливает значительное изменение реакционной способности мономера. Этот принцип использован при полимеризации ароматических циклов пиридина и хинолина с разрывом циклов.

Перераспределение длин цепей в условиях равновесия касается только «живых» макромолекул. Это значит, что в общем случае конечное распределение представляет собой сумму экспоненциального распределения для «живых» цепей и распределения «мёртвых» цепей, которое определяется кинетическими параметрами полимеризации.

Литература: Химические процессы в производстве полимеров: учебное пособие / В.А. Никифоров [и др.]. - Тверь, ТГТУ, 2005. - 104 с.

СОПОЛИМЕР. Если полимер содержит в основной цепи молекулы двух или более разных мономеров, то он является сополимером и название его образуют обычно из названий этих мономеров (например, бутадиен-стирольный сополимер). По своей структуре сополимеры имеют более сложное строение, чем полимеры, состоящие из одного мономера (гомополимера). Так, если звенья двух мономеров соединены в макромолекуле беспорядочно, то такой сополимер называется статистическим. При правильном чередовании звеньев мономеров в цепи макромолекулы сополимеры называют стереорегулярным. При достаточно большой протяженности участка, состоящего из одного мономера (он составляет, как говорят, блок данного мономера), сополимер называют блок-сополимером. Если блоки одного из мономеров присоединены к основной цепи макромолекулы, составленной из звеньев другого мономера, в виде больших боковых ответвлений (т.е. образуется разветвленная макромолекула), то сополимер называется

привитым. Структура макромолекул сополимера характеризуется химическим составом, длиной блоков или привитых цепей, а также числом блоков или прививок в макромолекуле.

Литература: 1. Оудивн, Д. Основы химии полимеров / Д. Оудивн. – М.: Мир, 1974. - 612 с. *2.* Алфрей, Т. Сополимеризация; пер. с англ. / Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк. - М.: Химия, 1971. - 616 с.

СОСТАВ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ ПОЛИМЕРОВ – это содержание в полимерном материале частиц различного размера, выраженное в % от массы исследованного образца. В зависимости от условий получения полимеров их гранулометрический состав может изменяться в довольно широких пределах. Это затрудняет некоторые технологические операции (дозировка, пластификация, плавление и др.), связанные с переработкой полимеров.

Наиболее распространенный метод определения гранулометрического состава – ситовый анализ, т.е. рассев материала на фракции с помощью набора сит с различным калиброванным размером их отверстия.

Ситовый анализ, благодаря его простоте и быстроте выполнения, является основным методом дисперсионного анализа измельченных полимерных материалов. Однако этот метод не дает представления об истинном размере частиц, так как через отверстие сетки могут пройти такие частицы, длина которых больше, а ширина меньше, чем размер ячейки. Таким образом, результаты ситового анализа характеризуют не средний, а наименьший размер частиц. Кроме того, при ситовом анализе в результате механического воздействия происходит разрушение отдельных частиц материала и, следовательно, несколькоизменяется гранулометрический состав сырья.

Когда дисперсность полимера велика, для определения гранулометрического состава может быть использован метод седиментации или непосредственное измерение размеров частиц в пробе с помощью микроскопа. Для характеристики размеров частиц ряда полимеров, выпускаемых промышленностью, нормируется остаток на сите с определенным размером отверстий. В некоторых случаях нормируется содержание фракции с минимальным размером частиц (пылевой).

Гранулометрический состав порошкообразного сырья зависит в определенной степени от условий транспортировки и хранения. Это обусловлено, с одной стороны, склонностью частиц полимерных порошков к агрегации при хранении (вследствие их легкой деформируе-

мости и повышенной электризуемости), а с другой стороны — способностью отдельных частиц материала, особенно хрупких материалов, к разрушению под действием механического воздействия при упаковке, перевозке и выгрузке сырья.

Литература: 1. Бутт, Ю.М. Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них / Ю.М. Бутт, 2 изд. - М.: Госиздат по строит. материалам, 1953. - 487 с. *2.* Цюрупа, Н.Н. Практикум по коллоидной химии / Н.Н. Цюрупа. - М.: Высш. шк., 1963. - 184 с. *3.* ГОСТ 27562-87. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Определение гранулометрического состава методом ситового анализа.

СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ. Жидкие кристаллы – это вещества (системы), обладающие в любой точке термодинамически рановесной анизотропией физических свойств и имеющие одномерный или двухмерный порядок. Жидкокристаллическое состояние, характерное для тысяч веществ, является термодинамически устойчивым и имеет четко выраженный температурный интервал существования, ограниченный фазовыми переходами 1 рода: кристалл – жидкий кристалл и жидкий кристалл – изотропная жидкость.

Жидкие кристаллы обладают многими свойствами, характерными для изотропных жидкостей: способностью сохранять форму, текучестью, каплеобразованием, характеризуются определенной величиной поверхностного натяжения, молекулы или их агрегаты могут перемещаться и менять своих соседей, т.е. обладать координационным порядком. С другой стороны, для них характерен ориентационный порядок, присущий твердым телам. Поэтому жидкие кристаллы оптически анизотропны. Наличие оптической анизотропии свидетельствует о существовании в жидких кристаллах ориентационного порядка.

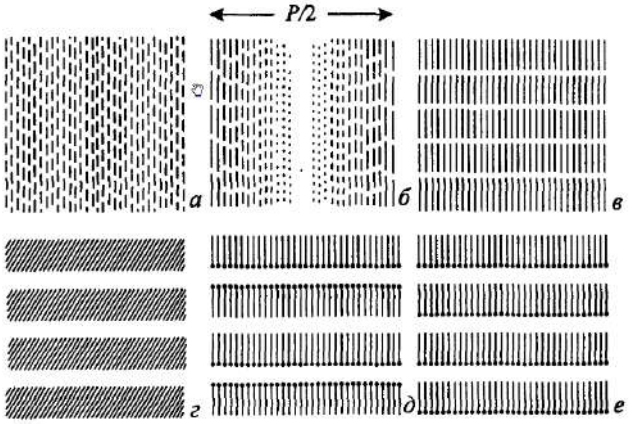
Жидкие кристаллы принято классифицировать следующим образом:

1) по способу перевода - прямым*;*

- *на термотропные*, получающиеся при нагревании мезогенных веществ выше их температуры плавления;

- *лиотропные,* реализующиеся при их растворении (растворитель ослабляет силы сцепления между молекулами в исходной кристаллической решетке, степень разбавления определяет число ослабленных связей решетки и тем самым - форму существования жидкого кристалла).

2) *по наличию и характеру порядка*: *смектические; нематические; холестирические* (рисунок) прямым.



Структура различных форм жидких кристаллов: а - нематическая; б - холестерическая; в - смектическая; г - смешанная смектическая; д - смектическая с двойными слоями; е - смектическая с полярным порядком

Впервые *смектическая* (смегма, мыло) форма жидких кристаллов была обнаружена при исследовании мыл. Они имеют слоистую структуру. Двухмерная упорядоченность молекул в смектических жидких кристаллах состоит в их паралелизации в слоях и в расположении центров тяжестей в одной плоскости. Толщина смектического слоя определяется длиной составляющих ее молекул. В то же время каждый слой является жидким или лабильным, так как расстояния между параллельно расположенными молекулами изменяются во времени.

Различают две основные разновидности смектических жидких кристаллов: А и С. Для кристаллов типа А характерна ортогональность направлений больших осей молекул и плоскости слоя, тогда как в кристаллах типа С молекулярные оси наклонены к поверхности слоя под углом, отличным от 90^{o}. Первые – оптически одноосны, вторые – двухосны. Кроме того, в зависимости от регулярности укладки молекул в слое смектических жидких кристаллов (В, Н и др.) можно выделить по крайней мере восемь типов.

Смектические жидкие кристаллы обладают относительно высокой вязкостью. Молекулы могут вращаться вокруг длинных осей и менять свое окружение только в пределах слоя. Перескок молекул из слоя в слой практически исключается.

Нематические (нить) жидкие кристаллы не имеют слоистой структуры. Их молекулы скользят непрерывно в направлении своих длинных осей (вращаясь вокруг них), но сохраняют ориентационный

порядок: длинные оси молекул направлены вдоль одного преимущественного направления. При наблюдении текстуры нематического жидкого кристалла в поляризованном микроскопе на фоне яркоокрашенных участков видны темные нити, являющиеся границами резкого изменения ориентации молекул. Эти нарушения ориентации носят название дисинклинаций.

Холестерические жидкие кристаллы образуются в основном соединениями холестерина, других стероидов и в некоторых случаях - соединениями, имеющими асимметрические центры в молекулах нематогенных веществ. В отдельных слоях холестерических жидких кристаллов молекулы ориентированы так же, как в нематических слоях. Но, благодаря наличию центров асимметрии в молекулах, слои закручены относительно друг друга и образуют спирали.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. – Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *3.* Папков, С.П. Жидкокристаллическое состояние полимеров / С.П. Папков, В.Г. Куличихин. - М.: Химия, 1977. - 246 с.

СОСТОЯНИЯ ФИЗИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРОВ. Полимеры могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем, которые отличаются уровнем подвижности и временем релаксации.

Для стеклообразного состояния характерны минимальный уровень подвижности, связанный с колебательным движением атомов около положения равновесия, и большие времена релаксации, порядка 10^{13} сек.

Для высокоэластического состояния характерны сегментальная подвижность и соизмеримые со временем наблюдения времена релаксации.

Для вязкотекучего состояния характерны макромолекулярная подвижность и очень малые времена релаксации, порядка 10^{-13} сек.

Литература: 1 Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2*. Каргин, В.А. Краткие очерки по физико-химии полимеров, /В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский - 2 изд. - М., 1967. - 231 с. *3.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. - Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *4.* Бартенев, Г.М. Физика полимеров / Г.М. Бартенев, С.Я. Фрекель. - Л.: Химия, 1990. - 432 с.

СОТОПЛАСТЫ – это искусственный материал, изготавливаемый из тонких листовых материалов.

Сотопласты – это материалы с геометически правильной структурой ячеек, образованных различными полимерными материалами путем пропитки полимерными композициями различных видов бумаги, ткани, склеивания гофрированных материалов из фольги, картона и т.п. Ячейки сотопластов могут иметь шестигранную, ромбовидную, квадратную, синусоидальную и другие формы. Чаще всего изготавливают бумажные сотопласты на основе изоляционно-пропиточной бумаги, крафт-бумаги или битумизированной бумаги. Для тканных сотопластов применяют бязь, стеклоткань. Для проклеивания и пропитки сот используют карбамидные, фенолоформальдегидные, эпоксидные и полиэфирные полимеры. Применяют несколько методов изготовления сотопластов: склеивание профилированных листов, растяжку пакетов, объемное формование.

По *первому методу* ткань или бумагу пропитывают жидким полимером, сушат листы, а затем прессуют их в профилированные заготовки. На выступы (гофры) заготовок наносят клей и собирают из них блоки заданной толщины. Профилированные заготовки можно также покрывать плоскими листами и склеивать их при прогреве в трехслойной панели.

При получении сотопластов *вторым методом* бумага или ткань намывается на металлическую основу (барабан). При этом на поверхность наносят полоски клея, по которым бумага (ткань) склеивается. Затем ее разрезают на полосы, растягивают и пропитывают раствором полимера. После сушки и отверждения полимера сотоблоки приобретают стабильную форму и достаточно высокие жесткость и прочность.

Методом третьим соты формируют на специальном ткацком станке из хлопчатобумажных, стеклянных, асбестовых, металлических и других тканей. Благодаря переплетению нитей в узлах ячеек соты приобретают высокую прочность. Снятые со станка соты пропитывают раствором полимера и в зависимости от его вида подвергают тепловой обработке при необходимых для данного полимера параметрах. Свойства сотопластов в основном зависят от формы и размера ячеек сот, прочности основы, вида полимера, применяемого для пропитки, правильности проведения криологического процесса.

Сотопласты являются анизотропным материалом, поэтому их прочность и теплопроводность зависят от направления приложения нагрузки и направления движения теплового потока по отношению к расположению ячеек.Средняя плотность сотопластов обычно находится в пределах 60-90 кг/м^3, прочность составляет 1,2-1,4 МПа при дей-

ствии сжимающей силы параллельно стороне ячеек, 0,15-0,12 МПа – перпендикулярно стороне ячеек. Теплопроводность колеблется от 0,09-0,096 Вт/(м·°С) при направлении теплового потока параллельно стенке ячеек до 0,07 Вт/(м·°С) при перпендикулярном тепловом потоке. Для уменьшения конвекции заполняют ячейки сотопластов высокопористым сыпучим материалом, например, крошкой мипоры, силипором. В этом случае теплопроводность сотопластов существенно понижается. Сотопласты применяют для изготовления стеновых панелей, плит перекрытий и покрытий, чаще всего - для утепления дверей и облегчения внутренних перегородок. Для материала характерны достаточно высокие тепло- и электроизоляционные свойства и радиопрозрачность.

Литература: Патент № 806449. Россия. Дата приоритета 23.02.1981.

СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ (АЭС) или атомно-эмиссионный спектральный анализ — это совокупность методов элементного анализа, основанных на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе. Обычно эмиссионные спектры регистрируют в наиболее удобной оптической области длин волн от ~200 до ~1000 нм. Для регистрации спектров в области <200 нм требуется применение вакуумной спектроскопии, чтобы избавиться от поглощения коротковолнового излучения воздухом. Для регистрации спектров в области >1000 нм требуются специальные инфракрасные или микроволновые детекторы.

АЭС — самый распространённый экспрессный высокочувствительный метод идентификации и количественного определения элементов примесей в газообразных, жидких и твердых веществах, в том числе и в высокочистых. Он широко применяется для контроля промышленного производства, поисках и переработке полезных ископаемых, в биологических, медицинских и экологических исследованиях и т.д. Важным достоинством АЭС по сравнению с другими оптическими спектральными, а также многими химическими и физико-химическими методами анализа, являются возможности бесконтактного, экспрессного, одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы.

Процесс атомно-эмиссионного спектрального анализа состоит из следующих основных звеньев:

- пробоподготовка (подготовка образца);

- испарение анализируемой пробы (если она не газообразная);
- диссоциация — атомизация её молекул;
- возбуждение излучения атомов и ионов элементов пробы;
- разложение возбужденного излучения в спектр;
- регистрация спектра;
- идентификация спектральных линий — с целью установления элементного состава пробы (качественный анализ);
- измерение интенсивности аналитических линий элементов пробы, подлежащих количественному определению;
- нахождение количественного содержания элементов с помощью установленных предварительно градуировочных зависимостей.

Литература: 1. Пискарева, С.К. Аналитическая химия: учебник для средних специальных учебных заведений / С.К. Писарева. М.: - Высш. шк., 1994. - 192 с. *2*. Дроздов, В.А. Введение в физико-химические методы анализа / под общей ред. Петрухина О.М. / В.А.Дроздов, В.В. Кузнецов, С.Л. Рогатинская. - М.- Москва, 1980. - 41с. *3*. Русецкий, О.И. Спектральные методы анализа. Атомно-эмиссионная и молекулярная спектроскопия / О.И. Русецкий. - Казань, КХТИ, 1983. - 30 с.

СПЕКТРОСКОПИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРОВ – это физический метод исследования свойств, химической и стерической структуры макромолекулярных объектов, основанный на способности полимерного вещества взаимодействовать с полем электромагнитного излучения в инфракрасной области энергетического спектра, т.е. в области длин волн $\lambda \approx 1$-25 мкм. Важнейшая физическая характеристика любой молекулы – спектр ее энергетических состояний, который определяется следующими внутримолекулярными процессами: движением электронов (особенно валентных), колебаниями атомных ядер и вращениями атомных групп около положений равновесия, поступательными и вращательными движениями молекул как целого. Движение электронов в молекуле определяют ее электронный спектр. Это проявляется в ультрафиолетовой и видимой области шкалы электромагнитных волн (λ = 150 – 1000 нм); колебания атомных ядер и вращения атомных групп определяют колебательный и вращательный спектры. В результате наложения нескольких внутримолекулярных процессов молекулярные спектры, наблюдаемые в широком диапазоне энергий, оказываются значительно сложнее атомных спектров.

В первом приближении можно считать, что энергия молекулы состоит из трех валентных аддитивных частей – электронной, колебательной и вращательной. Возможность такого разделения обусловлена

очень большой разницей между абсолютными значениями энергий рассматриваемых внутримолекулярных процессов. При определенных условиях все указанные выше процессы можно изучать раздельно, пренебрегая влиянием их друг на друга. Сложное колебательное движение атомов в макромолекуле может быть представлено в виде суммы конечного числа простых гармонических колебаний.

Задача спектрального метода исследования – установление связи между наблюдаемыми энергиями переходов и строением объекта. Чем однозначнее эта связь, тем большую информацию о строении объекта можно получить. Для исследования структуры полимеров и органических соединений изучают спектры поглощения, т.е. определяют, какая часть энергии падающего света с данной длиной волны поглощается при прохождении его через слой исследуемого вещества. Колебательные спектры поглощения полимеров может быть получены методами ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии). ИК-поглощение обусловлено изменением электрического дипольного момента системы колеблющихся атомов, а КР-эффект – изменениями электрической поляризуемости той же системы атомов при колебании. Для регистрации ИК-спектров полимеров используют твердые образцы, например, пленки, таблетки в KBr, суспензии в вазелиновом масле и тонкие волокна, а также растворы. Важным технологическим приложением ИК-спектроскопии является изучение степени кристалличности полимеров. Этот метод особенно удобен, если необходимо выполнить ряд измерений при различных температурах.

Литература: 1. Эбинден, Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров; пер. с англ. / Р. Эбинден, - М.: Мир, 1966. - 356 с. *2*. Олейник, Э.Ф. В сб.: Новое в методах исследования полимеров / Э.Ф. Олейник, В.З. Компаниец. - М.: Наука, 1968. С. 243-285. *3*. Грибов, Л.А. Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул / Л.А. Грибов. - Л.: ЛГУ, 1965. - 125 с. *4*. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ – это способ увеличения стойкости полимеров при воздействии агрессивной среды.

По защитному действию стабилизаторы можно разделить на следующие основные классы: антиоксиданты (см. *Антиоксиданты*), антиозанаты (см. *Антиозанаты*), светостабилизаторы (см. *Светостабилизаторы*).

Литература: 1. Старение и стабилизация полимеров / под ред. М.Б. Неймана. - М., 1964. - 332 с. *2*. Эммануэль, М.М. Торможение процессов окисления полимеров / М.М. Эммануэль, Ю.Н. Лисковская. - М.:, Пищепромиздат, 1961. - 358 с. *3*. Шляпников, Ю. А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А. Шляпников, С.Г. Кирюгакин, А.П. Марьин. - М.: Химия, 1986. - 256 с. *4*. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров; пер. с англ. / Н. Грасси, Дж. Скотт. - М.: Мир, 1988. - 246 с. *5*. Физикохимия полимеров / А.М.Кочнев [и др.]. - Казань: Карпол, 1997. – 179 с. *6*. Минксер, К.С. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида / К.С. Минксер, С.В. Колесов, Г.Е. Заиков. - М.: Наука, 1982. - 272 с.

СТАБИЛИЗАЦИЯ РЕЗОНАНСНАЯ – базируется на теории резонанса Полинга.

Краткая суть теории состоит в следующем. Для молекул и ионов, строение которых может быть выражено в виде нескольких структурных формул, отличающихся способом распределения электронных пар между ядрами, реальное электронное и геометрическое строение не соответствует ни одной из структур, а является промежуточным между ними. Резонанс структур ведёт к стабилизации основного состояния молекулы или иона. Мерой стабилизации основного состояния служит энергия резонанса. Таким образом, основу теории резонанса составляет набор резонансных структур. Увеличение делокализации и резонансной стабилизации понижает внутреннюю энергию и энтальпию молекул. Если полимер в какой-то степени стабилизирован делокализацией электронов, а мономер - нет, ΔH_p будет отрицательной, а положение равновесия будет сдвинуто в сторону полимера, т.е. резонансная стабилизация путём делокализации свободного электрона между атомами облегчает протекание полимеризации мономеров.

Литература: Никифоров, В.А. Химические процессы в производстве полимеров: учебное пособие / В.А. Никифоров, Е.А [и др.]. - Тверь, ТГТУ, 2005. - 104 с.

СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ – это изменение свойств полимера при хранении, производстве и эксплуатации полимерных изделий. Последние подвергаются воздействию различных факторов – света, радиации, температуры, кислорода, влаги, агрессивных химических агентов, механических нагрузок. Эти факторы, действуя раздельно или в совокупности, вызывают в полимерах развитие необратимых химических реакций двух типов:

- деструкции, когда происходит разрыв связей в основной цепи макромолекул;

- структурирования, когда происходит сшивание цепей.

Изменение молекулярной структуры приводит к изменениям в эксплуатационных свойствах полимерного материала: теряется эластичность, повышаются жесткость и хрупкость, снижается механическая прочность, изменяется цвет и др.

Главная причина старения полимеров – окисление их молекулярным кислородом, которое особенно быстро протекает при нагревании. Окисление часто ускоряется и облегчается под действием света, в присутствии металлов переменной валентности.

Различают следующие виды старения: тепловое, термоокислительное, световое, атмосферное (озоновое), радиационное и утомление (старение под влиянием механических нагрузок).

Термодеструкция – процесс разрушения макромолекул под действием температуры. При этом одни полимеры разрушаются с образованием коротких цепей различного строения (полиэтилен, полипропилен), другие – с образованием мономера (полиметилметакрилат – оргстекло, ПВХ).

Продукты термической деструкции полимеров приведены в таблице.

Продукты термической деструкции полимеров

Полимер	Продукты распада
Полиэтилен	Мономер (< 1%), большие осколки цепей
Полипропилен	Мономер (» 10%), большие осколки цепей
ПВХ	Хлористый водород (> 95%)
Полистирол	Мономер (» 65%), димеры, тримеры, тетрамер
Полиметилметакрилат	Мономер (> 90%)

Термоокислительная деструкция – это процесс разрушения макромолекул при совместном воздействии на полимер повышенной температуры и кислорода. Присутствие кислорода существенно снижает стойкость полимеров к воздействию тепла, так температура разложения полистирола в вакууме равна 220^0С, а в воздухе – 100^0С. Продуктами распада термоокислительной деструкции являются свободные радикалы, вследствие чего процесс может развиваться по цепному механизму, т.е. автокаталитически. При термоокислительной де-

струкции происходит образование больших количеств низкомолекулярных кислородосодержащих веществ: воды, кетонов, альдегидов, спиртов, кислот. Наиболее неустойчивы полимеры, содержащие ненасыщенные связи, например C=C.

Деструкция фотохимическая – разрушение макромолекул под действием света. Особенно интенсивно деструктируют полимеры, содержащие группы C= I, C= N, C= C- C= I, C= O и др. Фотохимическая деструкция протекает под действием ультрафиолетовых лучей (УФ) в поверхностных слоях полимера.

Деструкция механическая – разрушение макромолекул под действием механических воздействий. Она протекает, когда механические напряжения превышают энергию связей атомов в полимере. Механическая деструкция возможна при переработке полимера (измельчении, вальцевании и др.).

Для нейтрализации процессов старения в полимеры вводят стабилизаторы (ингибиторы).

Кроме указанных видов деструкции, следует отметить деструкцию под действием радиации, химическую и пр.

Каждый вид полимера перерабатывается различными методами в различные виды изделий и выпускается в виде базовых марок, которые различаются по уровню вязкости. Базовые марки в зависимости от способа переработки полимера делят на следующие группы:

- формирования волокон;
- литье под давлением (литьевые);
- экструзии (экструзионные);
- каландрирование выдувного формования, прессования.

Количество марок конкретного полимера может быть достаточно большим, так базовых марок полиэтилена около 200.

При производстве изделий из полимеров для придания специальных свойств вводят наполнители: технический углерод (сажа), мел, тальк, каолин, смола, асбест, диоксид кремния, стеклянные шарики и др., а также красители.

Таким образом, изделия из полимеров, вышедшие из употребления характеризуются:

- различной степенью деструкции;
- содержанием наполнителей;
- содержанием красителей;
- содержанием добавок: стабилизаторов, пластификаторов;

- различными марками базовых полимеров, используемых для их производства.

Значительную проблему при переработке отходов составляет совместимость, как правило, полимерные материалы не совместимы друг с другом, что ведет к потере качества используемого вторичного сырья. Для устранения этого вводят функциональные агенты совмещения в количестве 2-4 %.

Многие полимеры (ПП и ПС) при термической обработке подвержены термоокислительной деструкции, что требует введения антиоксидантов – стабилизаторов, или рецептуры стабилизаторов, позволяющих предотвратить дальнейшую деструкцию полимеров и даже улучшить их свойства, – эти комплексные рецептуры стабилизаторов получили название рециклизаторов (0,2-0,4 % от массы полимера).

Как и большинство отходов, полимерные подразделяются на отходы производства и отходы потребления.

Отходы производства полимеров образуются:

- при производстве изделий (литники, слитки, брак изделий, отходы при запуске оборудования, при переходе на другой вид изделия или другой вид полимера и т.д.);

- при обработке изделий (стружка, обрезка кромок, высечка, вырубка и т.д.).

Отходы потребления подразделяются:

- на отходы монополимерных термопластов (в том числе окрашенных) – это изделия из одного вида полимера, среди них можно отдельно выделить бутылки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ);

- отходы из нескольких термопластичных полимеров – (многослойные пленки, изделия, трубы и т.д.);

- отходы, содержащие как термопластичный полимер, так и неполимерные материалы (комбинированные изделия – ламинированная бумага, пленки с фольгой, текстилем, металлополимерные трубы и т.д.);

- реактопласты.

Полимерные отходы подразделяются:

- на полимерные изделия после длительной эксплуатации (трубы, пленки для теплиц и пр.);

- изделия одноразового использования (после короткой эксплуатации) – в основном это тароупаковочные материалы и изделия.

По степени загрязнения отходы можно подразделить:

- условно чистые;

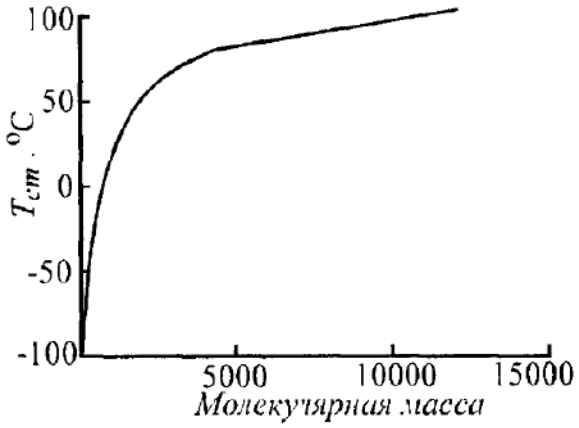
- загрязненные.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Старение и стабилизация полимеров / под ред. М.Б. Неймана.-М., 1964. - 332 с. *3.* Мадорский, С. Термическое разложение органических олимеров; пер. с англ. / С. Мадорский. - М. Мир, 1967. - 330 с. *4.* Старение и стабилизация полимеров / под ред. Кузьминского А.С. - М.: Химия, 1966. - 210 с. *5.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с. *6.* Архиреев, В. П. Старение и стабилизация полимеров / В.П. Архиреев. - Казань, 2002. - 85 с. *7.* Черезова, Е.Н. Старение и стабилизация полимеров / Е.Н. Черезова, В.П. Архиреев, Н.А. Мукменева. - Казань: КНИТУ, 2012. - 140 с.

СТЕКЛОВАНИЕ – это переход полимеров из вязкотекучего или высокоэластического состояния в стеклообразное. Стеклообразное состояние можно определить как твердое состояние, лишенное кристаллической структуры, или как состояние, имеющее геометрическую структуру жидкости и механические свойства твердого тела, и в этом плане принципиальных различий между полимерами и низкомолекулярными телами нет.

Факторы, влияющие на температуру стеклования

Масса молекулярная. Молекулярная масса в области ее высоких значений оказывает несущественное влияние на температуру стектования полимеров (рисунок), специфичность которых проявляется при значениях молекулярных масс, превышающих критические.



Типичная зависимость температуры стеклования
от молекулярной массы полимера

Пластификация приводит к снижению температуры стеклования, что обусловлено уменьшением вязкости и увеличением подвижности макромолекул и макромолекулярных структур.

Микроструктура макромолекул гомополимеров очевидна на примере полиизопрена, в цепях которого содержатся различные доли стереоизомеров 1,4-*цис*, 1,4-*транс*, а также 1,2 и 3,4 типов. С увеличением содержания 3,4 и 1,2 звеньев межмолекулярное взаимодействие и стерические препятствия возрастают, поэтому возрастает и температура стеклования.

Структура сополимеров оказывает существенное влияние на температуру стеклования. Блок-сополимеры вследствие фазового макрорасслоения характеризуются двумя температурами стеклования.

Сшивание поперечное приводит к уменьшению молекулярной подвижности, в результате чего температура стеклования будет также падать.

Смешение полимеров приводит к получению материалов с новыми свойствами, в частности, иными температурами стеклования. Однофазные смеси характеризуются одинаковыми значениями свойств во всех точках объема и имеют одну температуру стеклования. Если полимеры несовместимы, то полимерные смеси содержат микрообъемы с переходными слоями, отличающиеся по составу и свойствам. Если размеры этих микрообъемов не превышают размеров сегментов (несколько нм), то наблюдается промежуточный случай с одной областью стеклования, но довольно широкой.

Давление влияет на температуру стеклования достаточно заметно, в среднем увеличение его на 100 МПа приводит к росту температуры стеклования на 10-50^{0}С. Стеклование под давлением следует учитывать в технологии изготовления изделий прессованием и литьем под давлением. Чрезмерно высокое давление приводит к тому, что при температуре формования изделия достигается давление стеклования и полимерная масса теряет текучесть, высокую эластичность и стеклуется.

Строение химическое полимеров, влияющее как на кинетическую гибкость цепи, так и на энергию межмолекулярного взаимодействия, во многом определяет температуру стеклования.

Литература: 1. Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. - Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *2.* Кобеко, П.П. Амофные вещества / П.П. Кобеко. - Л.: Изд-во АН СССР, 1952. - 432 с. *3.* Бартенев, Г.М. Курс физики полимеров / Г.М. Бартенев, Ю.В. Зеленов. - Л.: Химия, 1976. - 288 с. *4.* Френкель, Я.И. Кинетика теории жидкостей / Я.И. Френкель. - М.: Наука, 1975. - 424 с.

СТЕКЛОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЕ. При быстрых воздействиях любая жидкость ведет себя как упругое тело, так как с уменьшением времени действия или периода колебаний сил постепенно теряет способность течь и переходит в упругое состояние. Таким образом, *под стеклованием* в силовых полях или под механическим стеклованием следует понимать переход полимеров из высокоэластического в упруготвердое состояние, не связанный с их структурным стеклованием. При охлаждении расплава полимера вначале происходит механическое стеклование, а затем – структурное. Учет различия между процессами механического и структурного стеклования позволяет установить неясность в механизмах стеклования полимеров под действием внешних сил и при их отсутствии. Температуры структурного T_c и механического $T_м$ стеклования независимы друг от друга, так как первая зависит от скорости охлаждения, а вторая – от времени действия сил или частоты упругих колебаний. Механическая температура стеклования определяется как температура, которой соответствует максимум механических потерь.

Основные свойства процесса механического стеклования состоят в следующем:

1. Механическое стеклование происходит только в структурно-жидком состоянии, т.е. всегда в области $T>T_c$.

2. $T_м$ не может быть меньше T_c ни при каких условиях, но всегда больше ее или же практически равна ей, если частота колебаний $\upsilon \leq \upsilon_к$, где $\upsilon_к$ – некоторая частота, зависящая от T_c.

По механическим свойствам полимеры могут находиться в трех состояниях: вязкотекучем, высокоэластическом и стеклообразном, а по структурным – в двух: жидком и твердом (стеклообразном). Под механическим стеклованием понимается такое деформационное состояние, при котором материал ведет себя как обычное упругое твердое тело.

Литература: 1. Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. - Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *2*. Привалко, В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров / В.П. Привалко. - Л.: Химия, 1986. - 240 с.

СТЕКЛОВАНИЕ СТРУКТУРНОЕ. Под структурным стеклованием понимается такое переохлажденное жидкое состояние, когда структура уже не меняется с дальнейшим изменением температуры, и при всех температурах она примерно та же, что и структура жидкого состояния, находящегося при T_c. Структурное стеклование обнару-

живается по изменению температурного хода «статических» физических свойств вещества (теплового расширения, теплоемкости, удельного объема и т.п.) в отсутствие частотных и других механических воздействий. Но прежде всего оно обнаруживается по возникновению твердости, регистрируемой любыми методами. Температурные зависимости функций состояния дают излом, а, следовательно, их температурные коэффициенты (коэффициент объемного расширения, теплоемкость и др.) дают скачок при переходе через T_c, что послужило поводом к отождествлению процесса стеклования с переходом второго рода.

Однако принципиальное отличие стеклования от фазовых переходов состоит не только в иной природе этих превращений, но и отчетливо видно из следующих характерных черт процесса стеклования, не совместимых со свойствами фазовых переходов:

1) неограниченного снижения T_c при уменьшении скорости охлаждения (вплоть до абсолютного нуля при полном термодинамическом равновесии системы при всех T);

2) возрастания T при увеличении $V_{охл}$, а не снижения, характерного для процессов переохлаждения при фазовых переходах;

3) резкого различия в температурных зависимостях физических свойств при скоростях нагревания, больших и меньших той скорости охлаждения, при которой было получено стекло;

4) противоположных знаков скачков теплоемкости при стеклования и фазовых переходах второго рода.

При охлаждении время оседлой жизни кинетических единиц возрастает, и для перестройки структуры вещества требуется больше времени, поэтому нужно уменьшить скорость охлаждения в процессе структурного стеклования. Чем больше скорость охлаждения, тем меньше время и тем больше нижняя и верхняя границы области стеклования вещества. Следовательно, при увеличении скорости охлаждения вся область стеклования смещается в сторону высоких, а при уменьшении скорости нагревания – в сторону низких температур, т.е. процесс стеклования является кинетическим релаксационным процессом. Из существующих кинетических теорий стеклования следует согласующийся с экспериментальными данными вывод, что время релаксации обратно пропорционально скорости охлаждения. Иначе можно сказать, что при T_c произведение $\tau w=const$ (формула Бартенева), где τ – время релаксации, w – скорость релаксации.

Литература: 1. Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. - Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *2*. Привалко, В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров / В.П. Привалко. - Л.: Химия, 1986. - 240 с.

СТЕКЛОПЛАСТИКИ – это полимерные конструкционные материалы, содержащие в качестве наполнителя стеклянные волокна. Выпускают стеклопластики с ориентированным (однонаправленным и перекрестным) и неориентированным (хаотичным) расположением волокон. В первом случае в качестве арматуры используют непрерывные, во втором – дискретные (рубленые или штапельные) волокна. Стекловолокно может иметь круглое или профильное сечение, быть сплошным или полым.

Ориентированные стеклопластики

Однонаправленные стеклопластики получают формованием набора слоев стеклошпона или намоткой на оправку пропитанных стеклянных жгутов. Характерный пример однонаправленного стеклопластика – стекловолокнистый анизотропный материал (СВАМ).

Наибольшую прочность и жесткость однонаправленные стеклопластики имеют вдоль волокон. При растяжении, сжатии и изгибе в этом направлении их поведение можно с достаточной для практики достоверностью описать законом Гука вплоть до разрушения. Прочность и модуль Юнга с увеличением объемной доли волокон растут по закону аддитивности, однако существует и максимальная объемная концентрация V_{max}, которая обеспечивает получение максимума прочности. Для рассматриваемого в стеклопластика V_{max} = 65,7 об.%. При большем наполнении волокнами резко возрастает пористость связующего, что приводит к неравномерности нагружения волокон и большому разбросу свойств пластика. Величина V_{max} определяется технологией изготовления, видом наполнителя и связующего, их взаимодействием.

Один из существенных недостатков ориентированных пластиков – их низкая прочность при межслоевом сдвиге. Этот недостаток в значительной степени преодолен в стеклопластиках с пространственным армированием. Получают его, применяя в качестве наполнителя многослойные пространственно сшитые стеклоткани. При этом сдвиговая прочность конструкционнного материала возрастает в 2 – 2,5 раза, но из-за существенного искривления волокон уменьшается прочность при растяжении.

Литература: 1. Тюкаев В. Н., в кн.: Пластики конструкционного назначения / под ред. Е. Б. Тростянской, М., 1974. - С. 120-203. *2.* Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски; пер. с англ., М., Химия. - 1981. – С. 50-87. *3.* Справочник по композиционным материалам / под ред. Дж. Любина; пер. с англ., кн. 1, М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.

СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ. Степень кристалличности или коэффициент кристалличности – это величина, показывающая, какая часть полимера (по массе или объему) является кристаллической. В отличие от низкомолекулярных кристаллических веществ, образцы полимеров практически не бывают полностью закристаллизованными. Наличие аморфных участков в полимерах наряду с кристаллическими областями обнаруживается различными физическими и физико-химическими методами (например, исследования механических свойств и кинетики реакций, данные рентгеноструктурного анализа и дилатометрии, результаты, полученные при изучении газопроницаемости, ЯМР и др.).

Хотя существование аморфно-кристаллической структуры в полимерах не вызывают сомнения, но их взаимное расположение, сочленение друг с другом, их чередование внутри общей кристаллической решетки вызывают вопросы. Деление полимера на кристаллиты и аморфные области и определение степени кристалличности является структурной схемой первого приближения.

Кристаллические и аморфные участки полимера имеют различные свойства. Кристаллиты вследствие более плотной упаковки макромолекул обладают большей плотностью, способны к развитию менее интенсивных молекулярных движений при температурах выше температуры стеклования. Кристаллиты характеризуются другим спектром молекулярной релаксации как в области механической и диэлектрической релаксации, так и в области ЯМР. Все это дает возможность использовать для определения степени кристалличности различные методы – рентгенографию, ЯМР, ИК-спектроскопию, измерения плотности, теплоемкости и др.

Как показывают измерения с помощью различных методов, степень кристалличности полимеров зависит от регулярности строения макромолекулы, от условий кристаллизации и обработки. Наименьшей степенью кристалличности обладают закаленные образцы. После отжига степень кристалличности обычно увеличивается. При увели-

чении степени кристалличности какого-либо полимера обычно увеличиваются и размеры кристаллитов.

Расположение макромолекул полимера внутри кристаллического образца не зависит от надмолекулярной организации и одинаково для монокристаллов и кристаллитов. При образовании полимерных кристаллитов осуществляется принцип плотной упаковки молекул. Плотность упаковки характеризуется коэффициентом молекулярной упаковки, который показывает, какая часть всего объема занята молекулами. Коэффициент упаковки большинства молекулярных кристаллов лежит в пределах от 0,65 до 0,77, т.е. близок к коэффициенту плотной упаковки шаров и эллипсоидов. В процессе кристаллизации при последовательно понижающейся температуре можно получить различные промежуточные стадии от многогранных ламелей до сильно разветвленных дендритов (разветвленных кристаллов, все ветви которых кристаллографически связаны друг с другом).

Полимеры в кристаллическом состоянии (см. *Кристаллизация*) получают при кристаллизации из растворов или расплавов. Существуют как монокристаллические полимеры, так и полимеры, состоящие из кристаллитов. Способность полимеров к кристаллизации зависит от множества условий: температуры и скорости кристаллизации, термической предыстории, присутствия посторонних веществ. В зависимости от условий кристаллизации может быть получено множество морфологических форм кристаллических структур даже для одного и того же полимера.

Среди кристаллизующихся полимеров наиболее высокими эксплуатационно-техническими характеристиками обладают полимеры с однородной мелкосферолитной структурой. Сферолиты - поликристаллические структуры, образование которых энергетически выгодно. Мелкосферолитную структуру имеют обычно полимеры с высокой молекулярной массой, ее можно получить путем термической обработки и введением искусственных зародышей кристаллизации.

Кристаллические области в полимерах характеризуются трехмерным дальним порядком в расположении одновременно звеньев и цепей макромолекул. Это состояние отличается анизотропией свойств, скачками свойств на границе раздела фаз. В кристаллических полимерах практически всегда имеется доля аморфной фазы, часто встречаются дефекты, дислокации. Трудности в получении кристаллов полимеров и особенности кристаллического состояния макромолекул свя-

заны с разнообразием надмолекулярных структур, существующих еще в аморфном состоянии.

Аморфные области отличаются от кристаллических отсутствием такого порядка, меньшей плотностью, большей доступностью для различных агентов. В аморфных областях при температуре выше температуры стеклования начинаются интенсивные молекулярные движения, в то время как в кристаллических областях эти движения значительно слабее.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Манделькерн, Л. Кристаллизация полимеров / Л. Мандельк керн. - М.-Л.: Химия, 1966. - 336 с. *3.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ – это число мономерных звеньев в одной макромолекуле. Степень полимеризации определяет молекулярную массу полимера, которая составляет от нескольких тысяч до нескольких миллионов углеродных единиц и равна молекулярной массе исходного мономера, умноженной на степень полимеризации:

$$nM \rightarrow M_n$$

мономер полимер

При больших значениях n практически невозможно получить одинаковые по размеру молекулы. Разброс по молекулярной массе приводит к изменению физико-химических, физико-механических свойств и структуры полимера.

Литература: 1. Плате, Н.А. Макромолекулярные реакции / Н.А. Плате, А.Д. Литманович, О.В. Ноа. - М.: Химия, 1977. - 256 с. *2.* Химический энциклопедический словарь. – М. : Советская энциклопедия, 1983. – 792 с. *3.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ – это понятие о пространственном строении молекул. Особенности стереоизомерии мономерных звеньев определяется наличием в них центра (или центров) стереоизомерии, которым может быть тетраэдрический атом, т.е. четырехвалентный атом углерода (или кремния, германия и т.д.). В линейной молекуле валентности тетраэдрического атома углерода распределены следую-

щим образом: две участвуют в образовании главной цепи (одна направлена к началу цепи, другая – к ее концу), две другие соединяют основную цепь с боковыми привесками. Для характеристики стереохимической структуры молекулы существует понятие хиральности (дисимметрии). Молекула называется хиральной, когда она не идентична своему зеркальному отражению. Все хиральные молекулы оптически активны, и все молекулы оптически активных соединений хиральны. Такое соответствие является преимуществом понятия хиральности по сравнению с понятием асимметрии, поскольку оптически активные молекулы могут обладать некоторыми элементами симметрии.

Регулярное расположение эквивалентных центров стереоизомерии в основной цепи, т.е. стерическая упорядоченность, называется *тактичностью*.

Изотактическим называется такой полимер, в котором каждое звено содержит один центр стереоизомерии и конфигурации этих центров одинаковы.

Синдиотактическим называется такой полимер, в котором каждое мономерное звено содержит один центр стереоизомерии, и соседние центры имеют противоположные конфигурации.

Если полимеры содержат в мономерном звене два центра стереоизомерии, регулярность возможна относительно как одного, так и второго центра. Такая стереорегулярность называется *дитактической.*

Изучение микроструктуры цепи на уровне триад и больших последовательностей необходимо для исследования степени стереоблочности. Стереоблочной называется полимерная цепь, в которой имеются протяженные стерически регулярные последовательности.

Стереорегулярные цепи, синтезированные на стереоспецифических катализаторах Циглера-Натта, обычно способны укладываться соответственно с требованиями кристаллической решетки. Получение последовательностей типа «хвост» к «голове» не требует особых условий, в то время как полимеризация с образованием изо- и синдоструктур происходит только в присутствии специальных катализаторов Циглера-Натта. При высоких давлениях отчетливо разделяются первичная и вторичная кристаллизация. Возможно, это объясняется различной зависимостью этих стадий от степени переохлаждения, так как температура плавления существенно зависит от величины приложенного давления, с увеличением которого возрастает и температура плавления.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Волькенштейн, М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей / М.В. Волькенштейн. - М.-Л., Наука, 1959. - 467 с. *3.* Бирштейн, Т.М. Конформация макромолекул / Т.М. Бирштейн, О.Б. Птицын. - М., Наука, 1964. - 391 с. *4.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. - Казань: Фэн, 2003. - 536 с.

СТРУКТУРА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ – это наличие структурированных ассоциатов полимера в растворителе. Наличие ассоциатов – (надмолекулярных структур) легко доказывается современными методами исследования – электронный микроскопией, данными рентгеноструктурного анализа и спектроскопией (ИК-, УФ- и ЯМР–спектроскопии). Средний период их жизни (период релаксации) достаточно большой, но не настолько, чтобы при изменении состава растворяющей среды или какого-либо термодинамического параметра менялись бы состав, число и взаимное расположение макромолекул, т.е. появилась бы новая фаза.

Имеющийся большой экспериментальный материал, доказывающий существование в растворах полимеров надмолекулярных образований, свидетельствует о том, что между макромолекулами в растворе могут образовываться кратковременные и постоянные связи, приводящие к возникновению ассоциатов. Кратковременные и постоянные связи между макромолекулами в растворах могут образовываться в результате взаимодействия полярных или ионизированных ионогенных групп макромолекул, несущих электрический заряд различного знака, а также в результате возникновения химических связей (например, при вулканизации каучуков в растворах).

В простейшем виде структуру концентрированного раствора полимера можно рассматривать как лабильную пространственную сетку, узлы которой обусловлены силами межмолекулярного взаимодействия и простыми взаимными «зацеплениями» длинных макромолекул и их ассоциатов. Механические и термодинамические воздействия на такую систему приводят к нарушению лабильной сетки, но она вновь восстанавливается после снятия внешнего поля.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Папков, С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров / С.П. Папков. - М.: Химия, 1971. - 362 с. *3.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. – Казань: Фэн, 2003. - 536 с.

СТРУКТУРА НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ. Под надмолекулярной структурой полимеров понимают способ упаковки макромолекул в некоторых пространственно-выделяемых элементах, их форму, размеры и характер взаимосвязи.

Надмолекулярная структура является характерной особенностью высокомолекулярных соединений, во многом определяющей их технологические и эксплуатационные свойства. Например, со степенью кристалличности, под которой понимают долю регулярно построенной фазы, связаны физико-механические, теплофизические – практически все свойства, предопределяющие методы переработки, назначение и срок эксплуатации изделий из полимера.

Многочисленность и иерархическую сложность существующих надмолекулярных образований, их уровни можно классифицировать по трем признакам:

- геометрическим;
- кинетическим;
- термодинамическим.

По кинетическим, связанным с подвижностью структурных элементов, и термодинамическим, определяющим устойчивость признакам, надмолекулярные структуры делят на стабильные и нестабильные. Термодинамически стабильные структуры носят постоянный или дискретный характер, в отличие от термодинамически нестабильных – флуктуационных.

Многообразие надмолекулярных структур по геометрическим или размерным параметрам можно расположить в следующий ряд:

- кристаллографическая ячейка – 1-10 Å;
- монокристаллы – 100-500 Å;
- полукристаллы – 1000 Å;
- поликристаллы – мкр-мм.

Простейшим элементом любой кристаллической решетки является элементарная кристаллографическая ячейка, характеризующаяся углами и периодами решетки.

Термин «монокристалл» используют для описания трехмерно регулярного макроскопического кристалла, все части которого относятся к одной и той же микроскопической трансляционной решетке.

Можно выделить две характеристики морфологии кристалла, под которой понимают их форму и структуру: габитус (внешний вид) и трахт кристалла, т.е. его форму как комбинацию простых.

Для описания габитуса кристалла используются термины типа «пластинчатый» (ламелярный), «изометрический», «призматический», «игольчатый», «фибриллярный».

Реальная форма кристаллов линейных полимеров сильно отличается от равновесной, характеризуемой минимальным значением энергии Биббса:

$$\sum_1^n \gamma_i A_i = min.$$

В кристалле принято выделять в соответствии с законом Браве-Фриделя главные грани, то есть те, которым отвечают наибольшие параметры кристаллической решетки.

Монокристалл отличается от двойникового кристалла, который имеет общими не все, а только некоторые элементы (направления), и в котором решетка претерпевает резкое изменение на одной или нескольких четко выраженных плоскостях (плоскости двойникования).

Поликристаллические образцы состоят из монокристаллов и кристаллов-двойников, которые не имеют общих элементов направления, кроме случайных.

Надмолекулярная структура полимеров существенно может быть изменена при их отжиге – дополнительной термической обработке. Закристаллизованные при обычных условиях полимеры находятся в метастабильном состоянии, дополнительный отжиг способствует переводу их в состояние с меньшей энергией Гиббса.

Литература: 1. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров, 4-е изд. / перераб. и доп.: учебн. пособие для хим. фак. ун-тов / под. ред. А.А. Аскадского / А.А. Тагер. - М.: Научный мир, 2007. - 573 с. *2.* Вундерлих, Б. Физика макромолекул; пер. с англ. / Б. Вундерлих. - М.: Мир, 1976. - 623 с. *3.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. – Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *4.* Марихин, В.А. Надмолекулярная структура полимеров / В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. - Л.: Химия, 1977. - 240 с.

СТРУКТУРА ХИМИЧЕСКАЯ МАКРОМОЛЕКУЛ – это пространственное расположение атомов относительно друг друга и по отношению к главной полимерной цепи. По химическому строению основной цепи макромолекул полимеры классифицируются на несколько видов.

Если цепь его макромолекулы состоит из атомов углерода, то полимер называется *органическим.*

Элементоорганическим называется полимер, если цепь составлена из атомов углерода и неорганических атомов, таких как кремний, магний, фосфор, алюминий и других атомамов, связанных друг с другом химической связью.

Неорганическим называется полимер, если в цепи и в боковых группах атомы углерода отсутствуют.

Органические полимеры классифицируются по типу мономера, из которого они получаются.

Если основная цепь макромолекулы полимера содержит только атомы углерода, то полимер называется *карбоцепным*. При этом в составе боковых групп могут находиться атомы водорода, кислорода, азота, серы.

Если основная цепь полимера состоит из атомов углерода и кислорода, углерода и азота, углерода и серы, то такой полимер называется *гетероцепным.*

Если функциональные группы с атомами галогенов, кислорода, азота, серы содержатся в боковых ответвлениях, а не в основной цепи, то полимер относится к карбоцепным. У гетероцепных полимеров гетероат (O, N, S) входит в основную цепь - это полиэфиры, полисульфиды, полиэтилентерефталат, поликапрамид и др.

Увеличение размеров кристаллических образований макромолекул, например, сферолитов, при неизменной общей степени кристаллличности приводит к снижению разрывных деформаций и физико-механических характеристик полимера. Увеличение степени кристаллличности приводит к росту прочностных показателей. В эластомерах прочностные показатели растут по мере увеличения частоты пространственной сетки. С увеличением частоты сшивки механические показатели полимеров приближаются ассимптотически к определенному пределу. После достижения оптимальной частоты прочность начинает снижаться, потому что ограничивается подвижность молекулярных цепей, снижается их способность к ориентации при растяжении, а это, в свою очередь, приводит к увеличению дефектности пространственной сетки в целом.

Литература: 1. Аскадский, А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев. - М.: Химия,1983. - 248 с. *2*. Гуль, В.Е. Структура и прочность полимеров, 3 изд. / перераб. и доп. / В.Е. Гуль. - М.: Химия, 1978. - 328 с.

СТРУКТУРООБРАЗОВАТЕЛИ – это искусственные зародышеобразователи, искусственные центры кристаллизации, регуляторы структурообразования. Структурообразователи – вещества, которые вводят в полимерные материалы с целью направленного регулирования их структуры.

Структурообразование в дисперсных системах - это самопроизвольное соединение частиц дисперсной фазы и их агрегатов в пространственные структуры. Наблюдается в системах с твердой дисперсной фазой и жидкой или газовой дисперсионной средой (суспензии, золи, латексы и др.).

Литература: Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977.

СТУДНИ – это системы типа полимер–растворитель, для деформирования которых характерны большие обратимые деформации при практически полном отсутствии течения. Общее между полимерными системами, включенными в группу студней, заключается в том, что они, в отличие от растворов полимеров такой же концентрации, не текучи.

Студни подразделяются на несколько типов.

Тип первый – это студни, которые образуются при набухании сшитых полимеров. При набухании сшитого полимера в растворителе устанавливается равновесное количественное соотношение между полимером и растворителем. Это равновесие зависит от интенсивности взаимодействия (активности компонентов), гибкости макромолекул и средней длины участков цепи между местами сшивки.

При очень большой частоте сшивок полимер набухает незначительно и в набухшем состоянии по свойствам мало отличается от исходного полимера. При этом студень характеризуется большими значениями модуля высокоэластичности и малыми обратными деформациями.

При малых частотах сшивок степень набухания оказывается очень высокой. В равновесном состоянии концентрация полимера в системе может составлять лишь несколько десятых долей процентов. Обратимая деформация такого набухшего полимера резко возрастает, но текучесть не проявляется, поскольку макромолекулы связаны между собой прочными химическими связями.

Тип второй студней образуется растворами полимеров при изменении температуры и состава. При охлаждении растворов полиме-

ров их вязкость возрастает монотонно. Однако иногда при достижении определенной температуры происходит скачкообразное повышение вязкости. При этом система теряет текучесть (к такому типу студней относятся растворы белковых веществ). Такой же процесс, но не при охлаждении, а при нагревании растворов наблюдается для некоторых полимеров, образующих водородные связи с растворителем (водные растворы метил- и оксиэтилцеллюлозы).

Во всех рассмотренных случаях застудневание происходит вследствие перехода системы в область ограниченной совместимости полимера с растворителем, т.е. образуется двухфазная система. При этом фаза с высокой концентрацией полимера образует матрицу (пространственный остов) системы и ответственна за ее основные свойства.

Студни первого типа могут возникать не только при набухании сшитого полимера, но и при добавлении сшивающего агента к раствору линейного полимера. Если объем растворителя превышает значение, соответствующее максимальной степени набухания образовавшегося трехмерного полимера, возникает гетерогенная система, постепенно отделяющая избыток растворителя. По некоторым свойствам такая система сходна со студнем второго типа. При кристаллизации из растворов полимеров с нарушенной стереорегулярностью не все звенья цепи могут принимать участие в образовании кристаллических областей. В результате возникает пространственная сетка, «узлами» которой служат закристаллизованные участки. Такая система сходна с первым типом студней.

Своеобразные студни получаются при охлаждении растворов кристаллизующихся гомополимеров ниже температуры кристаллизации смеси.

Первый тип студней, образованных в результате набухания сшитых полимеров, представляет собой наиболее простой случай. По мере набухания таких полимеров участки цепей между узлами сетки распрямляются до тех пор, пока не будет достигнут предел совместимости, величина которого определяется соотношением между изменением свободной энергии смешения и свободной энергии высокоэластической деформации. Растворитель, заполняющий объем системы, не является в данном случае механически иммобилизованным, его связь с полимером определяется условиями термодинамического равновесия.

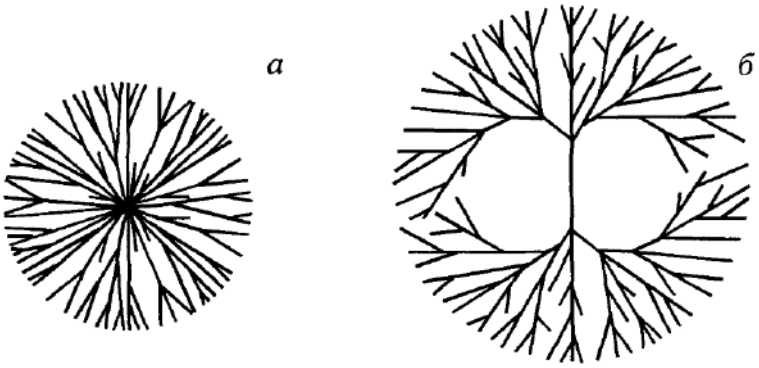
Структура студней второго типа более сложна, чем и определяется существование большого числа гипотез, выдвинутых для объяснения их строения. Согласно одной из них, различие между студнем этого типа и студнем из сшитых полимеров заключается в характере связей, образующих узлы решетки: химических – для сшитых полимеров и межмолекулярных (обусловленных дисперсионным и дипольным взаимодействием, а также водородных) – для студней второго типа.

Свойства студней – обратимость деформации и ее природа. Студни первого типа обладают обратимой деформацией энтропийного характера. Деформация студней второго типа носит преимущественно энергетический характер, поскольку при наложении внешнего силового поля происходит упругий изгиб элементов каркаса студней. Приближенно прочность студней первого типа можно оценить по прочности исходного полимера с учетом степени «разбавления» последнего растворителем. Сложнее оценить прочность студней второго типа, поскольку каркас в них представляет собой своеобразный пластифицированный полимер, прочность которого значительно ниже прочности чистого полимера.

Литература: 1. Каргин, В.А. Краткие очерки по физикохимии полимеров, 2 изд. / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский. - М., 1967. - 231 с. *2*. Папков, С. П. Студнеобразное состояние полимеров / С.П. Папков. - М.: Химия,1974. - 255 с. *3*. Папков, С. П. Физикохимические основы переработки растворов полимеров / С.П. Папков. - М.: Химия,1971. - 362 с. *4*. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров, 4-е изд./ перераб. и доп.: учебн. пособие для хим. фак. ун-тов / под. ред. А.А. Аскадского /А.А. Тагер. - М.: Научный мир, 2007. - 573 с. *5*. Гели и студни в нефтепромысловом деле / Казань: КГТУ, 2008. - 55 с. *6*. Процессы студнеобразования в полимерных системах / Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1976. – 109 с. *7*. Кузнецов, В.Г. К расчету процесса студенения желатина на барабанном желатинизаторе / В.Г. Кузнецов, А.В. Костромин, В.П. Костромин. - Казань: КГТУ, 2008.- 7 с.

СФЕРОЛИТЫ представляют собой округленные кристаллические тела. Сферолиты зарождаются на определенном центре, после чего наблюдается его радиальный рост. Наиболее подходящие структуры для заполнения сферолита – это фибриллярные или игольчатые образования. Однако такими структурами могут быть также ленты, ламели и более сложные кристаллические образования (рисунок). Необходимые для однородного заполнения пространства разветвления должны развиваться под малыми углами и являться некристалличе-

скими разветвлениями, по крайней мере, на некотором расстоянии от точки разветвления.



Схематическое двумерное изображение
двух основных типов сферолитов

Рост сферолита может осуществляться двумя путями:

- из сложного гетерогенного кристаллического образования путем радиального распространения во всех направлениях кристаллических субструктур;

- из маленького исходного кристалла.

Особенно легко сферолиты образуются из расплавов с относительно высокой вязкостью, т.е. при условиях, когда скорость диффузии мала и соответственно мало отношение константы диффузии к скорости роста. При таких условиях превалирующими оказываются скелетизация и образование разветвлений, приводящие к фибриллярному росту. Три наиболее важные особенности сферолитизации:

- постоянная радиальная скорость роста сферолитов в изотермических условиях;

- появление более грубодисперсной структуры сферолитов при повышении температуры кристаллизации;

- значительное варьирование морфологии кристаллических субструктур при переходе от одной системы к другой.

При определенных обстоятельствах может происходить особое разветвление растущей грани с образованием сферолитов недендритного типа.

Сферолиты обладают своеобразными оптическими свойствами, которые у всякого кристалла характеризуются определенной для данной кристаллической структуры индикатрисой. Индикатриса представляет собой эллипсоид, радиусы которого соответствуют величине показателя преломления света с электрическим вектором, колеблю-

щимся параллельно радиусу. Для оптически изотропной среды индикатрисой является сфера; для одноосных кристаллов – эллипсоид вращения, в котором осью вращения служит оптическая ось; для двухосных кристаллов – трехосный эллипсоид, каждая оптическая ось которого проходит через центр и нормальна одному из двух круговых сечений.

Сферолиты образуются как вытянутыми, так и сложенными цепями. В первом случае ламели перекошены относительно друг друга сферолитным образом, разветвляясь из исходной единичной ламели.

Литература: 1. Вундерлих, Б. Физика макромолекул; пер. с англ. / Б. Вундерлих. - М.: Мир, 1976. - 623 с. *2.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. – Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *3.* Марихин, В.А. Надмолекулярная структура полимеров / В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. - Л.: Химия, 1977. - 240 с.

ТЕМПЕРАТУРА КАПЛЕПАДЕНИЯ – это условный показатель, косвенно характеризующий молекулярную массу полимера. Температуру каплепадения определяют по ГОСТ 6792-53. Температуру каплепадения можно использовать как один из методов контроля за процессом синтеза смол, а также для сравнения отдельных партий смол между собой.

Литература: Лосев, И. Практикум по химии высокомолекулярных соединений / И. Лосев, О. Федотов.- М.: Госхимиздат, 1962. - 228 с.

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ. Важным количественным параметром процесса плавления (см. *Плавление*) является равновесная температура плавления $T^0_{пл}$, при которой полностью исчезают следы кристалличности:

$$T^0_{пл} = \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta S_{пл}} \equiv E U_0.$$

Температура плавления зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия и внутренней подвижности молекул, т.е. способности их к конформационным превращениям. Об энергии межмолекулярного взаимодействия можно судить по значениям энергии когезии (E) атомных группировок, о гибкости цепи – по величинам потенциальных барьеров вращения (U_0). Для каждого полимера температура плавления определяется соотношением этих величин. Низкие значения температуры плавления обычно связаны с повышенной гибкостью цепей и возможностью образования большого числа конформаций в расплаве. В тех случаях, когда энтропия плавления мала, наблюдаются

высокие температуры плавления. Определение $T^0_{пл}$ экстраполяцией температур плавления низкомолекулярных соединений возможно, если низкомолекулярные гомологи кристаллизуются с образованием кристаллов, подобных по структуре равновесному кристаллу полимера. Другой способ определения равновесной температуры плавления полимера заключается в экстраполяции экспериментально определенных температур плавления мелких кристаллов четко определенных размеров к температуре плавления бесконечно большого кристалла, используя уравнение Томсона-Гиббса:

$$T_{пл} = T^0_{пл}\left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_{пл}\, l d_k}\right) = T^0_{пл}\left(1 - \frac{2\gamma}{l\Delta h'_{пл}}\right),$$

где σ – поверхностное натяжение; d_k – плотность кристалла; γ – удельная поверхностная энергия верхней и нижней граней; l – толщина ламели; $\Delta h'_{пл}$ – теплота плавления внутренней части кристалла в расчете на 1 см^3.

Кроме приведенного способа определения равновесной температуры плавления существуют несколько других способов**.** Необратимое плавление – это плавление в условиях, отличных от условий термодинамического равновесия.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Тагер, А.А. Физикохимия полимеров, 4-е изд. / перераб. и доп.: учебн. пособие для хим. фак. ун-тов, под. /ред. А.А. Аскадского / А.А. Тагер. - М.: Научный мир, 2007. - 573 с. *3.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. – Казань: Фэн, 2003. - 536 с.

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ. У полимеров различают две температуры плавления – равновесную ($T^{o}_{пл}$) и экспериментальную ($T_{пл}$), которую обычно называют просто температурой плавления. Равновесная температура плавления соответствует точке фазового равновесия между монокристаллами полимера, размеры которых достаточны велики, чтобы поверхностная свободная энергия была пренебрежимо мала по сравнению с объемной, и расплавом при нормальном давлении. Существенное влияние на $T^{o}_{пл}$ оказывает жесткость макромолекул. Низкие значения $T^{o}_{пл}$ обычно характерны для полимеров с гибкими макромолекулами, которые в расплавах сильно свернуты. Плавление таких полимеров связано со значительным увеличением конформационной энтропии. Полимеры с жесткими цепями

имеют сравнительно высокие значения $T^{o}_{пл}$ при сопоставимых с другими полимерами теплотах плавления. Макромолекулы этих полимеров в расплавах находятся в развернутых конформациях, что приводит к меньшему возрастанию конформационной энтропии.

Кристаллизация полимеров, в отличие от низкомолекулярных веществ, проходит обычно не полностью, и при этом образуются метастабильные кристаллиты. При нагревании они плавятся в некотором интервале ($\Delta T_{пл}$, иногда доходит до десятков градусов). На практике верхнюю границу этого интервала и принимают за экспериментальную температуру плавления. $T_{пл}$ обычно ниже $T^{o}_{пл}$ примерно на 5-20^{o}C. Наблюдаемые значения $T_{пл}$ и $T^{o}_{пл}$ зависят от химической природы макромолекул, молекулярно-массового распределения, условий кристаллизации и способа определения. В интервале плавления происходят процессы так называемого «частичного» плавления, связанные с постепенным расплавлением наиболее дефектных граней кристаллитов и постадийным плавлением кристаллитов разных размеров и различной степени дефектности.

На определенной стадии плавления, когда температура достаточно высока и степень кристалличности заметно уменьшилась, образовавшийся расплав может начать рекристаллизоваться. Частичное плавление полимера, за которым следует рекристаллизация, часто называют отжигом. Возможностью рекристаллизации при нагреве обусловливается зависимостью $T_{пл}$ от условий плавления, прежде всего от скорости нагрева. В зависимости от изменения последней величины может происходить как возрастание, так и уменьшение $T_{пл}$. Экспериментальные значения $T_{пл}$ хорошо воспроизводятся и наиболее приближаются к $T^{o}_{пл}$ когда кристаллизация проводится вблизи температуры плавления, а измерения осуществляются при очень медленном нагреве.

Наиболее распространенными способами определения $T_{пл}$ являются тепловые методы – дилатометрия, калориметрия, дифференциальный термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия. Кроме того существуют прямые оптические и спектроскопические, механические и другие методы определения температуры плавления.

Литература: 1. Манделькерн, Л. Кристаллизация полимеров / Л. Манделькерн. - М.-Л.: Химия, 1966. - 336 с. *2.* Уббелоде, А. Плавление и кристаллическая структура; пер. с англ. / А.Уббелоде. - М.: Мир,1969. - 420 с. *3.* Шарплез, А. Кристаллизация полимеров; пер. с англ. / А.Шарплез. - М.: Мир,1968. -

200 с. *4.* Van Krevelen, D. W., Properties of polymers, Amst.-L. - N. Y. 1972. 5. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. -604 с.

ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ – это температура, при которой полимер при охлаждении переходит из высокоэластического или вязкотекучего в стеклообразное состояние. Поскольку этот переход осуществляется в интервале температур, достигающем нескольких десятков градусов, температура стеклования характеризует его условно и зависит от скорости охлаждения и способа ее определения.

Температура стеклования (T_c) – важная эксплуатационная характеристика полимерного материала, т.к. она соответствует верхней температурной границе теплостойкости пластмасс и нижней границе морозостойкости каучуков и резин.

Температура стеклования зависит от состава и строения полимера. Наиболее низкие значения температуры стеклования характерны для неполярных полимеров с гибкими макромолекулами. Определение точных значений температуры стеклования для высококристаллических полимеров затруднено из-за невозможности разделения аморфных и кристаллических фаз полимера.

У системы полимерных молекул, обладающих внутренней жесткостью, должна существовать критическая температура T_2, при которой полярная конформационная энтропия переохлажденного жидкого полимера достигает минимального значения, а переход при T_2 является равновесным термодинамическим переходом второго рода. Стеклование имеет некоторые признаки, общие с признаками фазовых переходов второго рода. При стекловании наблюдается в ряде случаев резкое перераспределение *гош-* и *транс*-поворотных изомеров.

Теория стеклования рассматривает полимер в высокоэластическом состоянии как насыщенный, а в стеклообразном состоянии – как пересыщенный «дырками» раствор. Такой подход объясняет зависимость T_c от степени полимеризации, количества пластификатора, концентрации поперечных связей между макромолекулами и состава (для сополимеров).

Наличие у некоторых полимеров нескольких интервалов стеклования может быть связано с существованием отличающихся по энергии межмолекулярных связей структур различного типа. Например, разрушением межмолекулярных связей *изо-изо, изо–синдио* и

синдио–синдио предположительно объясняет существование трех температурных интервалов стеклования в смесях изотактических и синдиотактических полиметилметакрилата.

Влияние межмолекулярного взаимодействия на T_c наиболее четко прослеживается на примере полярных полимеров. С увеличением полярности основной цепи T_c, как правило, повышается.

Однородные по фазе твердые и жидкие сополимеры и смеси полимеров характеризуются одинаковыми значениями T_c во всех точках своего объема. Однако часто сополимеры и полимерные смеси содержат микроучастки, отличающиеся друг от друга по составу. Если размеры этих участков не превышают нескольких десятков ангстрем, то, по-видимому, это приводит к дисперсии T_c. Наличие в веществе более крупных микроучастков сопровождается расширением температурного интервала стеклования и даже разделения его на две или несколько интервалов.

Стеклование аморфно-кристаллических полимеров – переход участков с неупорядоченным расположением молекул (аморфных) из высокоэластичного в стеклованное состояние. Если средний размер аморфных участков достаточно велик (например, превышает 10^3 ангстрем), то полимер можно рассматривать как двухфазную систему, и его стеклование не должно принципиально отличаться от стеклования аморфного полимера.

На T_c аморфно-кристаллических полимеров главным образом влияют особенности их структуры. Если кристаллизация сопровождается с ориентацией макромолекул в аморфных участках, T_c повышается. Разрыхление структуры вследствие образования микротрещин или пор приводит к понижению T_c. При кристаллизации и хранении аморфные участки обогащаются разветвленными макромолекулами и низкомолекулярными фракциями вследствие их постепенного вытеснения из кристаллитов, что может как повышать, так и понижать T_c. Наличие в аморфных участках проходных цепей, количество которых зависит от условий кристаллизации, затрудняет молекулярную релаксацию и приводит к увеличению T_c. Кристалличность сополимеров приводит в ряде случаев - сложной зависимости их T_c от состава.

В области малых значений молекулярной массы (М) полимера, когда он при нагревании переходит из стеклообразного состояния непосредственно в вязкотекучее, температура стеклования повышается с ростом М. Как только М достигает значения М статистического сег-

мента макромолекулы, температура стеклования практически не зависит от М.

Введение пластификатора снижает температуру стеклования полимера согласно правилам мольных либо объемных долей, хотя в ряде случаев эти правила не выполняются.

Введение наполнителя обычно приводит к повышению температуры стеклования, однако при малых его концентрациях температура стеклования может снижаться.

Температура стеклования существенно зависит от частоты и интенсивности воздействия на полимер. Поэтому различные методы определения температуры стеклования могут давать несовпадающие значения. Температура стеклования, определенная статическими методами, всегда ниже температуры стеклования, определенной динамическими методами. К статическим методам относят термомеханический метод, статические релаксационные методы (измерение ползучести и релаксации напряжения), дилатометрию, калориметрию, радиотермолюминесценцию и др. К динамическим методам – Александрова-Лазуркина частотно-температурный метод, диэлектрический метод, ЯМР, ЭПР и др.

Литература: 1. Каргин, В.А. Краткие очерки по физикохимии полимеров / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский, 2 изд. - М., 1967. - 231 с. *2*. Аскадский, А.А. Деформация полимеров / А.А. Аскадский. - М.: Химия, 1981. - 320 с. *3*. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – это количество теплоты, сообщаемое полимеру для повышения его температуры на 1°С. Различают удельную, или массовую теплоемкость в кДж/(кг·К); мольную теплоемкость – в кДж/кмоль·К).

Большинство экспериментальных данных по удельной теплоемкости полимеров относится к интервалу температур, нижняя граница которого соответствует температуре жидкого водорода (~20 К), а верхняя — температуре плавления. Этот интервал температур оказывается достаточным, чтобы по измеренным значениям удельной теплоемкости рассчитать основные термодинамические параметры полимеров (энтальпию, энтропию), имеющие важное техническое значение. Между тем, чтобы выяснить механизм теплоемкости полимеров, наиболее важны измерения, проведенные при более низких температурах. Измерение теплоемкости полимеров в интервале температур от

1 до 20 К представляет наибольший интерес для сопоставления экспериментальных данных с теоретическими расчетами, а также для выяснения тех особенностей полимеров, которые отличают их от низкомолекулярных твердых тел. Попытки экстраполировать значение удельной теплоемкости полимеров, измеренных при 20 К, на область более низких температур, как правило, не приводит к содержательному результату.

Измерение теплоемкости полимеров в широком диапазоне температур дает информацию о характере тепловой подвижности повторяющихся элементов цепи макромолекулы и его изменение при фазовых (плавление, кристаллизация, полиморфное превращение кристалла) или физических (стеклование) переходах. В области низких температур, в которой производится большинство прецизионных измерений, экспериментальное значение теплоемкости полимеров, находящийся в твердом состоянии, подобно теплоемкости других твердых тел, является монотонно возрастающей функцией температуры. При этом достигая относительного насыщения при некоторой характеристической, так называемой дебаевской температуре, соответствующей возбуждению всех внутримолекулярных (скелетных) колебательных степеней свободы полимерной цепочки. Абсолютные теплоемкости полимеров в этой области температур (вблизи 300 К) сравнительно мало изменяются в гомологическом ряду.

В области фазовых переходов (плавление, кристаллизация) также наблюдается резкое изменение теплоемкости полимеров. Эти процессы обычно изучаются методами адиабатной калориметрии (точность которой в результате применения электронных схем является достаточно высокой) в широком интервале температур. На температурных зависимостях теплоемкостей полимеров проявляются характерные пики, которые с увеличением скорости нагревания сдвигаются в сторону повышенных температур (при этом высота их увеличивается). Такой характер изменения теплофизических свойств при переходе поливинилацетата (ПВА) из твердого состояния в жидкое обусловлен релаксационной природой процесса размягчения и связан с тепловой предысторией образцов. Так как температура стеклования ПВА равна 35 °С, выдержка его при комнатной температуре равносильна хорошему отжигу.

Важнейшими экспериментальными методиками, применяющимися для измерения теплоемкости полимеров, являются адиабатическая и динамическая калориметрия.

Литература: 1. Бартенев, Г.М. Физика и механика полимеров / Г.М. Бартенев, Ю.В. Зеленов. - М.: Высш. шк, 1983. - 391 с. *2.* Аскадский, А.А. Компьютерное материаловедение полимеров в 2-х томах. Т.1 Атомно-молекулярный уровень / А.А. Аскадский, 1999. - 544 с. *3.* Бартенев, Г.М. Физика полимеров / Г.М. Бартенев, 1990. - 433 с. *4.* Перепечко, И.И. Введение в физику полимеров / И.И. Перепечко, 1978. – 312 с. *5.* Липатов, Ю.С. Теплофизические и реологические характеристики полимеров / Ю.С. Липатов. - Киев: Наукова думка, 1977. - 244 с. *6.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с. *7.* Вундерлих, Б.. Теплоемкость линейных полимеров / Б. Вундерлих, Г. Баур. - М.: Мир,1972. - 238 с.

ТЕПЛОТА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. Процессы полимеризации, как известно, сопровождаются экзотермическими тепловыми эффектами и термодинамически возможны до тех пор, пока энергия Гиббса будет уменьшаться. Отсюда условие возможности полимеризации мономера может быть записано так: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$.

Для любой полимеризационной системы $\Delta G = G_{полимера} - G_{мономера} = (H_{полимера} - H_{мономера}) - T(S_{полимера} - S_{мономера}) = \Delta H - T\Delta S$. Энтропийный член $T\Delta S$ абсолютного большинства реакций полимеризации лежит в пределах $T\Delta S = 300 \cdot (105 \div 125) = 31{,}5 \div 37{,}5$ кДж / моль и менее нуля. Следовательно, энтальпийный член ΔH должен быть менее нуля и $|\Delta H| > |T\Delta S|$, т.е. должно выполняться неравенство $|\Delta H| > 31{,}5$ кДж/моль. Теоретический тепловой эффект определяет разность между образовавшимися и исчезнувшимися связями. Иначе говоря, процесс полимеризации виниловых соединений сопровождается разрывом двойной углерод-углеродной связи в мономере и образованием двух ординарных связей С-С в полимере. Поэтому тепловые эффекты реакций рассчитывают по разности энергий разрыва этих связей. Реальные тепловые эффекты лежат в пределах Q_p = 56,5 - 125,6 кДж / моль. Причины понижения теплового эффекта ($Qp = -\Delta H$) объясняются тремя факторами: 1) потерей энергии на сопряжение при переходе от мономера к полимеру; 2) потерей энергии, связанной с напряжениями, возникающими при образовании полимерной цепи; 3) наличием водородных связей и диполь-дипольных взаимодействий в полимере и мономере, а также сольватацией. Реально энергия разрыва углерод-углеродной связи неодинакова для различных соединений и зависит от природы и расположения заместителей (стерический эффект), а также от соседних (сопряжённых) связей. Например, стерический эффект отталкивания CH_3 боковых метильных групп в изобутилене ($CH_2 = C$)

приводит к уменьшению CH_3 теплоты полимеризации на 22,2 кДж/моль по сравнению с этиленом (CH_2=CH_2). Таким образом, наличие у атомов углерода, образующих двойную связь, каких-либо заместителей, приводит к её поляризации и ослаблению, причём поляризации двойной связи способствует несимметричное расположение одинаковых заместителей. Стерическое напряжение в полимере приводит к уменьшению ΔHp в результате растяжения связей, деформации углов между связями, взаимодействия валентно не связанных атомов. Стерические затруднения, вызванные боковыми группами, понижают вращательную энтропию полимера. Чем объёмнее заместители, тем меньше стерические затруднения в полимере. Поэтому в ряде акрилатов и метакрилатов замена метильных заместителей на этильные и бутильные приводит к систематическому увеличению теплоты полимеризации. Увеличение стерических затруднений в таких гомологических структурах вызывает нарушение регулярности чередования звеньев, т.е. приводит к пропорциональному возрастанию доли структур «голова к голове» или «хвост к хвосту». Значительный стерический эффект наблюдается у дизамещённых мономеров: превышение их реальных теплот полимеризации над теоретически рассчитанными достигает 40 кДж/моль. В некоторых случаях стерический эффект так велик, что полимерная цепь не может образоваться. Структура соединений с такими связями обеспечивает значительное перекрывание соседних p-орбиталей атомов и образование многоцентровых делокализованных π-молекулярных орбиталей.

Литература: Химические процессы в производстве полимеров: учебное пособие / В.А. Никифоров [и др.]. - Тверь, ТГТУ, 2005. - 104 с.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ – это химическая термодинамика, объектом изучения которой служат полимеры и полимеризационные процессы. Химическая термодинамика – учение о химическом равновесии, изучающее химические реакции и физико-химические процессы с помощью термодинамических методов, а также зависимости термодинамических свойств веществ от их состава, агрегатного состояния и внешних параметров (температуры, давления и др.).

Основные задачи учения: 1) предсказание направления химической реакции; 2) предсказание выхода и равновесного состава реакционной смеси в зависимости от исходного состава, температуры и давления.

Химическая термодинамика базируется на трёх началах (законах).

Начало первое термодинамики описывает закон сохранения энергии для процессов, сопровождающихся тепловыми явлениями: термодинамическая система характеризуется функцией состояния – внутренней энергией U, причём

$$\Delta U = Q - W,$$
$$\Delta U \neq f(l),$$

где Q – полученная системой теплота, W – произведённая работа: l – путь (условия) реакции. Закон может быть сформулирован так: для изолированной системы разность между полученной системой теплотой и произведённой ею работой не зависит от условий проведения процесса, а определяется только конечным и начальным состояниями системы.

Начало второе термодинамики, описываемое уравнением

$$dS = \delta Q / T,$$

(δQ – переданное системе количество тепла; T – абсолютная температура; S – энтропия), формулируется так: состоянию термодинамического равновесия соответствует максимум энтропии.

Начало третье начало термодинамики – постулат о предельных значениях энтропии: энтропия любого равновесного процесса при абсолютном нуле температуры равна нулю. Термодинамические процессы в технологии полимеров, наряду с кинетикой процесса, играют доминирующую роль. Поэтому математическая модель, не содержащая термодинамических характеристик, является неполной.

Функции термодинамические, параметры и системы

Термодинамической функцией называется любая физическая величина, значение которой определяется термодинамическим состоянием независимо от того, как оно достигнуто.

Термодинамика полимеризационных процессов описывается шестью термодинамическими функциями, из которых пять являются основными: H – энтальпия; S – энтропия; G – энергия Гиббса (свободная энергия, изобарно-изотермический потенциал); U – внутренняя энергия; F – энергия Гельмгольца (свободная энергия, изохорно-изотермический потенциал), а одна (константа равновесия K) – специ-

фическая функция. Термодинамические функции, с помощью которых можно в явном виде выразить все термодинамические свойства системы, называются характеристическими. Различают 5 наиболее важных характеристических функций, выраженных через набор естественных переменных: U(S, V, ni) – внутренняя энергия; H(S, P, ni) – энтальпия; S(U, V, ni) или S(H, P, ni) – энтропия; G(P, T, ni) – энергия Гиббса; F(V, T, ni) – энергия Гельмгольца (набор естественных переменных: P – давление; V – объём; T – термодинамическая температура; ni – число молей каждого i-го компонента).

Параметры состояния – это термодинамические переменные, представляющие собой любые измеримые макроскопические характеристики состояния термодинамической системы (объём, давление, плотность, теплоёмкость, внутренняя энергия, энтропия и др.). Между параметрами состояния равновесной системы существуют функциональные связи. Поэтому не все параметры независимы. Связь между параметрами даётся уравнением состояния. Различают интенсивные и экстенсивные параметры состояния. Интенсивные параметры состояния системы (абсолютная температура T, давление P, химический потенциал μi и др.) не зависят от массы системы и при равновесии в пределах данной фазы имеют постоянные значения или изменяются непрерывно от точки к точке, а при переходе через границу изменяются скачками. Экстенсивные параметры состояния (объём V, внутренняя энергия U, энтропия S и др.) в гомогенных системах при постоянстве интенсивных параметров пропорциональны массе вещества. После отнесения к единице массы или одному молю экстенсивные параметры приобретают свойства интенсивных параметров и называются соответственно удельными или мольными.

Термодинамическая система – это любой макроскопический материальный объект, отделённый от внешней среды реальными или воображаемыми границами и являющийся предметом термодинамического рассмотрения (образец вещества, тепловая машина, электромагнитное поле в полости). Термодинамическая система определяется совокупностью независимых параметров состояния и может быть как гомогенной, так и гетерогенной в зависимости от постоянства, плавного или скачкообразного изменения интенсивного параметра состояния. Гомогенной система называется в том случае, если каждый интенсивный параметр состояния имеет одинаковое значение во всех частях системы или изменяется непрерывно от точки к точке. Гетерофазной термодинамическую систему называют в том случае, если не-

которые из интенсивных параметров состояния в пределах термодинамической системы изменяются скачком. Внутренняя энергия (U) – функция состояния термодинамической системы; включает в себя все виды энергии (кинетическую энергию движения молекул, энергию межмолекулярных взаимодействий, внутримолекулярную, энергию электромагнитного излучения и др.), кроме кинетической энергии движения системы как целого и той части потенциальной энергии во внешних силовых полях, которая не изменяет термодинамическое состояние системы.

Литература: 1. Никифоров, В.А. Химические процессы в производстве полимеров: учебное пособие / В.А. Никифоров [и др.]. - Тверь, ТГТУ, 2005. - 104 с.

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ ПОЛИМЕРОВ – это метод исследования физических и химических превращений, сопровождающихся изменением массы полимера. Суть этого метода термогравиметрии заключается в регистрации изменений массы полимера при его превращениях.

Существуют два способа исследования термогравиметрии полимеров: *изотермический способ* – при постоянной температуре - и *динамический* – при изменении температуры во времени (при постоянной скорости нагрева). *Динамическая термогравиметрия* используется для сравнительной оценки стойкости полимеров к термической и термоокислительной деструкции и выявления влияния на нее различных факторов. Как правило, сопоставляют значения температур начала разложения, 5 %, 10 % или какой либо другой потери массы. Значения температур разложения зависят от скорости нагрева, формы образца (при больших образцах). Поэтому такие исследования проводят при строго постоянных условиях опыта. Термогравиметрию используют для исследований кинетики физических и химических превращений. Достоинство динамической термогравиметрии – возможность разделения ряда последовательных превращений и точный анализ начального этапа превращений. Для подробного изучения механизмов деструкции полезно совмещение термогравиметрии и дифференциального термического анализа.

Литература: 1. Valett P. Thermogravimetrie, P, 1972. *2.* Папков, С.В. Высокомолекулярное соединение, А10, 1204 / С.В. Папков, Г.Л. Слонимский, 1968. *3.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. - 604 с.

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИМЕРОВ – это люминесценция полимера, возникающая при его нагревании. Для появления термолюминесценции вещество необходимо предварительно стимулировать: ионизирующим излучением – γ–лучами, быстрыми электронами, протонами (радиотермолюминесценция), ультрафиолетовым светом (фототермолюминесценция), механическим воздействием (механотермолюминесценция) и др. Возможна также нестимулированная термолюминесценция, которая связана с образованием электронно-возбужденных состояний молекул в химических реакциях (термохемилюминесценция). Лучше всего исследована радиотермолюминесценция, стимулированная γ–лучами или быстрыми электронами при температуре жидкого азота (77 К). При воздействии γ–лучей происходит ионизация макромолекул с образованием вторичных электронов. Стабилизация электронов обусловлена захватом их в «ловушках», которыми можгут быть межмолекулярные полости, представляющие собой ямы в потенциальном поле межмолекулярного взаимодействия, отдельные функциональные группы и макрорадикалы, обладающие положительным сродством к электрону. При нагреве по мере повышения молекулярной подвижности происходит высвобождение электронов из «ловушек» и их рекомбинация с ионами. При этом образуются электронно-возбужденные молекулы, переход которых в основное состояние сопровождается интенсивным свечением, наблюдаемым в области температур 100-300 К. Свечение, связанное с другими процессами – рекомбинацией радикалов, окислением молекулярных радикалов, молекулярных продуктов радиолиза и другими, на несколько порядков слабее. Один из наиболее интенсивных максимумов радиотермолюминесценции, так называемый β-максимум, связан с сегментальной подвижностью макромолекул и расположен при температуре, совпадающий с точностью до нескольких градусов с температурой стеклования. Вид кривой радиотермолюминесценции чувствителен к структуре полимера (молекулярной ориентации, степени кристалличности, степени сшивания и др.) и предыстории образца; это позволяет широко применять метод радиотермолюминесценции при исследовании вулканизации, пластификации, ориентации и других процессов, а также для идентификации полимеров.

Литература: 1. Никольский, В.Г. Исследование энергии активации радиотермолюминосценции органических веществ / В.Г. Никольский, Г.И. Бурков. - Химия высоких энергий, 1971. - 5 №5. – 416 с. *2.* Вонсяцкий, В.А. Радиотермолюминесценция полимеров, в сб.: Новые методы исследования полимеров /

В.А.Вонсяцкий, Г.Я.Боярский. – К.: Химия, 1975. *3.* Кулешов, И.В. Радиотермолюминесценция полимеров / И.В. Кулешов, В.Г. Никольский. - М.: Химия,1991. - 128 с.

ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ – это полимерные материалы, которые в условиях эксплуатации способны, подобно эластомерам, к большим обратимым деформациям, а при повышенных температурах, в частности, при переработке в изделия, текут подобно термопластам. Термоэластопласты представляют собой блок-сополимеры типов АВА и $(АВ)_n$, где А – жесткие блоки термопластов (например, полистирольные, полиэтиленовые, полипропиленовые, полиакрилатные); В – гибкие эластомерные блоки (например, полибутадиеновые, полиизопреновые, сополимерные – бутадиен-стирольные, изопрен-стирольные, этилен-пропиленовые).

Гомополимеры, образующие термоэластопласты, термодинамически несовместимы. Поэтому термоэластопласты являются своего рода двухфазными системами; это подтверждается наличием двух четких максимумов на температурной зависимости динамических механических потерь.

Повышение температуры выше температуры стеклования полистирола сопровождается появлением у полистирольных блоков сегментальной подвижности, размягчением доменов и ослаблением их функций соединительных «узлов». В результате термоэластопласты становятся типичным термопластом.

По сравнению с непрозрачными смесями двух гомополимеров соответствующие термоэластопласты аналогичного состава прозрачны из-за малого размера доменов (200-400 Å), однако коэффициенты преломления матрицы и домена различны.

Варьированием соотношения компонентов изменяют свойства термоэластопластов достаточно плавно и в широких пределах.

Кроме соотношения компонентов, большое влияние на свойства термоэластопластов оказывает молекулярная масса блоков, в первую очередь - эластомерного.

Термоэластопласты совмещаются с другими полимерами и олигомерами, в них можно вводить, как и в обычные каучуки, различные минеральные наполнители и пластификаторы, например, масла.

Термоэластопласты можно перерабатывать как методами, обычными для термопластов (например, литьем под давлением, экструзией), так и методами, характерными для эластомеров – вальцева-

нием, каландрованием. Перспективно применение термоэластопластов в качестве модификаторов термопластов и каучуков.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Синтетический каучук / под ред. И. В. Гармонова, 2 изд. Л.: Химия, 1983. - 300 с.

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ – это последовательность организационных и технологических мероприятий по превращению полимерных отходов в полезные изделия. Выбор способа предварительной обработки в первую очередь зависит от степени загрязненности отходов и источника их образования. Так, однородные отходы производства обычно перерабатывают прямо на месте их образования, поскольку в данном случае требуется незначительная предварительная обработка – всего лишь измельчение и грануляция.

Однако отходы в виде изделий, вышедших из употребления, требуют куда более основательной подготовки. Итак, предварительная обработка полимерных отходов обычно включает в себя следующие этапы:

- грубая сортировка и идентификация для отходов смешанного типа;
- измельчение отходов;
- разделение смешанных отходов;
- мойка отходов;
- сушка;
- грануляция.

Сортировка предварительная предусматривает собой грубое разделение полимерных отходов по различным признакам: виду пластмассы, цвету, форме и габаритам. Предварительная сортировка производится, как правило, вручную на ленточных конвейерах или столах. Также технология переработки полимеров подразумевает, что при сортировке из отходов удаляются различные посторонние включения.

Вышедшие из употребления и попавшие на завод по переработке мусора полимерные ПО отходы, в которых содержание посторонних примесей не превышает 5 %, поступают на сортировочный узел, где из них удаляют случайные инородные включения. Отходы, прошедшие сортировку, измельчаются в ножевых дробилках до получения рыхлой массы, размер частиц которой составляет 2…9 мм.

Измельчение – один из важнейших этапов подготовки отходов к переработке, поскольку степень измельчения определяет сыпучесть, размеры частиц и объемную плотность получаемого продукта. А регулирование степени измельчения позволяет повысить качество материала благодаря усреднению его технологических характеристик. Таким образом, упрощается и переработка полимеров.

Весьма перспективным методом измельчения отходов полимеров является криогенный, благодаря которому можно получать порошки из полимерных отходов со степенью дисперсности от 0,5 до 2 мм. Использование данной технологии имеет ряд преимуществ перед традиционным механическим измельчением, поскольку благодаря нему можно добиться снижения продолжительности смешения и лучшего распределение компонентов в смеси.

Разделение смешанных отходов пластмасс по видам проводят следующими способами:

- флотационный;
- разделение в тяжелых средах;
- аэросепарация;
- электросепарация;
- химические методы;
- методы глубокого охлаждения.

Наиболее распространенный из них сегодня метод флотации, при котором разделение пластмасс производится с помощью добавления в воду различных поверхностно-активных веществ, благодаря которым избирательно изменяются гидрофильные свойства полимеров.

В некоторых случаях довольно эффективным способом разделения полимеров является их растворение и в общем растворителе. Обрабатывая полученный раствор паром, выделяют ПВХ, смесь полиолефинов и ПС, причем чистота продуктов выходит не менее, чем 96 %.

Именно две этих методики являются экономически более целесообразными из всех перечисленных нами выше.

Далее измельченные отходы полимеров подают в моечную машину на отмывку. Отмывку производят в несколько приемов с использованием специальных моющих смесей. Отжатую в центрифуге полимерную массу с влажностью от 10 до 15 %, подают для окончательного обезвоживания в сушильную установку, где она высушивается до содержания влаги в 0,2 %.

После этого масса попадает в гранулятор, где происходит уплотнение материала, благодаря чему облегчается его дальнейшая переработка и усредняются характеристики вторичного сырья. Конечным результатом гранулировки является получение материала, который может переработать стандартное оборудование для переработки полимеров.

Следующее оборудование для вторичной переработки полимеров сегодня используется:

- линии мойки полимерных отходов;
- дробилки полимеров;
- экструдеры для рециклинга;
- ленточные транспортеры;
- шредеры;
- агломераторы;
- линии гранулирования, грануляторы.;
- ситозаменители;
- смесители и дозаторы.

Литература: Научно практический журнал «Твердые бытовые отходы».

ТЕЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЕ – это развитие необратимых деформаций в полимерах, обусловленное разрывами и перегруппировками химических связей при действии механических напряжений. В более широком понятии к течению химическому относят развитие деформации в напряженном полимере или релаксацию напряжения в деформационном материале, инициированные разрывами химических связей. Разрывы могут быть вызваны как механическими силами, так и термическими или термоокислительными реакциями, различными химическими агентами, ионизирующим излучением, фотохимическими превращениями, а также совместным действием нескольких факторов. Химическое течение происходит при механической переработке реактопластов, пластикации каучуков, а также в процессах утомления и старения материалов, эксплуатируемых в условиях совместного воздействия механических напряжений, тепла, химически активной среды или излучения.

Течение химическое сопровождается значительным положительным тепловым эффектом, поскольку разрыв одной связи приводит к превращению в теплоту и рассеиванию всей упругой энергии, запасенной многими связями в напряженном участке цепи макромолекул. Для количественного описания течения химического необходимо

знать влияние внешних факторов (механического напряжения, температуры, интенсивности излучения и др.).

Фактор первый – химическая релаксация напряжений в деформированных резинах в температурном интервале высокоэластичности.

Фактор второй – ползучесть ориентированных пленок при нагрузках, близких к разрывной.

При химическом течении под действием небольших статических деформаций молекулярные цепи, их обрывки или участки структуры не приобретают способности свободно перемещаться относительно друг друга, и истинное течение проявиться не может, так как распад сетки имеет локальный характер. На всех стадиях течения (накопления остаточной деформации), несмотря на деструкцию отдельных участков молекулярной структуры, целостность трехмерной сетки сохраняется.

Такого рода химическое течение имеет место наряду с обычным течением при воздействии достаточно высоких механических напряжений, а также является единственно возможным в процессах формования пространственно-структурированных полимеров. Представления о химическом течении приобретают особое значение применительно к жесткоцепным полимерам с необычайно высокими температурами размягчения. Переработать их в монолитные изделия не менее трудно, чем изменить форму глубоко структурированного полимера. Довести такие полимеры до вязкотекучего состояния не удается, так как температура текучести лежит гораздо выше температуры интенсивной деструкции. Здесь используют химическое течение.

Не следует смешивать химическое течение, в основе которого лежат механохимические реакции, с химической релаксацией и аналогичными ей явлениями, в основе которых лежат чисто химические процессы распада (например, окислительной деструкции) напряженных пространственно-структурированных высокоэластичных полимеров.

Особое значение приобретает химическое течение в случае пространственно-структурированных полимеров. В этом случае связанные в единую сеть макромолекулы вообще не могут осуществлять течение без разрушения химических связей.

Литература: 1. Каргин, В.А. Журнал физической химии, 31, в. 6, 1328. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В.А. Каргин, Т.И. Соголова.- Химия, 1967. – 232 с. *2*. Тобольский, А. Свойства и структура полимеров; пер. с англ. / А. Тобольский. - М.: Химия, 1964. - 322 с. *3*. Минибаева, Л. Р. Гид-

родинамика в аппаратах с многоярусными быстроходными мешалками / Л.Р. Минибаева, Казань: КГТУ, 2011. - 111 с.

ТИКСОТРОПИЯ (от греч. *thixis* – прикосновение и *trope* – поворот, изменение) – это обратимое изменение физико-механических свойств полимерных и дисперсных систем при механическом воздействии в изотермических условиях. Для жидких сред проявляется в понижении вязкости при течении и ее постепенном повышении после прекращения течения. Для вязкопластичных средств - в уменьшении предела прочности (предела текучести) при деформировании и восстановлении его исходного значения при отдыхе. Для кристаллических полимеров и эластомеров - в изменении деформационных характеристик при последовательных циклах нагружение-отдых. Тиксотропия обусловлена обратимыми изменениями структуры материала, например, разрушением надмолекулярной структуры полимеров или коагуляционных контактов в дисперсных системах. Тиксотропными свойствами обладают строительные растворы, лакокрасочные материалы, консистентные смазки, пищевые продукты.

Литература: Химическая энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия / под ред. И. Л. Кнунянца, 1990.

ТУРБУЛЕНТНОСТЬ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКАЯ – это периодические или нерегулярные нарушения ламинарного течения вязкоупругих жидкостей. Турбулентность высокоэластическая выражается в искажениях поверхности струй, выдавливаемых из формующих элементов (капилляров), и в локальных колебаниях скорости и давления при течении жидкостей внутри канала. Турбулентность высокоэластическая связана с определенным соотношением между упругими (но не инерционными) и вязкостными силами, проявляющимися при сдвиговом деформировании полимерных материалов, или между скоростью внешнего воздействия и временем релаксации системы. Турбулентность высокоэластическая может выражаться в нарушении целостности полимера, который тогда выбрасывается из насадки отдельными кусками. Источником возмущений, вызывающим мелкомасщтабные периодические искажения поверхности струи, может явиться также концентрация напряжений на выходе из насадки. Устройство гладких обтекаемых входов и удлинение каналов играют важную роль, позволяя существенно повысить объемную скорость без проявления турбулентности высокоэластической. Для высоко-

эластических систем характерны несоответствие требуемых соотношений коэффициентов внешнего и внутреннего трений. В большинстве случаев это несоответствие приводится к необходимым путем изменения коэффициентов внешнего трения благодаря подбору материала прессующего элемента. В качестве критерия возникновения текучести высокоэластической предлагают такие безразмерные параметры, как произведение скорости сдвига на характерное время релаксации, отношение первой разности нормальных напряжений к касательным, величина высокоэластической деформации, накапливаемых в потоке, различные соотношения между вязкоупругими характеристиками материала, определяемыми при измерениях динамических свойств среды.

При достаточно высоких скоростях сдвига в такой системе возникает явление «эластической турбулентности» при течении, заключающееся в том, что группа молекул, образуя нечто подобное единому кластеру, начинает вращаться и деформироваться как единое целое. Концы макромолекул или петли, выступающие из этой единой группы, образуют вокруг кластера бахрому. Если небольшая группа макромолекул образует переплетения с такой бахромой, причем в движении будут участвовать одновременно два или более кластеров, то резко возрастает усилие, растягивающее группу макромолекул. Именно этот пучок макромолекул, растянутых вращением соседних кластеров, образует ядро, способное сформировать фибриллярный кристалл. Причиной эластической турбулентности является периодическое проскальзывание.

Литература: 1. Тобольский, А. Свойства и структура полимеров; пер. с англ. / А. Тобольский. - М.: Химия, 1964. - 322 с. *2.* Виноградов, Г.В. Реология полимеров / Г.В. Виногадов, А.Я. Малкин. - М.: Химия, 1977. - 440 с.

УГЛЕПЛАСТИКИ – это полимерные конструкционные материалы, содержащие в качестве наполнителя углеродные волокна.

Углеродные волокна получают пиролизом органических волокон (целлюлозных, полиакрилонитрильных, волокон из смол и пеков) в инертной среде. В зависимости от температуры нагрева исходных волокон получают низко- или высокомодульные углеродные волокна, которые выпускают в виде жгутов и лент различной ширины.

Углепластики с низкомодульными волокнами в качестве конструкционных материалов не используют. Из них изготовляют токопроводящие, теплозащитные и антифрикционные материалы. Конструк-

ционные углепластики содержат в качестве наполнителя высокомодульные (с модулем Юнга 15000 — 50000 кгс/мм^2) и высокопрочные ($a_к$ > 150 кгс/мм^2) углеродные волокна.

Для конструкционных углепластиков характерны низкая плотность, высокий модуль упругости, прочность, термостойкость, низкий коэффициент линейного расширения, высокие тепло- и электропроводность.

Свойства углепластиков определяются материалом связующего, свойствами, концентрацией и ориентацией волокон. Углепластики на основе эпоксидных смол имеют высокие характеристики прочности при температурах ниже 200 ^{o}C. Эти полимерные конструкционные материалы чаще всего изготовляют из препрегов, выпускаемых в виде лент различной ширины. Прочность при растяжении и изгибе для однонаправленных углепластиков может составлять 100—160 кгс/мм^2, а модуль упругости — 10000...25000 кгс/мм^2 и более. По удельной прочности и жесткости углепластики оставляют далеко позади стеклопластики, сталь, алюминиевые материалы. В углепластиках, предназначенных для длительной работы при температурах до 250 ^{o}C, используют фенольные, до 300 ^{o}C — кремнийорганические и до 330 ^{o}C — полиимидные связующие. Разрабатываются связующие с рабочими температурами до 417 ^{o}C.

Анизотропия свойств у углепластиков выражена ещё более резко, чем у стеклопластиков. Связано это с тем, что отношение модулей упругости наполнителя и связующего у углепластиков (100 и более) существенно выше, чем у стеклопластиков. Кроме того, для углепластиков характерно наличие разницы между упругими свойствами самих волокон вдоль оси и перпендикулярно к ней, что приводит к дополнительной анизотропии. Обычно в конструкциях нужна меньшая анизотропия механических характеристик, и тогда используют перекрестно армированные материалы. Меняя объемное содержание волокон и текстуру полимерных конструкционных материалов, можно изменять свойства композиций в очень широких пределах.

Углепластики отличает высокое сопротивление усталостным нагрузкам. По величине предела выносливости на единицу массы углепластики значительно превосходят стеклопластики и многие металлы. Одна из причин этого — меньшая, чем, например, у стеклопластиков, деформация при одинаковом уровне напряжений, снижающая растрескивание полимерной матрицы. Кроме того, высокая теплопроводность углеродных волокон способствует рассеиванию энергии ко-

лебаний, что снижает саморазогрев материала за счет сил внутреннего трения.

Ценны свойства углепластиков — их высокая демпфирующая способность и вибропрочность. Коэффициент линейного расширения высокомодульных однонаправленных углепластиков в продольном направлении близок к нулю, а в интервале 120—200°С даже отрицателен. Поэтому размеры изделий из углепластика при нагреве и охлаждении изменяются очень мало.

Углепластики обладают довольно высокой электропроводностью, что позволяет применять их как антистатические и электрообогревающие материалы.

Химическая стойкость углепластиков позволяет применять их в производстве кислотостойких насосов, уплотнении н т.д.

Углеродные волокна имеют низкий коэффициент трения, и это дает возможность использовать их в качестве наполнителя для различных связующих, из которых делают подшипники, прокладки, втулки, шестерни.

Литература: 1. Тюкаев В. Н., в кн.: Пластики конструкционного назначения / под ред. Е. Б. Тростянской, М., 1974, С. 120-203. *2.* Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски; пер. с англ., М., 1981. С. 50-87. *3.* Справочник по композиционным материалам /под ред. Дж. Любина; пер. с англ., кн. 1, М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.

УСАДКА ПОЛИМЕРОВ подразумевает изменение размеров изделий после прессования при последующем охлаждении. Эти изменения могут быть определены с помощью объемных или линейных коэффициентов термического расширения. Однако для аморфных и, особенно, кристаллических полимеров это сделать трудно, так как их коэффициенты расширения меняются с изменением температуры. Увеличение объема кристаллических полимеров при повышении температуры происходит нелинейно. У кристаллических полимеров при температуре плавления наступает резкий изгиб кривой удельного объема, так как процесс кристаллизации связан со значительным уменьшением объема.

Различают два вида усадки: 1) усадку при формовании (или технологическую), происходящую сразу же по извлечении изделия из формы на воздух и при охлаждении этого изделия до комнатной температуры: 2) усадку после формования, происходящую по истечении длительного времени.

К числу факторов, качественно влияющих на усадку, относятся: вид формуемого материала, конструкция изделия и условия формования, области использования и др.

Исследования Спенсера и Жильмора показали, что связь между давлением P, температурой T и удельным объемом V для многих полимеров может быть представлена видоизмененным уравнением состояния Ван-дер-Ваальса:

$$(P + \pi)(V - b) = R/M \cdot T,$$

где π – внутреннее давление; b – константа; R - универсальная газовая постоянная; M – молекулярная масса структурной единицы; T - температура, К.

Неоднородность усадки связана с неравномерным охлаждением изделий, которое является скорее следствием природы процесса теплопроводности (толстые части изделия охлаждаются более медленно по сравнению с тонкими), чем несовершенства системы охлаждения. В таких частях изделия плотность увеличивается быстрее, чем в толстых, поэтому создается перепад давлений, который вызывает перетекание некоторого количества полимера из толстой части отливаемого изделия в более тонкую. Это так называемое внутреннее течение и является прямой причиной неоднородности усадки полимерных изделий.

Так, константы этого уравнения для некоторых полимеров приведены в таблице

Константы уравнения Ван-дер-Ваальса

Полимер	M	π, МПа	b, $см^3/г$
Полистирол	104	184	0,822
Полиэтилен	28,1	324	0,875
Полиметилметакрилат	100	213	0,734
Полиамид 6	113	150	0,722
Полипропилен	41	160	0,620

Приведенные данные о зависимости удельного объема от давления и температуры получены в статическом состоянии, т.е. при сравнительно медленном изменении температуры и давления. При течении удельный объем полимера несколько уменьшается за счет ориентации макромолекул полимера.

Литература: 1. Лапшин, В.В. Основы переработки литьем под давлением / В.В. Лапшин. - М.: Химия, 1974. - 270 с. *2*. Мак-Кельви, Д.М. Переработка

полимеров; пер. с англ. Зеленева Ю.В., Пашинина В.П., Родина Э.И. М.: Химия, 1965. – 442 с. *3*. Богданов, В.В. Методы исследования технологических свойств пластмасс / В.В. Богданов. - Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1978. - 176 с. *4*. Годовский, Ю.К. Теплофизика полимеров / Ю.К. Годовский. - М.: Химия, 1982. - 280 с.

УСТАЛОСТЬ ДИНАМИЧЕСКАЯ – это снижение прочности полимера под действием многократных периодических нагрузок или деформаций. Существует два основных режима нагружения полимеров при испытании на динамическую усталость: один из них – это режим $\varepsilon_0=const$ и $\varepsilon_{ср}=const$; другой - режим утомления $\sigma_{ср}=const$, $\sigma_0=const$. Сопротивление полимера утомлению или усталостную прочность удобно характеризовать не временем до разрушения, а числом циклов деформации до разрушения N_p.

Снижение прочности полимерных материалов в процессе утомления зависит от различных факторов, относительная роль которых зависит от типа полимера и условий их испытания:

1. При многократных деформациях происходят механохимические реакции деструкции макромолекул, обусловленные существованием микронеоднородности структуры как в виде трещин и механических включений, так и в виде «захлестов», переплетений макромолекул, которые испытывают более высокое напряжение, чем среднее в образце.

2. Происходят перегруппировки надмолекулярных структур, рекристаллизации, ориентации и т.д., что приводит вместе с механохимическими процессами не только к снижению прочности, но и к необратимому изменению размеров образца, его «разнашиванию» в процессе утомления.

3. В процессе утомления полимеров в каждом цикле деформации выделяется некоторое количество тепловой энергии и, если теплоотвод затруднен, а подвод тепла за счет механической энергии велик, то разогрев может достичь значительных величин.

4. При утомлении полимеров в результате подвода механической энергии и в результате саморазогрева материала могут интенсивно протекать процессы окисления (старения). Для прогнозирования работоспособности полимеров в режиме многократных деформаций необходимо знать, как число циклов до разрушения зависит от амплитуды напряжения σ_0.

Литература: 1. Бартенев, Г.М. Пластические массы №1, 56 / Г.М. Бартенев, Ю.А. Горбаткина, И.А.Лукьянов, 1963. *2.* Тугов, И.И. Химия и физика по-

лимеров / И.И. Тугов, Г.И. Кострыкина, 1989. - 432 с. *3.* Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров, 4-изд. / перераб. и доп. / В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. - М.: Лабиринт, 1994. - 367 с.

УСТОЙЧИВОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ. *Под термодинамической устойчивостью* (стабильностью) понимают способность полимеров и полимерных материалов оказывать сопротивление разрушению под влиянием повышенных температур в различных условиях среды. Влияние повышенных температур – одна из разнообразных причин разрушения полимеров. Поэтому становится актуальной проблема оценки стабильности синтетических полимерных материалов под действием разных факторов. Для практических целей выделяют три аспекта этой проблемы:

1) оценка максимально возможной температуры длительной эксплуатации изделий из полимерных материалов, сопровождаемой размягчением при нагревании, а также термоокислительной деструкцией из-за контакта с воздухом;

2) устойчивость при температуре переработки 120-250^{o}C (при переработке полимерные материалы испытывают относительно кратковременные температурные нагрузки);

3) повышение термостойкости полимерных материалов (τ_o – температура начала потери массы) двумя путями: а) изменением условий процесса синтеза, что приводит к получению регулярных неразветвлённых структур; б) модификацией полимерного материала, введением стабилизирующих добавок.

При термическом разложении полимеров протекают два типа процессов: *деполимеризация* и *деструкция. Деполимеризация* – процесс разложения полимера, в ходе которого образуется мономер. Под *деструкцией* понимают все другие процессы разложения полимера, приводящие к уменьшению молекулярной массы (с разрывом макромолекул). При нагревании любого полимера, начиная с некоторой температуры, протекают химические превращения, характерные для процессов термического разложения органических веществ. Однако процесс и состав продуктов разложения определяется химическим строением полимера. Например, при термической деструкции полиэтилена (τ_o = 400 ^{o}C) идентифицировано около 20 различных низкомолекулярных веществ, в том числе этилен, пропилен, пропан, пентены, н-пентан, гексены, что указывает на сложный характер процессов деструкции полимеров. Вместе с тем при разложении полиэтилена со-

держание мономера в продуктах не превышает 1 %, что характерно для деструкции виниловых мономеров. При разложении полистирола, полиметилметакрилата и некоторых других мономеров протекает деполимеризация с преобладанием в конечных продуктах мономера. Процессы деполимеризации возможны, как установлено выше, при температурах, превышающих равновесную (предельную) температуру. Установлено, что в обычных условиях эксплуатации ни над одним изделием из полимерного материала не существует равновесного давления мономера. Отсюда вытекает вывод: все полимерные материалы независимо от термодинамических констант процесса полимеризации после завершения этого процесса полимеризации и удаления мономера, не вступившего в реакцию, находятся в термодинамически неустойчивом состоянии по отношению к своим мономерам; однако только одна термодинамическая возможность протекания процесса разложения не обусловливает достаточно высоких скоростей его протекания.

Аналогичная закономерность наблюдается и с процессами окисления полимеров. Все процессы окисления органических веществ экзотермичны (ΔH_0), т.е. термодинамически выгодны при любых температурах. Однако скорости процессов окисления в значительной степени зависят от температуры. Самопроизвольное термическое окисление возможно при температурах, превышающих 100^{o}C, а при обычных температурах протекает только под воздействием катализа. В связи с изложенным задача стабилизации полимеров должна решаться не в термодинамическом, а в кинетическом аспекте проблемы деструкции. Различают два механизма разрыва ординарных связей (σ - связей) при деструкции: гомо- и гетеролитический.

Литература: Химические процессы в производстве полимеров: учебное пособие / В.А. Никифоров [и др.]. - Тверь, ТГТУ, 2005.- 104 с.

ФИЛЬТРОВАНИЕ И АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ – это процесс разделения смеси веществ на отдельные составляющие. Фильтрование применяют для разделения суспензий полимеров на фильтрат и влажный осадок, для разделения суспензий вспомогательных веществ и растворов полимеров, для очистки расплавов полимеров от твердых и других включений.

При получении суспензии, из которой необходимо выделить полимер, возникает необходимость выбора конструкции фильтра или

центрифуги. Выбор производится на основании экспериментальных работ с использованием имеющейся информации о свойствах суспензии и осадков и данных о производственных процессах фильтрования. Для разделения суспензий применяют фильтры различных конструкций периодического и непрерывного действия.

Литература: 1. Общая химическая технология / под ред. А.Г.Амелина. М.:Химия, 1997, 410 с. *2.* Общая химическая технология: в 2 кн. / под ред. И.П.Мухленова. М.: Высш. шк., 1991. – 468 с. *3*. Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгантер. М.: Высш. шк., 1990, 520 с. *4.* Иванов, В.Г. Введение в теорию химико-технологических систем: в 2 кн. / В.Г. Иванов [и др.]. Казань: КГТУ, 1997. – 463 с. *5*. Усачева, Т.С. Общая химическая технология полимеров. Ч.1. Основы технологии синтеза полимеризационных полимеров / Т.С. Усачева. Иван. гос. хим. - техн. ун-т: Мваново, 2006. - 60 с. *6*. Семчаков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов / Ю.Д. Семчаков.- Н. Новгород. – Академия, 2003.- 368 с. *7.* Вольфсон, С.А. Основы создания технологического процесса получения полимеров / С.А. Волфсон. - М.: Химия, 1987.- 264 с.

ФОРМИРОВАНИЕ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР – это процесс образования связей между атомами различных макромолекул. Среди химических реакций полимеров реакции между разными макромолекулами занимают особое место. Полимераналогичные и внутримолекулярные реакции хотя и могут в сильной степени изменить химическую природу полимеров (введение новых функциональных групп, деструкция макромолекул, образование циклических структур), но при этом остается неизменной индивидуальность макромолекулы. Это значит, что полимер сохраняет способность растворяться (хотя природа растворителя может изменяться), способность к пластическим деформациям и течению при повышенных температурах или механических напряжениях. Если же между собой реагируют разные макромолекулы – по функциональным группам или через посредство би- и более функциональных низкомолекулярных веществ, – то возникают химические связи в структурах между разными макромолекулами. В результате создается новая система связанных друг с другом химически макромолекул, которые теряют способность растворяться и необратимо проскальзывать друг относительно друга, т.е. теряют способность к необратимым пластическим деформациям. Как правило, в образовавшихся при этом сетчатых структурах резко улучшаются механические свойства.

Межмолекулярные реакции могут приводить к образованию сетчатых структур за счет соединения исходных линейных или разветвленных макромолекул полимеров. Они могут протекать по двум направлениям: 1) реакции функциональных групп разных макромолекул друг с другом с образованием устойчивых химических связей между макромолекулами; 2) реакции низкомолекулярных веществ с реакционноспособными по отношению к ним участками разных макромолекул полимера.

Сетчатые структуры в полимерах могут образовываться и по принципиально иному пути, без предварительного получения не связанных друг с другом макромолекул. Этот путь заключается в образовании разветвленных, а затем - сетчатых структур при ступенчатых реакциях синтеза полимеров из мономеров или олигомеров с концевыми функциональными группами при их содержании не менее трех хотя бы в одной из реагирующих молекул мономера или олигомера. Получающиеся при этом сетчатые структуры, как правило, являются более совершенными и лучше описываемыми количественно по сравнению с сетками, образующими при соединении друг с другом (сшивании) макромолекулы полимера.

Сетка может образовываться и из олигомеров с концевыми двойными связями по цепной реакции, но структура ее будет менее совершенной.

Если же сетчатая структура формируется из исходных молекул мономеров (например, фенолформальдегидные, глифталевые смолы) или олигомеров (например, полиэфируретаны, полиэфиракрилаты), то превращение мономеров или олигомеров в полимеры сетчатой структуры осуществляется, минуя стадию образования из них линейных макромолекул полимера. Таким образом, в этом случае происходит превращение исходных низкомолекулярных веществ, не имеющих каких-либо существенно ценных механических свойств, сразу в полимерные сетчатые структуры с высокими механическими и другими свойствами.

Литература: 1. Иржак, В.И. Сетчатые полимеры / В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян. - М.: Наука, 1979. - 250 с. *2.* Донцов, А.А. Процессы структурирования эластомеров /А.А. Донцов. - М.: Химия, 1978. - 288 с. *3.* Ван Кревелен, Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Д.В. Ван Кревелен.- М.: Химия, 1978. - 414 с. *4.* Ложиковский, С.М. Химическая физика отверждения олигомеров / С.М. Ложиковский, В.И. Иржак. - М.: Наука, 2008. - 269 с.

ФОРМОВАНИЕ ЦЕНТРОБЕЖНОЕ – это метод изготовления изделий в виде тел вращения под действием центробежных сил. Центробежное формование применяют преимущественно для производства труб, втулок, подшипников скольжения, шестерен и различных заготовок из термопластов и термореактивных смол, в том числе наполненных стекловолокном. Центробежное формование – длительный периодический процесс, который применяется в тех случаях, когда изделие необходимых размеров и качеств не может быть изготовлено из данного полимера другими методами. При центробежном формовании расплав термопластов или смолу с отвердителем заливают в нагретую цилиндрическую форму, которую приводят во вращение. Процесс осуществляют при высоких частотах вращения формы. После охлаждения и остановки формы изделие извлекают и с помощью механической обработки доводят размеры изделия до нормы. С учетом этой операции материал дозируют с запасом на 10-15 %. Когда термопласт загружают в форму в виде гранул или порошка, плавление полимера и гомогенизацию осуществляют в обогреваемой форме.

Ротационное и центробежное формование заключается в получении изделий из пластмасс во вращающихся формах. В качестве исходного полимерного материала используют твердые вещества разного дисперсного состава (гранулы, порошки) и жидкие различной вязкости. При кажущейся схожести процессов эти два метода имеют существенные отличия. При центробежном формовании распределение вещества по поверхности вращающейся формы происходит за счет центробежных сил, которые влияют на структуру образующихся полимеров. При ротационном формовании центробежные силы невелики, и распределение полимера на поверхности формы происходит за счет других физических процессов.

Литература: 1. Завгородный, В.К. Модернизация оборудования для изготовления изделий из пластмасс / В.К. Завгородный. - М.: Машгиз, 1963. - 202 с. *2*. Оборудование для переработки пластмасс / под. ред. В.К.Завгородного. - М.: Машиностроение, 1976. - 407 с. *3*. Костенко, Ю.Н. Центробежное формование капролона / Ю.Н. Костенко. - Л.: Ленинград, 1970.- 30 с.

ФОРПОЛИМЕР, предполимер – это олигомер, молекулы которого содержат реакционноспособные группы и поэтому способны к росту цепи при определенных условиях с образованием высокомолекулярного полимера. Это исходное сырье, предварительно подполимеризованное для получения высокомолекулярных полимеров.

Так, например, форполимеры с концевыми изоцианатными группами используются для получения лакокрасочных материалов. Они реагируют с влагой воздуха и поэтому должны храниться в сухой герметичной таре. При извлечении части лакокрасочного материала тару герметично закрывают во избежание гелеобразования. Часть влаги, проникшая в тару, реагирует с изоцианатными группами, но в таком виде лакокрасочный материал можно продолжать хранить долгое время. Форполимеры, отверждаемые влагой воздуха, в связи с трудностью пигментирования чаще используют для изготовления лаков, чем эмалей. Лаки на их основе образуют прозрачные покрытия с высокими физико-механическими свойствами (в частности, износостойкостью) и повышенной стойкостью к воде и химическим реагентам. Форполимеры с концевыми изоцианатными группами представляют собой обычно низковязкие жидкости, что позволяет соответственно уменьшить расход растворителей. Обычно форполимеры растворяют в смеси кетонов, сложных эфиров и ароматических углеводородов, разбавляя растворы до рабочей вязкости. Растворители должны быть тщательно обезвожены.

Литература: Липатов, Ю. С. Структура и свойства полиуретанов / Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л.М. Сергеева. - К.: Наукова думка, 1970. – 280 с.

ФОТОУПРУГОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – это способность полимерных тел проявлять двойное лучепреломление при наложении механического поля. Фотоупругость полимеров определяется их физическим и фазовым состоянием. Для полимеров в высокоэластичном состоянии оптический коэффициент напряжения связан с анизотропией поляризуемости сегмента макромолекулы, что позволяет использовать фотоупругость для изучения структурных особенностей цепи (равновесной жесткости, свободы вращения боковых групп, стереорегулярности). Особенности фотоупругости набухших полимерных пленок аналогичны фотоупругости растворов полимеров. Тесная связь между изменениями показателя преломления и механического напряжения проявляется и в релаксационном характере фотоупругости полимеров. Возникающая в напряженном релаксирующем теле оптическая анизотропия изменяется вместе с напряжением.

Поляризационно-оптический метод (ПОМ) исследования напряжений заключается в использовании фотоупругости для регистрации напряжений и деформаций, возникающих в твердых телах. ПОМ применяют при исследовании структуры полимеров; например, по

распределению напряжений при деформировании частично ориентированных или частично кристаллических образцов определяют зоны их упорядоченности или кристалличности.

Таким образом, ПОМ сводится к нахождению главных направлений напряжений и определению разности главных напряжений в исследуемой точке.

Фотоупругость, фотоэластический эффект, пьезооптический эффект — возникновение оптической анизотропии в первоначально изотропных твёрдых телах (в том числе полимерах) под действием механических напряжений. Фотоупругость является следствием зависимости диэлектрической проницаемости вещества от деформации и проявляется в виде двойного лучепреломления и дихроизма, возникающих под действием механических нагрузок. При одноосном растяжении или сжатии изотропное тело приобретает свойства оптически одноосного кристалла с оптической осью, параллельной оси растяжения или сжатия. При более сложных деформациях, например, при двустороннем растяжении, образец становится оптически двухосным.

Фотоупругость обусловлена деформацией электронных оболочек атомов и молекул и ориентацией оптически анизотропных молекул либо их частей, а в полимерах — раскручиванием и ориентацией полимерных цепей.

Литература: 1. Треолар, Л. Физика упругости каучука; пер. с англ. / Л. Треолар. - М.: ИЛ, 1953. - 240 с. *2.* Александров, А.Я. Поляризационно-оптические методы механики деформируемого тела / А.Я. Александров, М.Х. Ахметзянов. - М.: Наука,1973. - 576 с.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ – это разделение полимера на части (фракции), более или менее однородные по молекулярной массе, степени стереорегулярности (для гомополимеров) или составу (для сополимеров). Процессы получения полимеров (полимеризация, поликонденсация), а также их деструкция имеет вероятностный характер. Поэтому любой синтетический полимер представляет собой не индивидуальное вещество, а набор полимергомологов с некоторой средней молекулярной массой (среднечисленной, среднемассовой или другой, смотря по тому, какой способ усреднения применялся) и определенным молекулярно-массовым распределением.

К препаративным методам фракционирования полимеров относятся последовательное (дробное) осаждение и растворение, хроматографическое фракционирование на колонках, препаративные модифи-

кации методов гельпроникающей хроматографии и ультрацентрифугирования, термодиффузии и ультрафильтрации.

Аналитическое фракционирование полимеров используется для определения молекулярно-массового распределения и композиционной неоднородности. А это может служить для выяснения механизма реакции по которой был получен полимер. В некоторых случаях аналитическое фракционирование используется для предсказания механических, в частности, реологических свойств полимера.

Аналитические методы фракционирования – седиментация, гель-проникающая хроматография, изотермическая диффузия, турбидиметрическое титрование и его модификация – температурное осаждение полимера из раствора, некоторые реологические методы оценки молекулярно-массового распределения.

Большинство методов фракционирования основано на зависимости растворимости полимерных фракций от размера, состава (для сополимера) или других свойств макромолекул. При ступенчатом изменении качества растворителя фракции полимера, которые могут быть выделены из двухфазной системы, будут различаться по молекулярной массе: чем раньше изолирована фракция, тем больше средняя молекулярная масса полимера, содержащегося в ней.

Методы экспериментальные фракционирования

Осаждение последовательное – это осаждение с добавлением осадителя. Образец полимера растворяют в подходящем растворителе и к раствору постепенно добавляют осадитель при постоянной температуре и постоянном перемешивании. После начального помутнения (выпадение полимера в осадок) осадитель продолжают осторожно добавлять до тех пор, пока мутность системы резко увеличится. После выдержки (примерно несколько часов) при постоянной температуре добавляют еще немного осадителя и повышают температуру на несколько градусов до растворения образовавшейся мути. Раствор охлаждают, выпавший осадок оставляют на несколько часов и после этого отделяют от раствора с помощью шприца, через сливной кран или декантацией. Полученный осадок - это первая фракция полимера, выделенная из исследуемого для фракционирования полимера. При фракционировании вначале выделяется фракция полимера с большой молекулярной массой. В некоторых системах растворитель–осадитель наблюдается обратный порядок фракционирования, при котором фракция полимера с меньшей молекулярной массой осаждается рань-

ше. Аналогичным образом продолжают разделять полимер на фракции до полного их разделения.

Осаждение испарением растворителя. Метод основан на понижении растворяющей способности системы при испарении растворителя. Начало процесса аналогично предыдущему процессу фракционирования. Добавляют осадитель до появления помутнения раствора. После этого раствор выдерживают в течение нескольких часов и начинают пропускать в систему подогретый сухой воздух или азот. Следят за мутностью раствора. Далее прекращают подачу воздуха, раствор подогревают до растворения мути, постепенно охлаждают, выдерживают и выделяют выпавший осадок аналогично предыдущем примеру. Требованием к системе, отличным от требований к предыдущему методу, является то, что растворитель должен быть более летучим.

Осаждение понижением температуры. Достоинство метода по сравнению с предыдущими заключается в неизменном составе растворителя, что позволяет избежать образования неоднородностей в системе и более точно регулировать количество выделенных фракций. Метод выделения аналогичен с предыдущими методами фракционирования.

Растворение последовательное. Экстрагирование полимерной пленки. Пленку высушивают, разрезают на кусочки и заливают растворяющей смесью специального состава. Экстракт сливают и приливают другую порцию смеси с большей растворяющей способностью. Процедура повторяется до полного растворения полимера.

*Экстрагирование коацервата прямым (*фаза с высоким содержанием полимера). В ходе фракционирования осадитель добавляют к раствору полимера до тех пор, пока почти весь полимер не перейдет в коацерват. Разбавленный раствор, содержащий макромолекулы с малой молекулярной массой, удаляют из системы и выделяют из него полимер. Коацерват экстрагируют смесью, обладающей растворяющей способностью; экстракцию повторяют несколько раз. Этот метод аналогичен фракционированию последовательным осаждением и обладает теми же достоинствами и недостатками. Дополнительное преимущество в том, что объем системы в ходе фракционирования существенно не возрастает. Можно также визуально определить появление кристаллической фазы в коацервате и в случае необходимости применить другие экспериментальные условия.

Элюирование из колонки. Раствор полимера наносят при высокой температуре на песок, заполняющий колонку, снабженную обогревающей рубашкой. Колонку медленно охлаждают, и из нее при комнатной температуре вымывают легкорастворимую часть полимера. Температуру снова поднимают, и из оставшейся части полимера порциями смеси растворителя с осадителем (элюентом) вымывают фракцию полимера все большей молекулярной массы. Недостаток метода - большая продолжительность (3-4 сут.).

Фракционирование хроматографическое на колонках. Основная часть устройства - колонка, заполненная носителем (стеклянными шариками). Колонка нагревается сверху и охлаждается снизу. Полимер наносят на небольшое количество шариков, которые помещают в верхней части колонки. Туда же из смесителя подают элюирующую жидкость, содержание растворителя в которой изменяется в ходе фракционирования по определенному закону. Смеситель, оборудованный эффективной мешалкой, до начала фракционирования заполняется осадителем. При фракционировании в него с определенной скоростью добавляют растворитель и таким образом создают необходимый состав элюента. Фракции полимера отбираются с помощью автоматического коллектора.

Другие методы фракционирования. Кроме фракционирования, основанного на различной растворимости макромолекул, развиваются методы, основанные на методе гельпроникающей и тонкослойной хроматографии, термодиффузии. Если раствор полимера находится в камере с градиентом температуры по горизонтали, то вблизи стенок камеры возникают конвекционные токи, направленные вверх (у более горячей стенки) и вниз - у более холодной. При достаточно близком расстоянии между нагреваемой и охлаждаемой стенками создается непрерывная циркуляция раствора, в результате которой более тяжелые молекулы будут скапливаться внизу, а более легкие – вверху. Соответствующие фракции могут отбираться с помощью коллекторов. Гомогенность фракций повышается при увеличении числа коллекторов или при использовании каскада термодиффузионных колонок.

При термодиффузионном фракционировании в потоке растворителя из системы исключен верхний коллектор. Колонка заполняется раствором, и в течение некоторого времени происходит термодиффузионный процесс. Затем в нижнюю часть колонки вводится определенное количество растворителя, а сверху отбирается точно такое же

количество раствора, которое составляет первую фракцию. Повторяя процесс, можно получить любое количество фракций.

Литература: 1. Фракционирование полимеров; пер. с англ. / под ред. Н. С. Наметкина и А. Д. Литмановича. - М.: Мир, 1971. - 444 с. *2.* Френкель, С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации / С.Я.Френкель. - М.-Л.: Наука, 1965. - 268 с.

ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ – это число функциональных групп, входящих в структуру данного соединения. Химические соединения могут отличаться как по числу реакционноспособных функциональных групп (РФГ), так и по их природе.

РФГ и их природа определяют тип функциональности. Характеризуя по типу функциональности соединения, имеющие разное число РФГ одной химической природы, говорят об их моно-, би-, три- и т.д. функциональности. Молекулы, содержащие нереакционноспособные функциональные группы в условиях данной реакции, называются бесфункциональными. Тип функциональности мономера во многом определяет строение образующегося из него полимера. Важно, сколько одинарных химических связей может образовывать функциональная группа. Поэтому РФГ целесообразно разделить на одноактные, в результате реакции которых образуется одна связь в цепи полимера, двухактные и полиактные, реагирующие с образованием соответственно двух и более связей. В случае олигомеров или смесей мономеров различной функциональности пользуются понятием среднечисловой функциональности – отношением суммарного числа функциональных групп к общему числу молекул в системе, или, иначе, средним числом функциональных групп, приходящихся на 1 молекулу исходного реагента.

Среднюю функциональность определяют косвенным и непосредственными способами. Существуют возможности для исследования распределения по типам функциональности олигомеров. Использование гельпроникающей хроматографии с детекторами комбинированного типа, например дифференциальный рефрактометр – ИК-спектрометр, позволяющий одновременно и непрерывно измерять в зависимости от элюэнтного объема, как количество полимера определенной молекулярной массы, так и концентрацию в нем функциональных групп.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Коршак, В.В. Неравновесная поликонденсация / В.В. Коршак, С.В. Виноградова. - М.: Химия, 1972. – 501 с. *3.* Энтелис, С.Г.

: в сб. успехи химии и физики полимеров / С.Г. Энтелис, В.В. Евреинов, А.И. Кузаев. - М., 1973. С. 201-238. *4.* Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. - Казань:КГТУ, 2002. – 604 с. *5.* Мазурек, В. В. Полифункциональность инициирующих систем с соединениями переходных металлов в процессах полимеризации / В.В. Мазурек. - Л.: Наука,1985. - 184 с.

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИМЕРОВ – это испускание света, вызванное протеканием экзотермических химических реакций. Для возникновения хемилюминесценции необходимо, чтобы сумма энергии активации и теплового эффекта реакции была достаточна для возбуждения продуктов реакции. Хемилюминесценция в видимой и ультрафиолетовой областях спектра обусловлена переходом электронно-возбужденных частиц в основное состояние, в ИК-области – переходами между электронами или колебательными уровнями энергии. Для сложных органических соединений установлено несколько типов элементарных химических реакций в конденсированных средах, индуцирующих хемилюминесценцию:

а) рекомбинация стабилизированного электрона с катионами или катион-радикалами в облученных твердых растворах или полимерах;

б) рекомбинация ионов или радикалов, наблюдаемая как в облученных твердых системах, так и в растворах, например при электролизе переменным током, когда на одном электроде, образуются разноименно заряженные ионы;

в) рекомбинация или диспропорционирование свободных радикалов, например, перекисных;

г) экзотермический распад и перегруппировка многих связей, например, распад диоксетанов.

Хемилюминесценцию наблюдали при нагревании полимеров после их облучения при низких температурах, например, при температуре жидкого азота, светом или ионизирующим излучением, при взаимодействии полимеров с озоном, термическом распаде на радикалы перекисных и азосоединений в полимерной матрице, нагревании полимеров на воздухе. При окислении полимеров озоном образуются перекисные радикалы, в побочных процессах возможно образование диоксетанов, поэтому можно предположить, что хемилюминесценция обусловлена реакциями типа «в» и «г». Хемилюминесценция, сопро-

вождающая распад перекисных и азосоединений в полимерной матрице, близка по природе к хемилюминесценции в реакциях окисления.

Явление хемилюминесценции отличается от фотолюминесценции только природой стадии образования возбужденных частиц. Если в случае фотолюминесценции молекула переходит в возбужденное состояние, поглощая энергию падающего излучения, то в случае хемилюминесценции - за счет преобразования энергии химического элементарного акта в энергию возбуждения.

Литература: 1. Gundermann, K.D. Chemilumineszenz organischer Verbindunger, B. - Hdib. - N.Y., 1968. *2*. Gundermann, K.D. Fortschritte der chemischen Forsch., B 46, 61-139, 1974.

ХРОМАТОГРАФИЯ ПОЛИМЕРОВ – это физико-химический метод разделения смесей, основанный на распределении их компонентов между двумя фазами, одна из которых – слой с большей поверхностью, а другая – поток (элюент), фильтрующийся через этот слой.

В зависимости от природы взаимодействия, обусловливающего распределение компонентов между подвижной и неподвижной фазами, различают следующие основные виды хроматографии: адсорбционную, распределительную, ионообменную, эксклюзионную (молекулярно-ситовую) и осадочную Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) является мощным средством исследования и количественного анализа синтетических и природных полимеров. Метод позволяет проводить фракционирование их по молекулярным массам, химическому составу, функциональным группам и т.д. В зависимости от цели конкретной аналитической задачи может применяться метод изократического элюирования (постоянный состав подвижной фазы) или метод градиентного элюирования (переменный состав подвижной фазы), причем второй вариант значительно расширяет возможности жидкостной хроматографии.

Хроматография адсорбционная основана на различии в адсорбируемости веществ данным адсорбентом, представляющим собой твердое тело с развитой поверхностью.

При *хроматографии распределительной* растворимость компонентов смеси в неподвижной и подвижной фазах отличаются. В качестве неподвижной фазы в этом случае используют высококипящую жидкость, нанесенную на поверхность твердого макропористого носителя.

При *хроматографии ионообменной* неподвижная фаза – ионит, характеризуемая различными константами ионообменного равновесия по отношению к компонентам разделяемой смеси.

При *эксклюзивной* (молекулярно-ситовой, гельпроникающей) хроматографии разделение основано на различии в проницаемости молекул разного размера в поры неионогенного геля, служащего неподвижной фазой.

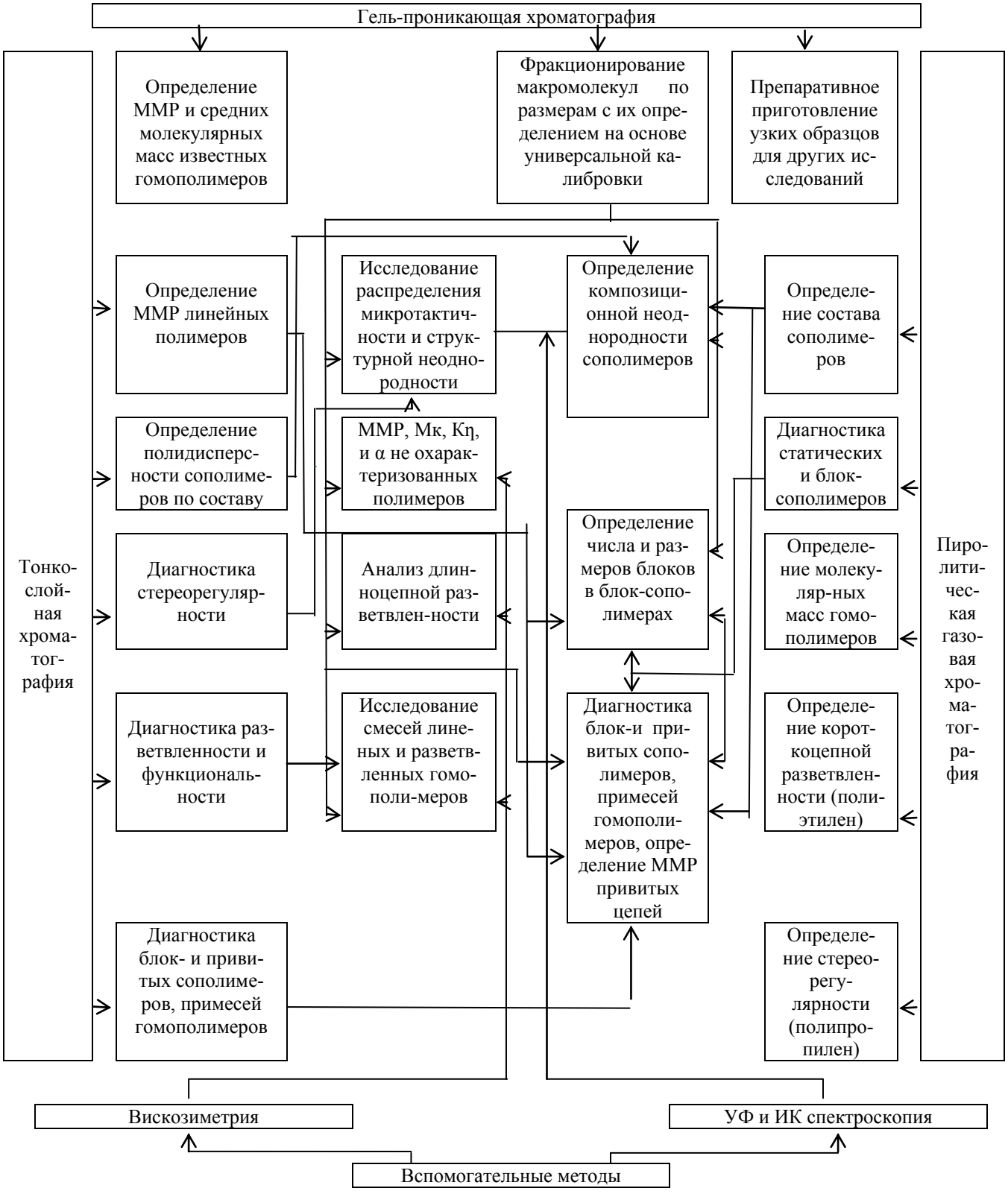
Хроматография осадочная основана на различной способности разделяемых компонентов выпадать в осадок на твердой неподвижной фазе.

В соответствии с агрегатным состоянием подвижной фазы различают *газовую* и *жидкостную* хроматографию. В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы газовая хроматография бывает *газо-адсорбционной* (неподвижная фаза – твердый сорбент) и *газо-жидкостной* (неподвижная фаза – жидкость). Жидкостная хроматография бывают жидкостно-адсорбционной (твердо-жидкостной и жидкостно-жидкостной. Последняя, как и газо-жидкостная хроматография, является распределительной хроматографией. Один из видов жидкостно-жидкостной хроматографии – бумажная хроматография (неподвижная фаза – вода, удерживаемая волокнами целлюлозы).

Для хроматографического анализа полимеров на практике широко распространены гельпроникающая хроматография (ГПХ) и тонкослойная хроматография (ТСХ). При ГПХ раствор полидисперсного полимера (или смеси полимеров) вводят в элюэнт, который движется через колонку, заполненную сорбентом.

Хроматография тонкослойная представляет собой твердо-жидкостную хроматографию. По аппаратурному оформлению различают методы *колоночной* и *плоскостной* хроматографии. В колоночной хроматографии сорбентом заполняются специальные трубки – колонки, а подвижная фаза движется внутри колонки благодаря перепаду давления. Разновидность колоночной хроматографии – капиллярная хроматография, когда тонкий слой сорбента нанесен на внутренние стенки капиллярной трубки. В плоскостной хроматографии тонкий слой гранулированного сорбента или пористая пленка наносится на пластинку (тонкослойная хроматография). В случае бумажной хроматографии используют специальную хроматографическую бумагу.

Возможности хроматографии полимеров в сочетании с другими методами исследования представлены на рисунке.



Возможности хроматографии полимеров в сочетании с другими методами исследования

В плоскостной хроматографии перемещение подвижной фазы происходит благодаря капиллярным силам.

При хроматографировании возможно изменение по заданной программе температуры, состава подвижной фазы, скорости ее протекания и прочего Для хроматографического анализа полимеров наиболее часто используются гельпроникающая хроматография и тонкослойная хроматография.

Широко используют также пиролитическую газовую хроматографию как косвенный метод, в котором полимеры характеризуются на основании хроматографирования летучих продуктов их пиролиза.

Поведение макромолекул в условиях эксклюзионной хроматографии определяется размером ее цепи. Размер макромолекулы определяется ее химическим строением, числом звеньев в цепи (или молекулярной массой), топологией (например, размер разветвленной макромолекулы или макроцикла уменьшается по сравнению с линейной макромолекулой того же химического строения). Кроме того, размер гибких макромолекул в определенной степени зависит от использованного растворителя благодаря эффекту исключенного объема.

Для анализа какого-либо полимера по молекулярным массам необходимо подобрать колонку с подходящим размером пор или серию колонок с разными порами или воспользоваться колонкой со смесью сорбентов с разными порами. Разумеется, чтобы использовать метод ГПХ для анализа ММР необходимо обеспечить условия реализации эксклюзионного механизма разделения, не осложненного эффектами взаимодействия как срединных, так и концевых звеньев цепи. Речь идет об десорбционном взаимодействии из неполярного растворителя или обращено – фазном взаимодействии неполярных фрагментов цепи при хроматографии гидрофильных полимеров в водной среде.

Литература: 1. Детерман, Г. Гельхроматография. Гельфильтрация. Гельпроникающая хроматография. Молекулярные сита; пер. с нем. / Г. Детерман. - М.: Мир, 1970. - 252 с. *2*. Ганкина, Э.С. Высокомолекулярное соединение, А18, №5, 1170 / Э.С. Ганкина, М.Д. Вальчихина, Б.Г.Беленький. -1976. С.1170-1172. *3*. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с. *4*. Жебентяев, А.И. Аналитическя химия. Хроматографические методы анализа / А.И. Жебентяев. Изд-во Инфра-Инженерия, 2015. - 206 с.

«ХРЯЩИ» В КАУЧУКАХ – это картина, наблюдаемая при пластикации каучуков. «Хрящи» - это образования непластифицированных участков каучука в процессе обработки на валках. Свойство первого промышленного синтетического каучука в СССР (СКБ) ха-

рактеризовались большой неоднородностью по пластичности, наличием включений неразвальцовывающихся частиц каучука («хрящей») и механических примесей, что затрудняло его применение в производстве резиновых изделий. Для устранения этих недостатков организовывают обработку в вакуум-смесителях, где осуществляется его гомогенизация. Иногда организовывают вальцевание каучука на 60 вальцах, а часть каучука обрабатывают на рифайнер-вальцах. При рифайнировании каучука содержащиеся в нем «хрящи» и посторонние включения переходят в кромку рулона, которая отрезается и перерабатывается отдельно. Эти «хрящи» являются следствием неоднородности каучука по молекулярной массе и образования частично сшитых полимеров, которые трудно подвергаются пластикации.

Литература: 1. Гармонов, И.В. История науки и промышленности синтетического каучука в СССР 1931-1990гг. / И.В. Гармонов. - Казань: КНИТУ, 2013. - 244 с.

ЦЕНТРЫ РЕАКЦИОННЫЕ МОНОМЕРОВ, ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ. В процессах синтеза полимеров принимают участие мономеры, олигомеры, полимеры и растущие цепи. Реакционная способность названных частиц и их тепловой эффект определяются количеством и природой реакционных центров. В широком плане под реакционным центром понимают группу атомов, которая претерпевает изменения в данной реакции:

$$RX \longrightarrow П,$$

где X – реакционный центр; R – неизменный радикал, полностью входящий в состав продукта реакции П.

Реакционными центрами называют ту часть растущих цепей, «мертвых» макромолекул (олигомерных и полимерных) и мономеров (свободные радикалы, карб-катионы, карб-анионы, координационные комплексы, подвижные атомы и группы атомов), которые вступают в элементарные реакции полимерообразования (цепной полимеризации, поликонденсации, полиприсоединения, полимераналогичных превращений и химической модификации, структурирования). При этом реакционные центры растущих цепей могут как исчезать (например, в процессах поликонденсации, сопровождающихся выделением низкомолекулярных соединений, и в реакциях полиприсоединения), так и регенерироваться (ионные пары, свободные ионы и радикалы в про-

цессах цепной полимеризации). Реакционные центры растущих цепей (свободные радикалы или органические ионы) процессов цепной полимеризации (радикальной, ионной, ионно-координационной) первоначально образуются на стадии инициирования в процессе взаимодействия продуктов распада инициаторов и катализаторов с молекулами мономеров и сохраняются до обрыва цепи. Реакционные центры растущих цепей процессов поликонденсации (в том числе и полиприсоединения) образуются до начала процесса полимерообразования, т.е. формируются в составе тех или иных функциональных групп в производстве мономеров, и гибнут в результате каждого акта роста цепи. Строение концевых реакционных центров реакционноспособных макромолекул (растущих цепей) при цепной полимеризации отличается от строения функциональных групп мономера, а при поликонденсации – аналогично строению реакционных центров мономера.

При отсутствии достаточно полных сведений о механизме реакций поликонденсации и строении реакционных центров вместо термина «реакционный центр» применяют термин «функциональная группа». Функциональной группой называется часть молекулы мономера, определяющая его принадлежность к тому или иному классу соединений. Число функциональных групп мономера (олигомера, полимера), имеющих характерную реакционную способность, определяет его молекулярную (структурную) функциональность. Поликонденсационные олигомеры могут быть как бифункциональными (содержащими в молекуле два реакционных центра), так и полифункциональными. В связи с полидисперсностью олигомеров их функциональность определяется как средняя величина (среднемассовая или среднечисловая).

Литература: Химические процессы в производстве полимеров: учебное пособие / В.А. Никифоров [и др.]. - Тверь, ТГТУ, 2005. - 104 с.

ЧИСЛО ГАЗОВОЕ – это количество выделяемого газа в процессе производства ячеистых материалов. Кроме того, для ряда газообразователей, особенно органических, предъявляются также требования к их влажности и температуре плавления.

Температура разложения и газовое число газообразователей определяются при помощи прибора.

При исследовании газообразователей обычно проводят две серии опытов:

1. *Определение газового числа*. Реакционную пробирку с исследуемым газообразователем нагревают на масляной бане, обогреваемой электричеством или газовой горелкой. Скорость подъема температуры от 20 до 150—200 °С не должна превышать 5 град/мин. После достижения максимальной температуры нагрев прекращают, немного охлаждают реакционную пробирку на воздухе, а затем - в воде с температурой, равной температуре воды в рубашке бюретки. Когда температура в реакционной пробирке и в рубашке бюретки сравняется, замеряют объем выделившегося газа, отмечают температуру в приборе и атмосферное давление. Объем газа приводят к нормальным условиям и рассчитывают газовое число (в мл/г) по формуле

$$X = \frac{V}{G},$$

где V — объем выделившегося газа *мл* при нормальных условиях; *G* — навеска газообразователя - г.

2. *Определение кинетики разложения газообразователя при постоянных температурах во времени*. Реакционную пробирку термостатируют при определенной температуре. Через определенные промежутки времени замеряют объем газа, приведенного к нормальным условиям.

При серийном определении теплот разложения различных газообразователей в электрическую схему прибора включают тиратронное реле времени со стабилизированным напряжением питания.

Недостатками порофоров являются токсичность продуктов разложения, сравнительно высокая стоимость, возможность снижения теплостойкости пеноматериала ввиду пластифицирования полимера продуктами разложения.

Литература: 1. Берлин, А.А. Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров / А.А. Берлин. - М.: Госхимиздат, 1954. - 191 с. *2*. Дементьев, А.Г. Структура и свойства газонаполненных полимеров: дис. док-ра техн. наук. - М.: ВНИИ НПО «Полимерсинтез», 1977.- 413 с. *3*. Патент № 20665458. Россия. Дата приоритета 20.08.1995. *4*. Воробьев, В.А. Полимерые теплоизоляционне материалы / В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. - М.: Стройиздат, 1972. - 320 с.

ШПАКЛЕВКА – это пастообразный или порошковый материал, применяемый для выравнивания поверхностей перед нанесением

на них материалов для отделки помещений. Шпаклёвками называют составы, применяемые для выравнивания поверхностей, которые подлежат окраске. Шпаклёвки содержат плёнкообразующие вещества, наполнители (мел, тальк, барит) и пигменты (цинковые белила, охра). Содержание плёнкообразователя в 5–12 раз больше содержания пигментов и наполнителей. Различают несколько разных по основам видов шпаклёвок: лаковые, масляные, клеевые, гипсовые шпатлёвки, основой которых служат соответственно лаки, олифы, природные клеи, гипс.

Для их приготовления применяется хозяйственное мыло, мел, клей мучной, столярный, животный, лаки, просеянный гипс, олифы и др.

Масляная шпаклёвка содержит натуральную олифу, сиккативы, мел. Такая шпаклёвка медленно сохнет, но зато имеет повышенную прочность. Применяется при подготовке полов, подоконников, оконных переплётов, наружных дверей и иных поверхностей, где возможно присутствие влаги. Масляная шпаклёвка предназначается для поверхностей, где требуется выравнивание перед покраской водно-дисперсионными, масляными красками и эмалями. Имеет высокие показатели адгезии. Используется внутри помещений (в т.ч. влажных).

Шпаклёвка клеевая в своем составе содержит 10 % раствор клея, олифу, мел. Благодаря олифе, шпаклёвка получается прочной, легко наносимой на поверхность.

Шпаклёвка масляно-клеевая содержит акрилаты, олифу, воду, пластификаторы, добавки. Применяется для выравнивания дефектов потолков и стен из бетонных, деревянных и оштукатуренных поверхностей, которые затем будут красить или оклеиваться обоями. Шпаклёвка масляно-клеевая предназначена для внутренних работ. В зависимости от связующего материала шпатлевка бывает: гипсовая, эпоксидная, полиэфирная.

Шпаклёвка латексная содержит кальцитовый наполнитель, акрилат, пластификаторы, воду, добавки. Применение - аналогичное шпаклёвке масляно-клеевой. Предазначена только для внутренних работ.

Шпакрил – шпаклёвка, используется для заделки плинтусов и выравнивания оштукатуренных поверхностей. Также возможно ее использование для наклеивания керамической плитки в сухих помещениях. При разведении водой подойдет для побелки стен и потолков кистью.

Шпаклёвка акриловая универсальная изготавливается из химического сырья по современным технологиям. Экологически безопасна. Совмещает свойства выравнивающих составов и при этом имеет плотную мелкозернистую структуру. Легко шлифуется наждачной шкуркой. После высыхания не дает усадки и трещин. Высококачественный материал, который отлично подходит для использования в домашних условиях, особенно, когда нет времени подбирать для каждого материала отдельную шпаклёвку. Используется для внутренних работ. Выравнивает оштукатуренные, гипсокартонные, бетонные, деревянные поверхности, а также используется для ремонта поврежденной штукатурки. Наносить можно как толстым, так и тонким слоем.

Шпаклёвка фасадная акриловая устойчива к влаге и атмосфере. Применяется при наружных работах по штукатурке, бетону, дереву. Имеет отличные заполняющие и выравнивающие свойства. Не тянется за шпателем, не трескается, имеет повышенную прочность. Сохнет быстро, шлифуется легко, почти без запаха. Характеризуется высокой пластичностью, устойчива к истиранию. Экологически чистый продукт.

Шпаклёвка на основе ПВА. Применяется для выравнивания бетонных, асбоцементных, оштукатуренных и гипсокартонных поверхностей, а также при заделывании щелей и стыков, трещин и при проведении предварительных работ под покраску и наклеивание обоев. В данной шпаклёвке содержится большое количество антисептических добавок, которые препятствуют появлению плесени и грибков. Имеет оптимальную вязкость и удобна для наносения на поверхность. После высыхания шлифуется легко.

Шпаклёвки не обеспечивают надёжного сцепления кроющих слоев покрытия с подложкой, поэтому шпаклёвки наносят обычно по слою грунтовки. Для нанесения густых шпаклёвок применяют металлический и пластиковый шпатель или кусок резины. Шпаклёвки, разбавленные небольшим количеством растворителя, можно наносить методом пневматического распыления.

При использовании шпаклёвки для заполнения отверстий, заделки стыков или заклёпочных и сварных швов наносят несколько слоёв шпаклёвки общей толщиной, рекомендуемой производителем. Высохший слой шпаклёвки необходимо хорошо шлифовать абразивной шкуркой или другими предусмотренными инструментами.

Лаковые шпаклёвки применяют главным образом в машиностроении, клеевые и масляные — преимущественно в строительстве.

Расход шпаклёвки зависит от ее типа шпаклёвки, типа и вида поверхности, на которую она наносится, толщины слоя, вида нанесения

Литература: 1. Лакокрасочные покрытия в машиностроении. Справочник под. ред. М.М. Гольдберга, 2-е изд. М.: Машиностроение, 1974. - 576 с. *2.* Гольдберг, М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий /М.М. Гольдберг М.: Машиностроение, 1972. – 309 с. *3.* Беляева, К.П. Лакокрасочные материалы для отделки изделий из дерева / К.П. Беляева, Т.В. Тодорова, Н.Г. Штанько. -М.: Химия, 1971. - 160 с.

ЭБОНИТЫ – это продукты, которые образуются при вулканизации ненасыщенных каучуков большими количествами серы. В отличие от обычных мягких резин, эбониты находятся при комнатной температуре в стеклообразном состоянии. Частота вулканизационной сетки в эбонитах значительно выше, чем в мягких резинах. Эбонит значительно превосходит обычные резины по механической прочности. Твердость эбонитов приближается к твердости металлов и пластиков. Ненаполненные эбониты обладают высокой диэлектрической способностью. Эбонит хорошо поддается механической обработке, полированию и др. Недостаток эбонитов – хрупкость при пониженных температурах.

В отличии от мягкой резины, эбонит при нормальной температуре, не обладает высокоэластичными свойствами. Он прочен при растяжениях (52-67 МН/м^2); обладает повышенной твердостью; стоек к воздействию кислот, щелочей, солей, растительных и животных жиров; негигроскопичен, газонепроницаем.

Эбониты разрушаются сильными окислителями, ароматическими и хлорированными углеводородами. Они окисляются на ярком свету, приобретая неприятный зеленоватый оттенок.

Эбониты использовались как заменители дорогих материалов типа слоновой кости, рогов или черепахового панциря. В начале и середине XX века из эбонитов изготавливали гребни, мундштуки для трубок или сигарет, рукоятки ножей и тому подобное. В настоящее время эбониты практически вытеснены пластмассами, превосходящими эбониты по диэлектрическим и химическим свойствам.

Литература: 1. Кошелев, Ф.Ф. Общая технология резины, 3 изд / Ф.Ф. Кошелев, А.В. Корнев, Н.С. Климов. - М.: Химия, 1978. — 528 с. *2.* Химическая стойкость резин и эбонитов в агрессивных средах. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1967. - 35 с.

ЭКСТРАКЦИЯ – это процесс извлечения одного или нескольких компонентов из растворов с помощью специальных селективных жидких экстрагентов. В частности, ее применяют в производстве полимерных материалов для извлечения из растворов полимеров или реакционной смеси непрореагировавших остатков исходного сырья, продуктов синтеза и других компонентов.

Литература: 1. Общая химическая технология / под ред. А.Г.Амелина. М.: Химия, 1997. - 410 с. *2.* Общая химическая технология: в 2 кн. / под ред. И.П.Мухленова. М.: Высш. шк., 1984. – 536 с. *3*. Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгантер. М.: Высш. шк., 1990. - 520 с. *4.* Иванов, В.Г. Введение в теорию химико-технологических систем: в 2 кн. / В.Г. Иванов [и др.]. - Казань: КГТУ, 1997. – 463 с. *5*. Усачева, Т.С. Общая химическая технология полимеров. Ч.1. Основы технологии синтеза полимеризационных полимеров / Т.С. Усачева. – Иваново: Иван. гос. хим.-техн. ун-т, 2006. - 60 с. *6*. Семчаков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов / Ю.Д. Семчаков. – М.: Химия, 2003. - 368 с. *7*. Вольфсон, С.А. Основы создания технологического процесса получения полимеров / С.А. Волфсон. - М.: Химия, 1987. - 264 с.

ЭКСТРУЗИЯ РАСПЛАВА ПОЛИМЕРА – это процесс придания полимеру определенной формы. Применяется, когда перерабатываемые материалы при переходе в вязкотекучее состояние не подвергаются термической деструкции.

Большинство синтетических полимеров перерабатываются этим методом. Для этого используют экструдеры с кольцевой или плоскощелевой головкой. В случае использования кольцевой головки расплав полимера экструдируется в виде рукава, который после выхода из щели растягивается сжатым воздухом,что приводит к двухосной ориентации пленки. Этот метод наиболее производительный и экономичный. Плоскощелевой способ позволяет формовать неориентированные пленки. Пленки из кристаллизующихся полимеров после ориентации подвергают кристаллизации, которая резко улучшает прочностные показатели пленок и стабилизирует структуру.

Литература: 1. Козлов, П.В. Химия и технология полимерных пленок / П.В. Козлов, Г.И. Брагинский. - М.: Искусство, 1965. - 618 с. *2.* Воюцкий, С.С. Физикохимия процессов образования пленок из дисперсий полимеров / С.С.Воюцкий, Б.В. Штарх. - М.: Гизлегпром, 1954. - 176 с. *3*. Блошенко, А. В. Исследование диффузии молекул в полимерных пленках, содержащих центры селективной абсорбции: дис…канд. физ.-мат. Наук / А.В. Блошенко. - М.: Институт Хим. физ. РАН, 2010. - 149 с.

ЭЛАСТИЧНОСТЬ – это восстановление после переработки первоначальных размеров и форм полуфабриката; она является также причиной нежелательного явления – усадки. Общая деформация при воздействии напряжения состоит:

$$\varepsilon = \varepsilon_{упр} + \varepsilon_{вэл} + \varepsilon_{пл}.$$

соотношение между $\varepsilon_{вэл}$ и $\varepsilon_{пл}$ зависит от режима нагружения: значений напряжений и деформаций, их вида и характера изменения во времени, а также от длительности нагружения и температуры.

Литература: 1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1972-1977. *2.* Френкель, С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации / С.Я .Френкель. - М.-Л.: Наука,1965. - 270 с. *3.* Резинковский, М.М. Механические испытания каучука и резины, 2 изд. / М.М.Резиновский, А.И. Лукомская. - М.: Химия, 1968. - 500 с. *4.* Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.].- Казань: Фэн, 2003. - 536 с.

ЭЛЕМЕНТ ГАЗОСТРУКТУРНЫЙ – это регулирование структуры ячеистых полимерных материалов. Газоструктурный элемент или газонаполненные полимеры представляют собой композиционные материалы, состоящие из полимерной матрицы, наполненной газовыми включениями. Газовая фаза в таких материалах распределена в полостях, называемых ячейками. Ячейки могут иметь форму сфер, многогранников, вытянутых капилляров с размерами от нескольких микрон до нескольких миллиметров.

В зависимости от того, какое строение имее газоструктурный элемент классифицируют на следующие типы:

- ячеистые (пенопласты), содержащие изолированные газоструктурные элементы;

- пористые (поропласты), содержащие сообщающиеся газоструктурные элементы;

- синтактные или микробаллонные пеноматериалы, газоструктурный элемент которых представляют собой газовую фазу, заключенную в сферическую оболочку из монолитного материала микросферы или - микробаллоны из стекла, керамики, полимеров и других материалов), а твердая фаза состоит из этой оболочки и межфазного пространства, заполненного полимером;

- сотовые пластики, газоструктурный элемент которых состоит из газовой фазы, заключенный в объем многогранника, а твердая фаза

представлена или двумя материалами, например, гранями из бумаги или ткани и полимерного связующего, или только связующего;

- пеноматериалы со смешанным типом газоструктурного элемента.

Соотношение твердой и газовой фаз характеризуется в газонаполненных полимерах величиной кажущейся плотности ($\rho_к$). В зависимости от значений $\rho_к$ различают материалы легчайшие ($\rho_к$ = 3-50 кг/м^3), легкие ($\rho_к$ = 50-150 кг/м^3), средние ($\rho_к$ = 150-400 кг/м^3), тяжелые ($\rho_к$ = 400-700 кг/м^3) и сверхтяжелые ($\rho_к$ >700 кг/м^3).

Газонаполненные полимеры по отношению к напряжению сжатия при 50 % деформации делятся на эластичные, жесткие и полужесткие.

Эластичные – это материалы с напряжением сжатия при 50 % деформации менее 0,001 МПа, жесткие – более 0,15 МПа, полужесткие материалы занимают промежуточное положение.

Газонаполненные полимеры отличаются и химической природой вспениваемого полимера. Из термопластичных полимеров используют полистирол, поливинилхлорид, полиолефины, поликарбонат, полиметилметакрилат и др., из реактопластов – полимерные композиции из полиэфиризоционатов, фенолформальдегидных, эпоксидных и других олигомеров.

Литература: 1. Дементьев, А.Г. Структура и свойства газонаполненных полимеров: дис…док. техн. наук. Всесоюзный НИИ синтетических смол НПО «Полимерсинтез». М.:, 1977. - 413 с. *2.* Бакирова, Н.Н. Газонаполненные полимеры: учебн. пособие / И.Н.Бакирова, Л.А.Зенитова. – Казань. - КНИТУ, 2009. - 103 с.

ЭМАЛИ – это суспензии пигментов с перхлорвиниловыми, поливинилхлоридными и прочими смолами, а также другими добавками.

Техника, применяемая в ювелирном исскустве (для украшения золотых, серебряных и медных изделий), а также само изделие, украшенное эмалью. Техника эмали может быть холодной (без обжига) или горячей, при которой окрашенная окислами металлов пастозная масса наносится на специально обработанную поверхность и подвергается обжигу, в результате чего появляется стекловидный цветной слой. Эмали различают по способу нанесения и закрепления на поверхности материала. Перегородчатые эмали заполняют ячейки, образованные тонкими металлическими перегородками, припаянными на

металлическую поверхность ребром по линии узора; они передают чёткие линии контура.

Существуют эмали холодного способа нанесения.

Эмали строительные на глифталевой основе используют для внутренних отделочных работ по дереву и штукатурке. Применяют для внутренней и наружной покраски.

Литература: 1. Barsali I. B. Uropdisches Email, Herrsching, 1980. *2.* Яковлев, А.Д. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе / А.Д. Яковлев, В.Ф. Здор, В.И. Каплан. - Л.: Химия, 1971. - 254 с.

ЭНЕРГИЯ ВНУТРЕННЯЯ. Внутренняя энергия – это выраженная через переменные энтропию, объём и числа молей компонентов – U(S, V, ni) – служит характеристической функцией, обладающей свойствами термодинамического потенциала. Её минимум – условие термодинамического равновесия системы, а разность - U - Q, Дж/моль; ΔT , V =const = продукт − исходные вещества - есть не что иное, как изохорный тепловой эффект реакции.

Литература: Химические процессы в производстве полимеров: учебн. пособие / В.А. Никифоров [и др.]. - Тверь, ТГТУ, 2005. - 104 с.

ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА. Энергия Гельмгольца (F) – это функция состояния термодинамической системы (свободная энергия или изохорно-изотермический потенциал), определяемая соотношением

$$F = U - TS, \text{ Дж / моль},$$

где U – внутренняя энергия, T – абсолютная температура, S – энтропия; служит характеристической функцией, если независимыми переменными являются объём, температура и число молей компонентов системы, т.е. F(V, T, ni).

Убыль свободной энергии в равновесном изотермическом процессе в закрытой системе равна максимальной работе, производимой системой.

Литература: Химические процессы в производстве полимеров: учебн. пособие / В.А. Никифоров [и др.]. - Тверь, ТГТУ, 2005. - 104 с.

ЭНЕРГИЯ ГИББСА (G) – это функция состояния термодинамической системы (свободная энтальпия, изобарно-изотермический потенциал), определяемая равенством (H – энтальпия, S – энтропия,

T – абсолютная температура) и служащая характеристической функцией при постоянных независимых переменных (T, P). Широко используется в химической термодинамике, так как химические реакции часто протекают при постоянных независимых параметрах P, T = const. Убыль свободной энтальпии в равновесном процессе в закрытой системе при P, T = const равна максимальной полезной работе за вычетом работы против сил внешнего давления. Убывание ΔG до её минимума соответствует состоянию термодинамического равновесия системы.

Литература: Химические процессы в производстве полимеров: учебн. пособие / В.А. Никифоров [и др.]. - Тверь, ТГТУ, 2005. - 104 с.

ЭНТАЛЬПИЯ H (теплосодержание) – это функция состояния термодинамической системы, описываемая уравнением

$$H = U + PV,$$

где U – внутренняя энергия, P – давление, V – объём.

Для закрытой системы энтальпия – характеристическая функция при независимых переменных энтропии и давлении – H(S, P, ni). Изменение энтальпии при постоянных значениях давления и температуры $\Delta H_{P,T=const} = H_{продукт} - H_{исходные\ вещества} = Q$, Дж/моль − изобарный тепловой эффект процесса.

Литература: Химические процессы в производстве полимеров: учебн. пособие / В.А. Никифоров [и др.]. - Тверь, ТГТУ, 2005. - 104 с.

ЭНТАЛЬПИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ. Под кристаллизацией понимают процесс образования кристаллов при переходе вещества из термодинамически менее устойчивого состояния в более устойчивое, сопровождающийся выделением энергии - энтальпии кристаллизации ($H_{кр.}$, обычно равной по величине энтальпии плавления – $H_{пл.}$).

Процесс, как правило, протекает в среде переохлажденного пара или жидкости и является фазовым переходом вещества из нестабильного некристаллического состояния в стабильное кристаллическое.

Наиболее термодинамически устойчивой структурой является монокристалл, формирование которого обычно затруднено и требует специальных технологических усилий. Поэтому реальной практически достижимой структурой является поликристаллическая, находящаяся

в менее термодинамически устойчивом состоянии, нежели монокристалл.

При теоретическом рассмотрении процесса кристаллизации различают две его независимые стадии: зародышеобразование и рост кристаллов. Зародышеобразование по механизму возникновения первичного зародыша делят на гомогенное (самопроизвольное зарождение зародышей путем случайного, флуктуационного соединения многих молекул или групп молекул при тепловом движении их в растворе или расплаве) и гетерогенное (ограничение подвижности молекул и образование зародышей индуцируется внесением извне в раствор или расплав, например, коллоидных частиц, способных адсорбировать на себе кристаллизуемое вещество). Часто для инициирования процесса кристаллизации в подготовленную среду извне вносят готовые зародыши. Однако в любом случае процесс кристаллизации может начаться только при достаточном переохлаждении, которое не должно быть не меньше некоторого порогового значения ($T_{пор.}$).

В гомогенной среде происходит образование более выгодной кристаллической фазы. Объединение атомов или молекул в агрегат с объемом V и поверхностью W ведет при неизменном давлении и температуре к изменению свободной энтальпии.

Зародышеобразование гомогенно, если в расплаве или растворе вещества нет зародышей, которые образовались ранее, или посторонних частичек. При кристаллизации на поверхности посторонних частичек размер зародышей, с которого начинается возрастание кристалла, часто уменьшается, так как образование границы раздела между кристаллом и подложкой может быть менее затруднено, чем между кристаллом полимера и его раствором или расплавом.

В гетерогенной системе примеси, снижая поверхностную энергию, уменьшают работу по образованию зародыша, способствуя его образованию. Однако примеси частично ограничивают доступ молекул к поверхности нуклеации, поэтому с ростом концентрации примесей скорость образования зародышей, как правило, проходит через максимум.

Гетерогенное зародышеобразование состоит в использовании уже существующих поверхностей посторонних тел для уменьшения изменения свободной энергии, необходимой для первичного зародышеобразования. Согласно классической теории, критический размер зародыша становится меньшим, если происходит уменьшение свободной энергии при контакте зародыша с уже существующей поверхно-

стью. Соответственно, более низкая общая свободная энергия зародышеобразования повышает его скорость.

Известно, что полимеры по механизму кристаллизации могут быть разбиты на две группы по величине отношения удельных объёмов полностью кристаллического полимера (Vк) и полностью аморфного (Va). К первой группе относятся линейные гибкоцепные полимеры с Vк / Va < 0,9, ко второй - Vк / Va >0,9. Вторую группу представляют полимеры с массивными боковыми привесками (полипропилен, полистирол и т.д.). К этой группе относится и пентапласт, имеющий массивную боковую группу - CH_2Cl. Значения Vк и Va для пентапласта соответственно $6{,}8\cdot10^{-2}$ м^3/кг и $7{,}2\cdot10^{-2}$ м^3/кг. Vк / Va = 0,94.

Литература: 1. Манделькерн, Л. Кристаллизация полимеров / Л. Манделькерн. - М.-Л.: Химия, 1966. - 336 с. *2.* Вундерлих, Б. Физика макромолекул; пер. с англ. / Б. Вундерлих. - М.: Мир, 1976. - 623 с. *3.* Вундерлих, Б. Физика макромолекул. Т.2. Зарождение, рост и отжиг кристаллов / Б. Вундерлих. - М.: Мир, 1979. - 679 с. *4.* Mandelkern, L. Crystalline polymere // J. Polym.Sci: Polym.Simp.- 1976.- V. 54.- P. 89-90. *5.* . Hoffman, J.D., Davies G.T., Lauritzen J.I. The rate of crystallization of linear polymers with chain folding// Treatise Solid State Chem.- NewYork-London, 1976.- P.497-614. *6.* Тюдзе, Р. Физическая химия полимеров / Р. Тозе, Е. Каваи . - М.: Химия, 1977. - 296 с. *7.* Привалко, В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров /В.П. Привалко. - Л.: Химия, 1986. - 240 с.

ЭНТАЛЬПИЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПОЛИМЕРА. Для подобного рода полимеров механизм растворения включает две стадии, которые, очевидно, перекрываются. В первой – происходит диффузия подвижных молекул растворителя в полимер. Последние, разрывая межмолекулярные водородные связи, проникают между макромолекулами, образуя между ними мономолекулярный сольватный слой. У линейных полимеров с достаточно большим молекулярной массой в этой стадии происходит набухание, сопровождающееся уменьшением энгтальпии системы. Энтропия при этом остается почти неизменной или несколько уменьшается. Образование мономолекулярного сольватного слоя отделяет макромолекулы друг от друга, что облегчает дальнейшее набухание полимера. Когда набухание становится неограниченным, макромолекулы переходят в раствор. Это вторая стадия процесса, характеризующаяся постоянством энтальпии и непрерывным возрастанием энтропии.

При растворении полимера в низкомолекулярных жидкостях энтальпия смешения в большинстве случаев мала. В случае эластомеров

она, как правило, положительна. Хорошая растворимость полимера в большом числе растворителей обусловлена необычайно высокими значениями энтропии смешения. Именно с последним обстоятельством связаны и отклонения свойств растворов полимеров от свойств идеальных растворов. Теория растворов полимеров позволила рассчитать этропию смешения полимера с растворителем исходя из определения числа способов, которыми могут разместиться молекулы растворителя среди связанных в длинные гибкие цепи сегментов макромолекул (конфигурационную энтропию смешения). Несмотря на ряд существенных приближений используемой модели, полученные с ее помощью уравнения свободной энергии смешения и, соответственно, парциальных мольных свободных энергий компонентов системы (химических потенциалов полимера н растворителя) позволили объяснить важнейшие особенности поведения растворов полимеров.

Изменение энтальпии системы равно теплоте растворения полимеров с обратным знаком.

Из теории Флори-Хаггинса следует, что растворение полимера в «хороших» растворителях сопровождается существенным уменьшением энергии Гиббса, что обусловлено как выделением теплоты, так и ростом энтропии. Это означает, что силы отталкивания между макромолекулами в растворе полимера обусловлены энтропийной составляющей и взаимодействием с растворителем. В «плохих» растворителях происходит поглощение тепла, и силы отталкивания между макромолекулами имеют исключительно энтропийную природу. Рост энтропии полностью перекрывает рост энергии Гиббса вследствие межмолекулярного взаимодействия. В этих системах возможно достижение температуры Флори (положительная энтальпия смешения компенсируется избыточной энтропией), ниже которой доминируют силы притяжения между макромолекулами.

В отличие от мономеров, теплота растворения полимеров в основном обязана энтальпии сольватации, которая происходит в начальный период растворения, во время контракции. Последующее протекает уже почти без изменения энтальпии системы. А энтальпия сольватации, как правило, отрицательна. Поэтому растворение полимеров, в основном, экзотермический процесс. Лишь некоторые случаи растворения неполярных полимеров в неполярных растворителях эндотермичны. Например, при растворении каучука в толуоле.

Литература: Липатов, Ю.С. Теплофизические и реологические характеристики полимеров / Ю.С. Липатов. - Киев: Наукова думка, 1977. - 244 с.

ЭНТРОПИЯ. Энтропия (S) – это функция состояния термодинамической системы, выражающая меру термодинамической вероятности или степени неупорядоченности этой системы. В статистической термодинамике энтропия описывается уравнением

$$S = k\,lnW\,,$$

где k – постоянная Больцмана; W – термодинамическая вероятность.

Энтропия постулируется, как было описано выше, вторым началом термодинамики и служит характеристической функцией, естественными переменными которой являются внутренняя энергия, число молей компонентов (или энтальпия, давление и число молей компонентов). Согласно третьему началу термодинамики, нулевой энтропией обладает индивидуальное кристаллическое вещество при абсолютной температуре Т=0. Размерность энтропии: Дж/моль·К. Общая энтропия мономеров и полимеров описывается суммой различных видов энтропии, где $S_{тр}$ – трансляционная, $S_{вр}$ – вращательная, $S'_{вр}$ – внутреннего вращения, $S_к$ – колебательная составляющие.

Для полимеров независимо от молекулярной формы доказано, что $S_{тр} + S_{вр} + S_k + S'вр >> S + S$. Поэтому суммой ($S_{тр} + S_{вр}$) можно пренебречь. Таким образом, сумма ($S_k + S'_{вр}$) – стандартная энтропия «газообразного» полимера, которая может быть найдена полуэмпирически

Литература: Химические процессы в производстве полимеров: учебн. пособие / В.А. Никифоров [и др.]. - Тверь, ТГТУ, 2005. - 104 с.

ЭПИТАКСИЯ - направленный рост кристаллов одного типа на подложке другого. Эпитаксиальный рост кристаллов наблюдали при быстрой рекристаллизации при атмосферном давлении предварительно оплавленных фибриллярных кристаллов полиэтилена. При таких условиях расплавившиеся полимерные слои кристаллизуются лишь с образованием ламелей со сложенными цепями (рисунок), а не расплавившиеся, внутренние кристаллы с вытянутыми, являются подложкой при эпитаксиальной рекристаллизации.

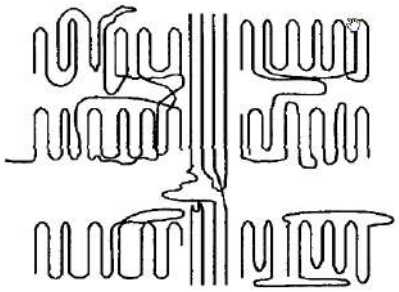


Схема расположения цепей в структурных образованиях типа «шиш-кебаб»

Часто наблюдается эпитаксиальный рост кристаллов полимера на его фибриллоподобном субстрате. Такую двойную морфологию Ландемеер назвал «шиш-кебаб» структурой. Возможна эпитаксия макромолекул, например, полиэтилена, на плоскости неполимерных кристаллах.

Литература: 1. Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. - Казань: Фэн, 2003. - 536 с. *2*. Бартенев, Г.М. Физика полимеров / Г.М. Бартенев, С.Я. Фрекель. - Л.: Химия, 1990. - 432 с.

ЭТРОЛЫ – это принятое в России название пластмасс на основе сложных и простых эфиров целлюлозы. Этролы – термопластичные материалы, не поддерживающие горения (кроме нитроцеллюлозных). Обладают хорошими физико-механическими и электроизоляционными характеристиками. Хорошо поддаются механической обработке, легко склеиваются, полируются и долго сохраняют глянец, мало электризуются. Этролы получают в виде гранул. Из этролов изготавливаются различные изделия технического и бытового значения.

Изделия из Этролов обладают высокими механическими свойствами, хорошим внешним видом, легко полируются, длительно сохраняют глянец, слабо электризуются, легко обрабатываются механическими способами и легко могут быть склеены ацетоном или другими органическими растворителями. Из Этролов изготовляют штурвалы, подлокотники, приборные щитки, кнопки и ручки для автомобилей, самолетов, судов и вагонов; детали телефонных аппаратов, трубы для природного газа, прозрачные листы для смотровых окон приборов, игрушки, оправы для очков, галантерейные товары.

Литература: 1. Седлис, В.О. Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе / В.О. Седлис. - Л.: Госхимиздат, 1958 . - 116 с. *2*. Малинин, Л.Н. Пластические массы, №8, 37 / Л.Н.Малинин, 1969. - С. 37-41.

ЭФФЕКТ ИНДУКТИВНЫЙ (ИНДУКЦИОННЫЙ) – это способность групп атомов вызывать статическую поляризацию связей в молекуле. Определяется смещениями электронных пар связей в сторону более электроотрицательных атомов. В отличие от мезомерного эффекта, характерного только для сопряжённых систем, проявляется в соединениях любого типа, причём индуктивный эффект быстро затухает с увеличением числа связей между взаимодействующими группами. Как и для мезомерного эффекта, различают положительный (+I) и отрицательный (-I) индуктивные эффекты.

Литература: Химические процессы в производстве полимеров: учебн. пособие / В.А. Никифоров [и др.]. - Тверь, ТГТУ, 2005. - 104 с.

ЭФФЕКТ МЕЗОМЕРНЫЙ – это поляризующее действие определённой атомной группировки, вызывающее статическую поляризацию сопряжённой системы связей молекулы или иона. Основан на теории мезомерии (оперирует не набором резонансных структур, а правилами электронных смещений) и обусловлен смещением π-электронов сопряжённых связей в сторону атомов с недостроенной до октета электронной оболочкой. Различают положительные (M^+) и отрицательные (M^-) мезомерные эффекты. (M+) обладают электронодонорные группы, способные к частичной или полной передаче пары электронов в общую сопряжённую систему; (M^-) - электроноакцепторные группы.

Литература: Химические процессы в производстве полимеров: учебн. пособие / В.А. Никифоров [и др.]. - Тверь, ТГТУ, 2005. - 104 с.

ЯВЛЕНИЯ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ В ПОЛИМЕРАХ – это отставание во времени реакции полимера на изменяющееся внешнее воздействие при нарастании или убывании интенсивности этого воздействия.

При растяжении макромолекулы полимера, находящиеся в конформации свернутых клубков, ориентируются в направлении растяжения. Флуктуационная сетка физических узлов затрудняет достижение равновесной конформации, соответствующей напряжению в данный момент, и поэтому реальная деформация при растяжении будет меньше равновесной.

Одним из важнейших проявлений релаксационных процессов является упругий гистерезис, сущность которого заключается в следующем. Если действовать на образец постепенно возрастающим на-

пряжением, а затем уменьшать его с той же скоростью, то кривая напряжение–деформация, отвечающая росту напряжения, не совпадет с кривой падения. То есть, изменение деформации D отстает от изменения напряжения σ. Кривая убывания деформации при понижении напряжения не возвращается в начало координат и соответствует вполне определенному значению деформации D_1, которую формально можно принять за необратимую остаточную деформацию (рисунок).

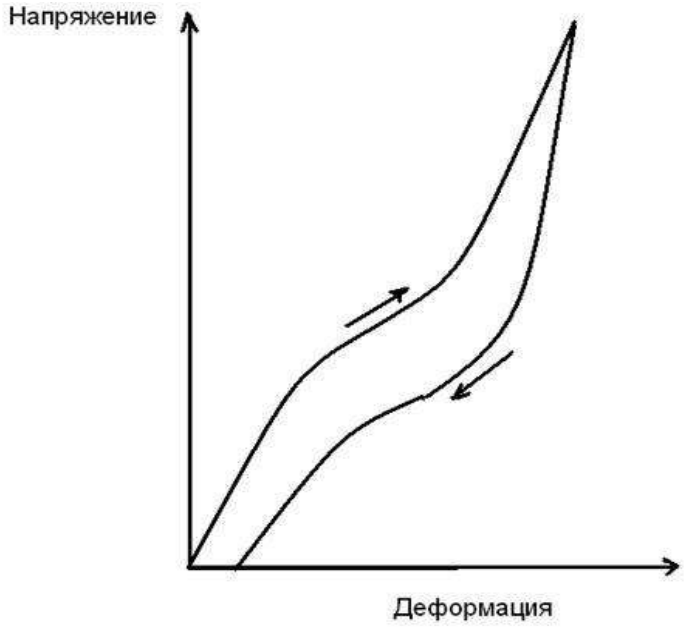
Однако со временем эта деформация постепенно убывает, поэтому ее называют кажущейся остаточной деформацией. Явление упругого гистерезиса зависит от скорости нагружения напряжения и температуры. Если время действия нагрузки равно времени релаксации ($t=\tau$), то петля вырождается в равновесную кривую.

Энергия, накопленная в образце, определяется площадью петли гистерезиса как разность удельной работы, затраченной при нагружении и разгружении образца:

$$A_{нагр} = \int_0^{D_2} \sigma_1 dD ,$$

$$A_{разгр} = -\int_{D_2}^{D_1} \sigma_2 dD ,$$

где σ_1 и σ_2 – функции изменения направления при его возрастании и убывании соответственно.



Петля гистерезиса: 1 – нагружение, 2 – разгрузка

Зависимость деформации от напряжения

Отсюда площадь петли гистерезиса

$$S = A_{нагр} - A_{разгр} = \int_0^{D_2} \sigma_1 dD - \left(- \int_{D_2}^{D_1} \sigma_2 \right) dD = \int_0^{D_2} \sigma_1 dD + \int_{D_2}^{D_1} \sigma_2 dD$$

Эта накопленная невозвращенная энергия может превращаться только в тепло, вызывающее нагревание образца. Механическую энергию, которая теряется в виде тепла, называют механическими потерями.

Гистерезисные явления особенно часто наблюдаются при эксплуатации резиновых изделий при пониженных температурах (не выше температуры стеклования), когда время релаксации велико и процессы восстановления размеров изделия после снятия напряжения происходят очень медленно.

Механический гистерезис – связан с несовпадением скоростей деформации при нагружении и разгрузке, при этом происходит отставание деформации от напряжения.

Если за время действия нагрузки успела развиться пластическая деформация (вязкое течение), то образец уже никогда самопроизвольно не восстановит своей исходной формы. Если же цикл нагружения был проведён так быстро, что вязкое течение не успело начаться, то вся «остаточная деформация» впоследствии исчезнет.

Сегментальная подвижность в полимерных материалах наиболее полно реализуется в высокоэластическом состоянии. Деформации полимеров в этом состоянии являются большими и обратимыми. Обратимость полимерных материалов, однако, носит релаксационный характер, т.е. растянута во времени.

Литература: 1. Физикохимия полимеров /А.М. Кочнев [и др.]. - Казань: Фэн, 2003. - 512 с.

СПРАВОЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Ильгиз Хазиевич ГАРАЕВ
Александр Михайлович КОЧНЕВ
Любовь Андреевна ЗЕНИТОВА
Наиль Гумерович ИБРАГИМОВ
Андрей Евгеньевич ГОЛУБЕВ
Эмиль Наилевич ИБРАГИМОВ
Руслан Айратович ГАРАЕВ

НАСТОЛЬНАЯ КНИГА ТЕРМИНОВ И ПОНЯТИЙ ДЛЯ СПЕЦИАЛИСТОВ ПОЛИМЕРНОГО НАПРАВЛЕНИЯ

Под редакцией д-ра техн. наук, проф. И. Х. Гараева

Редакторы:
Л. Г. Шевчук
Е. И. Шевченко

Подписано в печать 23.11.2016 Формат 60×84/16
Бумага офсетная Печать ризографическая 23,72 усл. печ. л.
25,5 уч.-изд. л. Тираж 200 экз. Заказ 331 «С» 310

Издательство Казанского национального исследовательского технологического университета

Отпечатано в Офсетной лаборатории Казанского национального исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68