

НАРОДНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ КУЛЬТУРЫ



К.А.АНДРИАНОВ  
Э.З.АСНОВИЧ  
А.И.ПЕТРАШКО

# ХИМИЯ БОЛЬШИХ МОЛЕКУЛ

18

1961

**НАРОДНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ КУЛЬТУРЫ**

Член-корреспондент АН СССР  
К. А. АНДРИАНОВ,  
Э. Э. АСНОВИЧ,  
А. И. ПЕТРАШКО

# Химия БОЛЬШИХ МОЛЕКУЛ

ИЗДАТЕЛЬСТВО „ЗНАНИЕ“  
Всесоюзного общества по распространению  
политических и научных знаний

Москва

1961



---

## БОЛЬШИЕ И МАЛЫЕ МОЛЕКУЛЫ

**В**ся окружающая нас живая и неживая природа построена из молекул, которые в свою очередь состоят из атомов. В настоящее время известно 103 различных атома, или, как их называют, элемента. Соединяясь между собой в различных соотношениях, атомы образуют молекулы, отличающиеся друг от друга размерами, строением, химическим составом и свойствами.

Вещества, построенные из небольшого числа атомов, называются низкомолекулярными, их молекулярный вес не превышает нескольких сотен единиц. Например, газ—кислород—состоит из молекул, построенных из двух атомов кислорода, молекулы воды состоят из двух атомов водорода и одного атома кислорода. Низкомолекулярными веществами являются различные соли, кислоты, щелочи, спирты и другие соединения.

В то же время многие вещества состоят из гигантских молекул, в состав которых входят тысячи, десятки и даже сотни тысяч атомов. Такие молекулы называются макромолекулами. Их молекулярный вес достигает сотен тысяч и даже миллионов единиц. Такие гигантские молекулы лежат, например, в основе белковых веществ, входящих в состав живых организмов; из макромолекул состоят натуральный каучук, природные смолы (копал, шеллак, янтарь и др.), высокомолекулярные синтетические материалы: смолы, каучуки, пластические массы, а также некоторые неорганические вещества.

Гигантские молекулы полимеров — это не хаотическое нагромождение атомов. Они представляют собой

длинные цепи, в которых закономерно чередуются одинаковые звенья. В синтетических полимерах эти звенья представляют собой остатки молекул исходных соединений, которые в отличие от конечных продуктов реакции — полимеров — называются мономерами.

С изменением молекулярного веса, т. е. с изменением числа связанных между собой молекул мономеров, резко меняются свойства веществ, которые эти молекулы образуют. Так, этилен — газ. Его молекулы состоят из двух атомов углерода и четырех атомов водорода. Если молекулы состоят из 50—100 связанных молекул этилена, то они образуют жидкий продукт. С увеличением длины полимерной цепи за счет присоединения еще большего количества молекул мономера консистенция вещества (полиэтилена) становится более вязкой, затем делается пастообразной и, наконец, когда молекулярный вес достигает нескольких сотен тысяч единиц, полимер делается твердым и прочным.

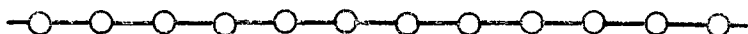
Другой пример — органическое стекло. Его молекулы — большое число связанных между собой молекул метилметакрилата, который в мономерном состоянии представляет собой легкоподвижную жидкость.

Молекулы исходных веществ соединяются между собой благодаря силам химических связей, образуя цепи макромолекул полимеров. В свою очередь эти полимерные цепи молекул связаны друг с другом межмолекулярными силами. Чем больше звеньев в полимерной молекуле, тем больше взаимодействие молекул друг с другом. Даже если силы взаимодействия между отдельными звеньями полимерных молекул малы, благодаря большому числу взаимодействующих звеньев образуется столь прочная связь между большими молекулами, что бывает легче порвать молекулярную цепь, чем вытянуть одну молекулу из окружения других.

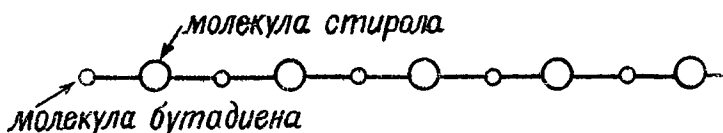
### **Структура больших молекул**

Свойства полимеров зависят не только от величины молекул, их химического состава и прочности связи между ними. Важную роль в этом отношении играет форма цепей молекул, их строение, или, как говорят, структуры полимера. Молекулы некоторых полимеров имеют так называемую линейную структуру. Такие мо-

лекулы можно представить в виде нитей, состоящих из последовательно связанных одинаковых или в определенном порядке чередующихся различных по химическому составу участков — остатков исходных мономерных соединений. Например, молекулы полиэтилена — пластмассы, широко применяющейся в технике и в быту, имеют такое линейное строение. Они состоят из огромного числа связанных в нити молекул этилена. Если молекулу этилена обозначить кружочком, то молекула полиэтилена может быть изображена в виде нитки бус, где каждая бусинка химическими силами связана с соседними:



Такое же строение имеют молекулы синтетических каучуков, однако они в большинстве случаев получаются из нескольких исходных соединений, например бутадиена и стирола. При этом молекулы бутадиена и стирола определенным образом чередуются в цепях полимерных молекул.



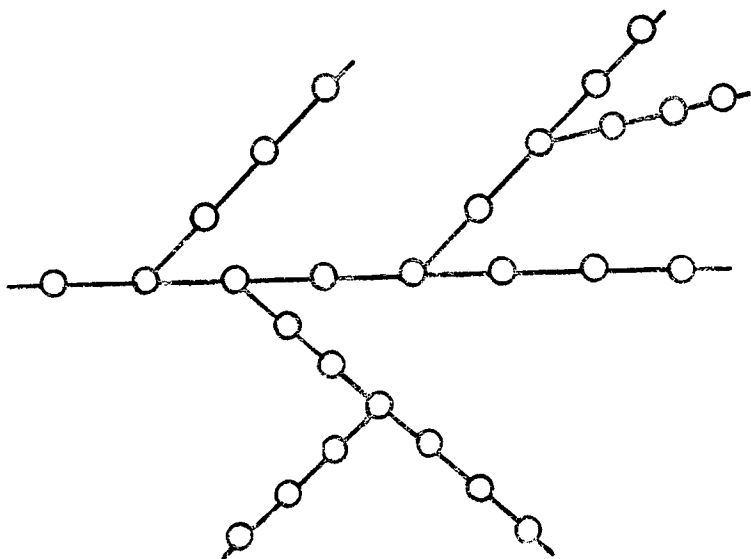
Длина таких молекул в тысячи раз больше их поперечника. Если бы увеличить диаметр молекул некоторых полимеров до толщины волоса, то их длина достигла бы одного метра.

Такие гигантские молекулы могут иметь не только вид вытянутой нити, но и быть закручены в спирали или даже перепутаны в виде клубка. Линейные молекулы пленок, волокон находятся в вытянутом, упорядоченном состоянии. В то же время молекулы каучуков скручены в виде спиралей. Благодаря спиральной форме такие молекулы обладают большой упругостью, подобно маленьким пружинкам. Прилагая внешнее усилие, молекулы можно распрямить, но стоит его устранить, как они, подобно пружине, стремятся вернуться в исходное состояние. Этим объясняются исключительная эластичность и упругость каучуков, их способность деформироваться

под нагрузкой, а затем восстанавливать свои размеры, когда нагрузка устранена.

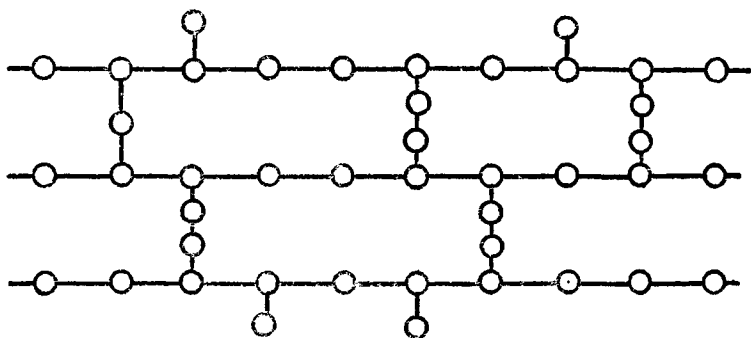
Частный случай — цикличность строения молекул. Это происходит тогда, когда линейная молекула в процессе своего роста заворачивается и соединяется концами. Благодаря циклической структуре молекул многие жидкости обладают хорошей подвижностью. Молекулы в ряде случаев могут сочетать циклические звенья, связанные линейными участками, — циклолинейная структура. Полимеры с такой структурой обладают специфическими свойствами, отличными от полимеров линейной и циклической структуры, но сочетающими особенности тех и других.

Другой тип полимерных цепей молекул — разветвленная структура. Молекулы такой структуры имеют форму ветвей деревьев. Они также могут быть построены из одинаковых или разных звеньев.



Существуют также полимеры, одинаковые или разные атомы которых располагаются в виде сетки. У этих полимеров длинные цепи больших молекул связаны короткими цепями. Такая структура больших молекул называется сетчатой, пространственной или трехмерной.

Изобразить на рисунке строение таких молекул, имеющих три измерения, трудно. Обычно сетчатую структуру полимерных молекул изображают в виде соединенных между собой линейно построенных больших молекул.



При этом химики всегда имеют в виду, что подобным образом линейные молекулы химически связаны с молекулами, расположенными над плоскостью и за плоскостью бумаги.

### Свойства полимеров

Благодаря взаимосвязи между химическим составом полимерных молекул и свойствами вещества делается возможным осуществлять целенаправленный синтез. Возьмем, к примеру, пластмассу — полиэтилен, получаемый из этилена. Если один атом водорода в молекуле этилена заменить хлором, получится новое газообразное вещество — хлористый винил. Полимер, полученный из этого вещества, — поливинилхлорид (или, как его чаще называют в быту, полихлорвинил) обладает новыми интересными свойствами. В отличие от полиэтилена поливинилхлорид не горит, а наоборот, способен при действии пламени разлагаться с выделением большого количества газообразных продуктов, способствующих угасанию пламени. Это его свойство широко используется в технике.

Если в молекуле поливинилхлорида атом хлора заменить на гидроксильную группу, получается полимер с совершенно новыми свойствами. Из такого полимера, называемого поливиниловым спиртом, получают нити, которые способны растворяться в воде. Но в отличие от



Других известных водорастворимых полимеров растворимость нитей поливинилового спирта имеет одну очень интересную особенность: они легко растворяются в свободном, ненапряженном состоянии, но при действии растягивающей нагрузки теряют способность растворяться. Если к такой нити подвесить гирьку и опустить гирьку на нити в стакан с водой так, чтобы гирька не касалась дна, нить от действия воды не разрушается и гирька может висеть сколь угодно долго. Стоит гирьку опустить на дно и тем снять с нити нагрузку, как она мгновенно растворится и гирька останется на дне. Это интересное свойство нитей из поливинилового спирта в сочетании с абсолютной безвредностью для организма позволило использовать их в хирургической практике. Такие нити используют для зашивания на теле швов после операции. Пока шов не срастется, нить находится в натянутом состоянии и не разрушается. По мере срастания тканей напряжения в нити пропадают, и она рассасывается в организме. Таким образом устраняется необходимость снимать швы.

Это же свойство нитей из поливинилового спирта позволяет использовать их в кондитерском деле и других областях.

Не менее разительные превращения происходят с полиэтиленом, если атомы водорода в его гигантских молекулах заменены на атомы фтора. Такой полимер получают из тетрафторэтилена, и называется он политетрафторэтиленом, или фторопластом-4.

Фторопласт-4 обладает исключительной химической стойкостью. Он не боится действия сильных кислот, щелочей и даже «царской водки». Он механически прочен, устойчив к действию истирания.

Политетрафторэтилен — самый устойчивый к действию сильных нагревов органический материал. Он выдерживает длительное нагревание при температуре  $200^{\circ}$ , в то время как большинство органических полимеров разрушается при температуре  $100\text{--}130^{\circ}$ , и только некоторые могут длительно работать при температуре  $150\text{--}180^{\circ}$ .

Не менее существенное влияние на свойства полимера оказывает структура цепей молекул.

Полимеры с линейными цепями молекул обладают, как правило, плотной упаковкой цепей, поэтому силы

взаимного притяжения молекул велики, что определяет их высокую механическую прочность. При нагревании силы взаимодействия между цепями молекул ослабляются, и появляется возможность сдвига отдельных молекул друг относительно друга, а следовательно, облегчается деформация полимера. Чем выше температура, тем большей текучестью обладает полимер. При охлаждении полимера межмолекулярные силы взаимодействия восстанавливаются, и полимер снова приобретает прежнюю механическую прочность. Такие полимеры называются термопластичными. Полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид — все это термопластичные полимеры. Процессы, протекающие в таких полимерах при нагревании, обратимы, поэтому они могут подвергаться многократному действию нагрева, и свойства их при этом остаются неизменными.

Пластичность, которую приобретают полимеры в нагретом состоянии, является основой, на которой построены процессы их переработки в изделия. Одним из таких процессов является горячее формование. Под действием нагрева и давления в пресс-формах полимерам придается необходимую конфигурацию благодаря их способности в текучем пластичном состоянии заполнять все свободные полости формы. Такой способ переработки полимеров более экономичен и более прост, чем механическая обработка, и, кроме того, позволяет получать изделия такой сложной конфигурации, которая не всегда может быть достигнута механическим путем.

Другой способ переработки термопластичных полимеров — экструзия, т. е. выдавливание расплавленного полимера через отверстия в специальном приспособлении — мундштуке. Расплавленный полимер по выходе из мундштука охлаждается и сохраняет приданную ему форму. Этим способом получают из термопластов пленки, волокна, а также шланги, изоляционные покрытия проводов и т. п.

Полимеры разветвленной структуры обладают, как правило, меньшей плотностью упаковки полимерных цепей молекул, поэтому силы взаимодействия между полимерными цепями меньше и, следовательно, они обладают большей подвижностью. Полимеры с цепями молекул такой структуры обладают меньшей твердостью, но зато большей упругостью, пластичностью.

Полимеры с пространственной структурой цепей молекул не плавятся при нагревании. Сшивающие мостики между цепями молекул не дают возможности приобрести подвижность цепям и смещаться друг относительно друга даже при значительном нагревании, при котором уже начинается разрыв полимерных молекул (деструкция) и разложение полимера. В таком состоянии находятся связующие вещества стеклопластиков и других видов пластмасс, где отсутствие деформации при нагреве является ценным свойством.

Многие полимеры обладают линейной или разветвленной структурой молекул, но при нагревании цепи молекул сшиваются мостиками и, таким образом, образуется пространственная структура цепей молекул. Такие смолы называются терморезактивными. Они в исходном состоянии, как и термопласты, благодаря линейной или разветвленной структуре цепей молекул плавятся и размягчаются. Но их молекулы химически активны при нагревании, поэтому между ними происходят химические реакции, которые приводят к образованию сшитых молекул. Полимер после охлаждения приобретает твердость, прочность, при повторном нагревании он уже не размягчается. Примером терморезактивных смол могут служить фенолформальдегидные, эпоксидные, некоторые полиэфирные и другие.

Структура молекул смол оказывает существенное влияние на их растворимость. Полимеры сшитой структуры нерастворимы, в то же время полимеры линейной и разветвленной структуры, как правило, растворяются в органических растворителях с образованием лаков. Чем плотнее упаковка цепей молекул, чем больше взаимодействие между ними, тем труднее молекулам растворителя проникнуть между молекулами полимера и растащить их по всему объему растворителя.

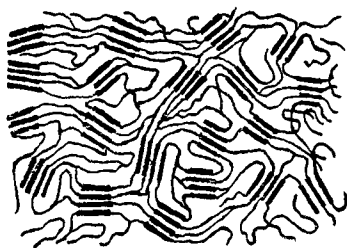
Многие специфические свойства полимеров связаны с высоким молекулярным весом их молекул. Понятие молекулярный вес полимера в известной степени условно. Дело в том, что в процессе образования полимерных молекул из мономерных число соединяющихся в большие молекулы мономерных звеньев не остается строго постоянным. Наряду с очень большими молекулами образуются молекулы меньших размеров и даже совсем маленькие, рост которых по тем или иным причинам

прекращается раньше. Обрыв роста полимерной цепи молекулы может происходить из-за наличия примесей и ряда других факторов, неизбежных в каждом процессе. Таким образом, образуется смесь молекул разного молекулярного веса, т. е. по существу полимер представляет собой смесь продуктов различного молекулярного веса. Говоря о молекулярном весе полимера, имеют в виду только средний молекулярный вес, от которого отдельные молекулы могут отличаться, и весьма существенно, в ту или иную сторону. Так, в полимере, имеющем средний молекулярный вес 100 000, могут содержаться молекулы, вес которых колеблется от 10 000 до 500 000 и даже в более широких пределах.

Благодаря этому высокомолекулярные соединения не имеют четко выраженной точки плавления, которая характерна для кристаллических веществ: при нагревании они сначала размягчаются, а затем постепенно превращаются в вязкую жидкость. Переход из твердого в жидкое состояние у полимеров происходит в некотором температурном интервале. Чем более широкий интервал молекулярных весов молекул, образующих полимер, тем шире температурный интервал, в котором полимеры плавятся, и наоборот: полимеры, молекулы которых мало отличаются по молекулярному весу, плавятся в узком диапазоне температур.

Чем выше молекулярный вес полимеров, тем выше механическая прочность пластмасс, пленок, волокон, упругость и механическая прочность каучука, смол и лаков.

Некоторые полимеры, например полиэтилен, полистирол, полипропилен, полиэтилентерефталат и другие, имеют более или менее сильно выраженное кристаллическое строение, т. е. ту или иную степень упорядоченности цепей молекул, которую схематически можно изобразить так, как показано на рисунке.



Температурный интервал плавления таких полимеров тем уже, чем больше степень их кристалличности, т. е.

чем бóльшая часть молекул находится в упорядоченном состоянии. Кристалличность структуре полимерных молекул придают специальными технологическими приемами, основанными на растяжении полимера в тонких слоях (например, пленок, волокон), при этом облегчается ориентация молекул в направлении растяжения.

Кристаллические полимеры в отличие от аморфных (т. е. не имеющих упорядоченного расположения молекул) обладают большей плотностью, твердостью и жесткостью, повышенной механической прочностью, одновременно меньшей упругостью и эластичностью.

Полимерные вещества нелетучи, так как их молекулы очень громоздки и находятся в условиях сильного взаимного притяжения. Их нельзя перегнать, как это можно сделать с низкомолекулярными продуктами, например водой, спиртом. При нагревании у них раньше начинается разрушение (деструкция) полимерных молекул, чем даже самые маленькие по размеру молекулы приобретут достаточно энергии, чтобы из жидкости перейти в паробразное состояние.

Большие молекулы могут вступать в различные химические реакции с высоко- и низкомолекулярными соединениями, однако химические реакции в звеньях больших молекул затруднены вследствие малой подвижности цепей и возможности их разрыва в условиях реакции.

Плотность полимеров сравнительно невысока и составляет  $0,9—2,3 \text{ г/см}^3$ , т. е. пластмассы в 5—8 раз легче стали. В то же время некоторые из них по удельной прочности равны стали и даже превосходят ее.

Полимеры обладают целым комплексом других ценных химических и физических свойств — электроизоляционных, теплоизоляционных и других, которые обеспечили им широкое применение в технике и в быту.

## Органические и неорганические полимеры

Все известные полимерные соединения делятся на две большие группы — органические и неорганические. В основе органических полимеров лежит углерод. Атомы углерода, соединяясь между собой, образуют цепи молекул, их скелет, обрамленный атомами водорода или

группами атомов, в которых наряду с углеродом и водородом могут присутствовать атомы других элементов. В скелете молекул, помимо атомов углерода, также бывают периодические включения атомов кислорода, азота, серы и других элементов. Если скелет молекул построен только из атомов углерода, их называют карбоцепными; в случае, если атомы углерода периодически чередуются с атомами других элементов, их называют гетероцепными. Но те и другие являются органическими полимерами, так как в составе цепей молекул содержится углерод, и химия таких продуктов — это по существу химия углерода и его соединений.

Если все органические полимеры роднит наличие в них углеродных и углеводородных связей, то мир неорганических полимеров характеризовать таким единым признаком значительно труднее. До недавнего времени неорганические полимеры по существу ограничивались окружающей нас неживой природой: песок, каолин, асбест, силикаты, слюда, горный хрусталь и другие вещества. Среди элементов, входящих в состав молекул этих веществ, основное значение имеют кремний и кислород.

Помимо кремния, их молекулы содержат атомы других металлов — алюминия, магния, кальция, титана, марганца и т. д. Соединяются атомы кремния и других металлов между собой не непосредственно (как атомы углерода в органических соединениях), а через атомы кислорода.

В большинстве случаев расположение атомов в молекулах строго определенное, благодаря чему многие молекулы таких веществ имеют кристаллическое строение. Такие кристаллы характеризуются хрупкостью, твердостью. Сшитая структура молекул полностью исключает возможность их растворения в растворителях, а отсюда невозможность получать из них пленки и волокна.

Единственным неорганическим природным полимером волокнистого строения является асбест. Кроме того, в последнее время получило развитие производство стекловолокна, а также волокна из некоторых неорганических пород. Большинство неорганических полимеров не размягчается при нагревании, а температура их плавления лежит в области температур выше  $1000^{\circ}$ .

В настоящее время химики научились создавать неорганические полимеры синтетическим путем. Молекулы таких полимеров строят с использованием атомов фосфора, азота, бора, серы, кремния и других элементов. В отличие от природных такие неорганические полимеры обладают в некоторых случаях гибкостью и эластичностью, в других твердостью и прочностью; они переходят в растворы, испаряя которые можно получать тонкие пленки; они в ряде случаев размягчаются и плавятся при нагревании, что делает возможной их технологическую переработку в изделия. Однако эти работы, несмотря на огромный теоретический и практический интерес, находятся еще в основном в стадии научного изучения и исследований.

В настоящее время известно много органических полимерных веществ. Но, несмотря на ценнейшие свойства органических синтетических полимеров, они не в состоянии удовлетворить все более и более сложные требования, выдвигаемые непрерывно развивающейся техникой и другими отраслями народного хозяйства. Это особенно связано с бурно развивающейся техникой больших скоростей и интенсивных процессов, которые предъявляют к материалам требование устойчивости к действию повышенных нагревов.

Органические полимеры в своем большинстве допускают длительную эксплуатацию при температурах, не превышающих  $130^{\circ}$  и только в отдельных случаях  $150^{\circ}$ . Это связано с тем, что в основе цепей молекул органических полимеров лежат углеродные связи. При нагревании такие связи легко поддаются разрыву, особенно под действием кислорода воздуха. Такой разрыв полимерных молекул (деструкция), приводящий к разрушению полимера, называется термоокислительной деструкцией. Устойчивость различных полимеров к термоокислительной деструкции зависит от многих факторов: химического состава и структуры цепей полимерных молекул, плотности их упаковки и т. д. Но даже в лучшем случае нагревостойкость органических полимеров сравнительно невысока. В то же время природные неорганические полимеры, например кварц, асбест, слюда и другие, выдерживают температуру  $1000^{\circ}$  и даже выше. Такая высокая нагревостойкость этих полимеров связана с тем, что элементы, входящие в состав молекул, связаны с атомами

кислорода, а такая химическая связь наиболее устойчива к термоокислительной деструкции.

Неорганические полимеры трудно использовать самостоятельно из-за сложности переработки в изделия. Их очень часто применяют в композиции с различными связующими составами, однако нагревостойкость такой композиции определяется нагревостойкостью связующего, которая значительно ниже допустимой для неорганических полимеров.

Возьмем, к примеру, слюду. Благодаря исключительным электроизоляционным свойствам и механической прочности слюда является важнейшим электроизоляционным материалом для электрических машин высокого напряжения. Но использовать слюду в чистом виде в целях изоляции невозможно ввиду ограниченных размеров пластинок слюды. Для получения листов слюдяных изоляционных материалов пластинки слюды склеивают между собой или наклеивают на подложку при помощи синтетических лаков. Теплостойкость таких материалов ограничена теплостойкостью лаков. Тем самым использовать высокую нагревостойкость слюды (а она может переносить длительно, без ухудшения своих свойств нагревание при температурах  $500\text{—}600^\circ$ ) оказывается невозможно, так как при температурах, превышающих допустимые, связующее быстро разрушается, что приводит к разрушению электроизоляционного материала, потере им механических и диэлектрических свойств и, как следствие, к выходу из строя электротехнического оборудования. Как все же использовать высокую нагревостойкость неорганических полимеров? Как получить полимеры, которые, сохраняя важнейшие свойства органических — эластичность, гибкость, плавкость, растворимость, перерабатываемость, — обладали бы нагревостойкостью неорганических?

Химикам удалось перекинуть мост между миром органической и неорганической природы и создать новые полимеры, которые по структуре цепей молекул и по свойствам сочетают в себе характерные элементы тех и других высокомолекулярных соединений. Эти полимеры получили название кремнийорганических (см. стр. 37).

Основу цепей их молекул, скелет, составляют неорганические элементы: кремний и кислород (а также возможны периодические включения атомов алюминия, ти-



тана, фосфора и других), т. е. то, что имеет место в молекулах неорганических полимеров. Но обрамлены эти неорганические цепи органическими группами атомов, так же как у органических полимеров. Благодаря неорганической основе эти полимеры имеют повышенную нагревостойкость, характерную для кварца, алюмосиликатов. А наличие органического обрамления цепей молекул позволяет сохранить им гибкость, подвижность, что характерно для молекул органических полимеров.

Такие полимеры занимают как бы промежуточное место между органическими и неорганическими. Они в настоящее время прочно завоевали важное место в народном хозяйстве, особенно в энергетике, транспорте, металлургии, авиации, ракетной технике и многих других областях.

### Как получают полимеры

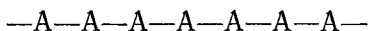
Величайшим достижением современной химии является разработка методов получения искусственных и синтетических полимеров.

Искусственными полимерами называются такие, которые образуются при химической обработке природных. Целлюлоза является одним из наиболее широко используемых естественных материалов, пригодных для переработки в искусственные пленки и волокна. Путем химической обработки целлюлозы получают вискозу, а из нее — широко известное волокно для вискозного шелка. Это волокно применяется для изготовления одежды и многих технических целей. Молекулы вискозы отличаются от молекул исходного вещества, но скелет молекулы целлюлозы сохраняется. Вискозный шелк обладает по сравнению с целлюлозой лучшей теплостойкостью, водо- и влагостойкостью, он устойчив к действию многих химикатов, легко разрушающих целлюлозное волокно. Важным свойством вискозных волокон является их высокая механическая прочность. Веревка толщиной в 1 см, свитая из тонких нитей вискозного шелка, выдерживает без разрушения груз в 10 т.

В отличие от искусственных синтетические полимеры получают из соединений с малыми молекулами (мономерами). Разработка методов осуществления химических реакций, в результате которых молекулы мономеров соединяются в гигантские полимерные молекулы, является

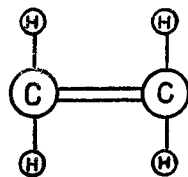
одной из важнейших задач химии высокомолекулярных соединений. В настоящее время известен ряд методов, позволяющих получать полимеры из газообразных или жидких мономерных веществ. В зависимости от типа и химического состава исходных соединений, а также от свойств конечных продуктов используют те или иные методы синтеза полимеров.

**Полимеризация.** Принцип этой реакции состоит в том, что молекулы мономеров под воздействием специальных веществ (так называемых катализаторов или инициаторов) соединяются между собой в молекулы больших размеров, образуя длинные цепи линейной, разветвленной или сетчатой структуры, причем при соединении молекул друг с другом не происходит изменения их химического состава, и таким образом образующийся полимер не отличается по составу от исходного мономера. Если обозначить молекулу мономера буквой А, то полимерную молекулу можно схематически представить так:



В реакцию полимеризации могут вступать не все соединения, а только такие, молекулы которых содержат так называемые двойные или тройные связи. Например, молекула этилена состоит из двух атомов углерода и четырех атомов водорода. Представим себе, что каждый атом углерода связан химическими связями с двумя атомами водорода, а между собой — двумя связями. Обозначив, как это принято в химии, атом углерода С и атом водорода Н, схематически молекулу этилена можно представить себе так, как изображено на рисунке.

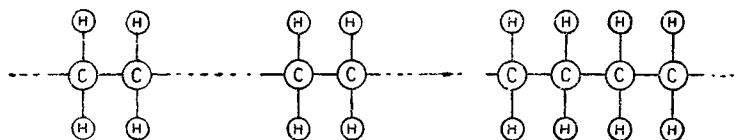
Одна из двойных связей легко разрывается, при этом оставшаяся связывает атомы более прочно.



Разорвав одну связь между атомами углерода, мы не разрушим молекулу, но атомы углерода приобретут активность и способность использовать освободившиеся связи для соединения с другими такими же активированными молекулами. Вот как можно изобразить этот процесс (см. стр. 18).

Так соединились две молекулы этилена в одну. Но в этой новой молекуле на концах сохранились два актив-

ных атома углерода, к которым таким же образом могут присоединиться другие активные молекулы этилена. Этот процесс, продолжаясь далее, приводит к получению громадных молекул большого молекулярного веса.



Реакцией полимеризации получают полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат (органическое стекло), политетрафторэтилен и многие другие.

Раскрытие двойных связей осуществляется катализаторами. Оно может происходить в ряде случаев под действием ультрафиолетовых лучей, рентгеновских лучей, тепла и других факторов. Иногда эти факторы не обеспечивают процесса полимеризации сами по себе, но облегчают условия действия катализирующих веществ.

В зависимости от типа катализаторов, применяемых для полимеризации, структура цепей полимерных молекул может быть различной. В одних условиях образуются полимерные молекулы, у которых элементарные звенья, составляющие полимерную молекулу, имеют различное пространственное расположение боковых групп, в других — строго регулярное пространственное расположение. Полимеры с такой регулярной структурой молекул носят название изотактических. Упаковка нитей молекул в таких полимерах значительно плотнее, а поэтому силы взаимодействия между ними больше. Благодаря этому изотактические полимеры обладают более высокой прочностью, твердостью и теплостойкостью, чем обычные того же состава. Так, изотактический полистирол размягчается только при  $220^{\circ}$ , а обычный — при  $80^{\circ}$ . Обычные полимеры пропилена представляют собой вязкие жидкости, в то же время изотактический полипропилен имеет температуру плавления выше  $160^{\circ}$  и пригоден для изготовления высококачественного волокна.

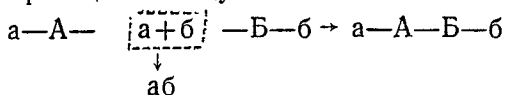
**Сополимеризация.** В ряде случаев для получения полимеров используют не одно, а два или несколько исходных мономеров. Этот частный случай полимеризации на-

зывают сополимеризацией (т. е. совместной полимеризацией). Полимерные молекулы в этом случае состоят из чередующихся участков, отвечающих по химическому составу каждому из исходных мономеров. Взяв, например, в реакцию сополимеризации мономеры А и Б, мы получим молекулы, схематически имеющие вид:



Таким методом можно получать сополимеры, совмещающие в себе характерные свойства полимеров, получаемых из каждого исходного компонента в отдельности. Например, полистирол механически прочен, но хрупок; полимеризацией бутадиена получают мягкий эластичный каучук. Проводя сополимеризацию стирола с добавками бутадиена, можно получить сополимер, который, в зависимости от соотношения компонентов, обладает той или иной упругостью и эластичностью, вплоть до каучукоподобных материалов. Методом сополимеризации получены каучуки с повышенной бензо- и маслостойкостью (акрилонитрильные каучуки), высокой химостойкостью и теплостойкостью (фторкаучуки), способностью к вулканизации без применения серы (карбоксильные каучуки) и т. п.

**Поликонденсация.** Принципиально отличным методом получения полимерных молекул является поликонденсация. В этом процессе соединение мономерных молекул между собой происходит за счет реакции между ними, идущей с выделением тех или иных побочных продуктов. Например, обозначив молекулу одного из реагирующих веществ в виде «а-А-а» и второго «б-Б-б» (а и б — реакционно-способные группы), мы можем изобразить схематически реакцию между ними в общем виде так:



Как видим, произошло соединение двух молекул реагирующих веществ в одну, но при этом выделилось вещество аб. Образовавшаяся молекула содержит также группы, способные дальше вступать в реакцию с мономерами, и, таким образом, благодаря дальнейшему присоединению новых мономерных молекул происходит рост полимерной цепи. При этом присоединение каждой новой

молекулы сопровождается выделением молекулы продукта реакции — вещества аб. В результате по химическому составу полимерные молекулы несколько отличаются от исходных мономеров.

Обязательным условием образования высокополимерного вещества является наличие в молекулах исходных мономеров по крайней мере двух реакционно-способных групп. В процессе полимеризации образование больших молекул также происходит только потому, что раскрытие одной двойной связи приводит к образованию двух реакционно-способных атомов углерода. Если мономеры имеют две реакционно-способных точки, процесс роста молекул идет в двух направлениях и приводит к образованию линейных молекул; если число реакционно-способных точек три и более, то образуется пространственная сшитая структура полимерных цепей молекул.

Используя это обстоятельство, химики создали полимеры различной жесткости и эластичности. Методом поликонденсации получают такие важные полимеры, как фенолформальдегидные, карбамидные, меламиноформальдегидные, применяющиеся в качестве клеевых и связующих составов в производстве слоистых пластмасс, фанеры, пенопластов и т. п.

Поликонденсацией получены также полиамиды и полиэфиры, которые перерабатывают в высокопрочные волокна и пленки (анид, найлон, терелен).

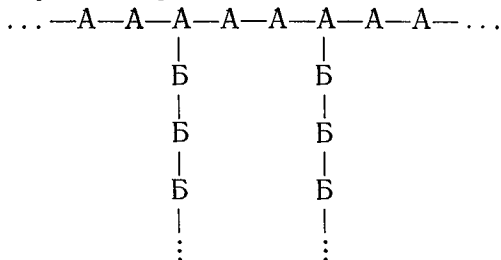
Сравнительно новыми полимерами, полученными этим методом, являются поликарбонаты, имеющие температуру плавления около  $250^{\circ}$ , применяемые для переработки в волокна, пленки и пластмассы.

**Привитая сополимеризация.** Несмотря на большие возможности, открывающиеся при применении методов поликонденсации и сополимеризации, они не всегда позволяют синтезировать полимеры с заранее заданными свойствами. Причина заключается в том, что образующиеся в этих процессах полимерные молекулы в большинстве случаев состоят из беспорядочно расположенных звеньев.

Кроме того, реакция сополимеризации не может быть использована для направленного изменения свойств природных или синтетических высокомолекулярных соединений и оказывается малоприменимой в случае необходимости осуществить совместную полимеризацию мономеров.

ров, резко отличающихся по своей реакционной способности. Желание устранить эти недостатки привело в последнее время к открытию новых перспективных методов получения полимеров. Впервые эта проблема нашла свое решение в Советском Союзе. Еще в 1945—1946 годах были принципиально разработаны новые способы синтеза, один из которых известен ныне под названием привитой сополимеризации.

Сущность этого способа состоит в том, что полимеризацию мономера проводят в присутствии полимера, полученного из другого мономера. Исходный полимер при этом должен обладать активными центрами, к которым присоединяются растущие цепи молекул из полимеризуемого мономера. Таким образом, полимеризуя мономер Б в присутствии полимера, построенного из звеньев мономера А, получают новый полимерный продукт, цепи молекул которого построены по такой схеме:



Этот метод можно сравнить с тем, который применяют в своей практике садоводы, прививая один сорт плодового дерева к другому, и тем самым получают плоды, которые сочетают в себе наиболее ценные качества того и другого сорта. Также и химики, «прививая» один полимер к «стволу» или боковым группам другого полимера, получают «гибрид», обладающий свойствами исходных веществ.

Метод привитой сополимеризации позволяет получать полимеры с заданными свойствами, т. е. осуществлять направленный синтез. Мы уже говорили, что полистирол, обладая высокой прочностью и электроизоляционными свойствами, в то же время очень хрупок, горюч, набухает и разрушается в бензине и маслах. В то же время поливинилхлорид эластичен, устойчив к действию бензина и масел, не воспламеняется. Если полимеризовать стирол в присутствии поливинилхлорида, то образуется приви-

гой сополимер, достаточно твердый, но в несколько раз менее хрупкий, чем полистирол. Электроизоляционные свойства такого сополимера близки к полистиролу и в то же время он более огнестоек и устойчив к действию бензина и масел, чем последний.

**Блок-сополимеризация.** В этом процессе используют для построения молекул-гигантов блоки сравнительно невысокого молекулярного веса, построенные из разных мономеров и содержащие реакционно-способные концевые точки, что обеспечивает связывание этих блоков в длинные цепи молекул. Схематически молекулы блок-сополимеров имеют такой вид:



Этим методом из полиэфиров и диизоцианатов получен новый тип синтетического каучука с высокими механическими свойствами и большой стойкостью к истиранию. Блок-сополимеризация жидких тиоколов и эпоксидных смол дает эластичные, твердые и прочные продукты, широко используемые в качестве клеев, защитных покрытий и пластических масс. Блок-сополимеризация эпоксидных смол с фенольными, полиамидными и другими смолами позволяет создавать пластмассы, обладающие высокой ударной прочностью и теплостойкостью. Из блоков полиэтиленгликоля и терефталевой кислоты получают высокопрочные волокна.

**Механо-химические способы синтеза.** В последнее время широкое распространение получили различные механо-химические и физико-химические методы синтеза полимеров. При интенсивной механической переработке полимеров, например, в горячих вальцах с очень малым зазором и большой фрикцией (т. е. трением, развивающимся благодаря разнице в окружных скоростях их вращения), молекулы испытывают действие значительных механических усилий, которые приводят к разрыву полимерных цепей с образованием больших активных радикалов (макрорадикалов). При совместном дроблении полимерных молекул, различающихся химическим составом, образуются различные макрорадикалы, которые, взаимодействуя друг с другом, связываются с образованием нового сополимера блочной или привитой структуры.

Советские химики впервые показали, что процесс раз-

рыва полимерных молекул с образованием макрорадикалов может происходить также при замораживании их в водной среде или в среде некоторых органических растворителей. Этот эффект основан на том, что при замерзании воды или органических растворителей развиваются весьма значительные давления, которые и вызывают разрыв больших молекул.

Такой же результат может быть достигнут при воздействии на полимерные молекулы ультразвука. Этот метод синтеза полимеров находится в стадии развития и, несомненно, имеет большие перспективы. Уже в настоящее время нашли применение в промышленности полученные таким способом сополимеры эпоксидных и фенольных смол, полистирола с каучуком и другие. Из них получают пенопласты, используют для целей электрической изоляции и т. п.

В настоящее время широко исследуется действие интенсивного радиоактивного облучения на полимерные молекулы и свойства материалов, связанные с изменениями в их структуре. Установлено, что эффект, который оказывает действие радиации, для разных полимеров различен. Одни полимеры, будучи подвергнуты радиоактивному облучению, резко улучшают физико-химические и механические свойства. Например, полиэтилен и полистирол в результате такой обработки приобретают повышенную теплостойкость, твердость и стойкость к различным химическим веществам. На другие полимеры, например полиизобутилен, полиметилметакрилат (органическое стекло), радиоактивное облучение оказывает разлагающее действие: их полимерные цепи молекул разрушаются с образованием низкомолекулярных продуктов, вплоть до исходных мономеров.

Наука о полимерах является одной из молодых, но в настоящее время бурно развивающейся самостоятельной отраслью знания, открывающей широкие горизонты в изыскании путей создания новых полимеров и областей их использования. Направленная ранее на создание заменителей слоновой кости, металла, дерева, каучука, целлюлозы и других природных материалов, она превратилась в настоящее время в мощное орудие создания новых веществ, которые по своим свойствам превосходят природные и даже обладают такими, которыми природные материалы не обладают.



---

## ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

### Пластические массы

**Н**екоторые пластмассы состоят только из полимера, другие представляют собой композицию, в которой, кроме полимера, присутствуют различные наполнители (древесная мука, тальк, сажа, окислы различных металлов, целлюлозное, асбестовое, стеклянное волокна и ткани, бумага и др.) для придания механической прочности, пластификаторы — малолетучие органические жидкости, придающие пластичность и устраняющие хрупкость, красители и другие компоненты. Но основой любой пластмассы являются высокомолекулярные полимерные вещества, связывающие воедино все компоненты; их поэтому так и называют связующими.

В зависимости от типа полимеров, структуры их молекул различают термопластичные полимеры (термопласты) и терморезистивные. Выше мы говорили о различии между ними. К термопластам относятся такие широко известные пластики, как полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат и другие. Методы переработки пластмасс основаны на придании им пластичности под действием нагрева и последующего оформления в изделия нужной конфигурации с помощью давления. К таким методам относятся литье под давлением, горячее прессование, экструзия, выдувание. Эти методы переработки экономичны, так как практически не дают отходов производства, не требуют последующей обработки деталей, например полировки, поскольку в процессе формования они приобретают гляцевитую гладкую поверхность.

Одновременно пластмассы хорошо поддаются механической обработке: обточке, сверловке, штамповке, резке и т. п.

Все это в сочетании с многообразием свойств сделало пластмассы ценнейшим материалом в производстве технических изделий и предметов бытового назначения.

Всем хорошо известна посуда, пузырьки, бутылки, игрушки из полиэтилена.

Тара из полиэтилена весьма пригодна для хранения молока и других скоропортящихся продуктов и, несомненно, заменит стекло и металл при приготовлении консервов. Полиэтиленовые трубы применяются для пропускания химически активных жидкостей, а также для сооружения водопроводной сети. Такие трубы легко изготавливаются, просто монтируются, не подвергаются коррозии. Их применение исключает опасность разрушения и выхода из строя вследствие замерзания воды. Благодаря гладкой поверхности эти трубы оказывают меньшее сопротивление потоку воды, поэтому их пропускная способность выше, чем у металлических труб того же диаметра. Полиэтиленовые трубы с успехом могут быть использованы для водоснабжения полей в засушливых районах. Особенно это эффективно в песчаных районах, где в ирригационных каналах теряется 30—50% воды, уходящей в землю. Применение полиэтилена в технике связи позволило создать кабели для передачи энергии при очень высоких частотах. В настоящее время имеются кабели с полиэтиленовой изоляцией, которые позволяют использовать их для передачи одной телевизионной программы или организации 960 телефонных связей.

Пластифицированный поливинилхлорид обеспечивает получение прекрасного линолеума, более устойчивого к истиранию, чем обычный, плиток для настила полов и декоративного оформления стен.

Одно из важнейших применений поливинилхлорида в электротехнике — защитные оболочки силовых кабелей, где он заменяет дорогой и дефицитный свинец. Эта замена резко снижает вес кабелей, а также оздоравливает труд рабочих. Такие оболочки не подвержены электрохимической коррозии и не страдают от сильных вибраций. Органическое стекло (полиметилметакрилат) в отличие от обычного обладает хорошей ударной прочностью, может легко формоваться, обрабатываться меха-

нически. У него есть и еще одно ценное свойство — способность пропускать ультрафиолетовые лучи (до 73%), которые по существу полностью поглощаются обычным стеклом. Это позволяет застеклять парники и оранжереи полиметилметакрилатом, не лишая при этом растения ценных солнечных лучей. Органическое стекло используется для остекления кабин самолетов и автомобилей, в качестве предохранительных стекол для приборов и аппаратов, часового и оптического стекла.

Политетрафторэтилен (фторопласт-4) по химической стойкости превосходит все известные природные и синтетические вещества, а также такие «благородные» металлы, как золото и платина. Кроме того, это самый термостойкий из всех известных органический полимер. В электротехнике его используют для изоляции химостойких и теплостойких проводов, в химической промышленности — для изготовления трубопроводов, кранов, вентилей и другой арматуры для агрессивных химических жидкостей.

Политрифторхлорэтилен (фторопласт-3) не уступает фторопласту-4 по химостойкости, но обладает более высокой поверхностной твердостью, упругостью и статической прочностью. Кроме того, он легче размягчается при нагревании, поэтому его переработка более технологична.

Полиамидные пластмассы начали применять для таких изделий, где требуется особая прочность, например для изготовления гребных винтов на судах среднего тоннажа, траулерах и т. п. Такие винты не ржавеют, не нуждаются в окраске и систематической чистке, не ломаются при столкновении с грунтом на мелях.

До сих пор мы вели разговор о термопластах. Не менее важную роль по объему использования и значению имеют термореактивные композиционные и слоистые пластики.

Связующим для них служат фенол-, мочевино- и меламиноформальдегидные смолы, полиэфирные, эпоксидные и некоторые другие.

Сухие мелкоизмельченные смолы, смешанные с мелкодисперсными или волокнистыми наполнителями, представляют собой пресспорошки или прессмассы, из которых горячим прессованием в пресс-формах получают изделия самого разнообразного назначения: от посуды,

письменных приборов, розеток, корпусов радиоприемников и телефонов и других бытовых предметов до деталей мощных электротехнических аппаратов.

Слоистые пластики получают пропиткой связующими терморезистивного типа бумаг, хлопчатобумажных, асбестовых и стеклянных тканей с последующим прессованием в горячих прессах. В процессе горячего прессования образуется монолитный материал, равномерно прослоенный листами наполнителя. По удельному весу слоистые пластики в 3—5 раз легче стали, в то же время благодаря хорошим механическим свойствам в ряде случаев ее с успехом заменяют.

Шестерни из слоистых пластиков работают бесшумно и не требуют смазки.

Стеклопластики на основе полиэфирных и эпоксидных смол приобрели большое значение в последнее время в авто-, судо- и авиастроении. Лодки, катера, спортивные шлюпки и яхты из стеклопластиков легки, прочны, не требуют окраски, не рассышаются при действии тепла, не гниют. Суда с пластмассовыми корпусами, частично усиленными металлом, не обрастают моллюсками и водорослями.

В строительстве ценным материалом являются древесноволокнистые пластики, состоящие из спрессованных тонких древесных листов, пропитанных фенол и мочевиноформальдегидными смолами.

Из стекломатов и полиэфирных связующих изготавливают стеклопласты в виде полупрозрачных гофрированных листов различной окраски, которые применяют в качестве кровельного материала.

Важное значение для электротехники имеют так называемые литевые смолы и заливочные составы. К ним относятся в первую очередь эпоксидные и полиэфирные смолы. В холодном состоянии — это высоковязкие до твердых или сиропообразные прозрачные полимеры. При нагревании они резко понижают вязкость и делаются легкотекучими. Они обладают исключительно высокой способностью прилипать к различным материалам. Для отверждения в них вводят различные отвердители. После отверждения смолы переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, и отливки из них отличаются высокой устойчивостью к ударам, вибрациям, хорошей поверх-

ностной твердостью. Это позволяет использовать их в качестве заливочных составов для различной электротехнической и радиоаппаратуры.

## Пенопласты и поропласты

Пенопласты и поропласты являются одной из разновидностей пластмасс. Их характерная особенность в том, что большая часть их объема заполнена воздухом или другим газом. Благодаря этому материалы в 800 раз легче стали, в 100 раз легче воды, в 25 раз легче пробки.

Исключительная легкость — это общее свойство пено- и поропластов. Но если говорить об их структуре, то между ними имеется некоторое различие. Пенопласты состоят из огромного количества изолированных друг от друга ячеек, заполненных газом или воздухом. Поропласты пронизаны сетью сообщающихся между собой ячеек, или пор. Один из способов получения этих материалов основан на том, что смолу расплавляют и насыщают при высоком давлении различными газами. Затем давление снимают, и газы, вырываясь из массы смолы, вспенивают ее. Другой способ основан на введении в смолы веществ, которые при нагревании разлагаются либо взаимодействуют друг с другом химически с выделением большого количества газообразных продуктов, которые вспенивают смолу. Основным технологическим моментом является отверждение смолы в момент вспенивания, что достигается использованием специальных отвердителей либо быстрым охлаждением вспененного полимера.

Синтетические вспененные материалы могут быть получены в виде прочных жестких плит или мягких эластичных листов. Некоторые из них размягчаются при нагревании и легко принимают требуемую форму, другие не плавятся даже при очень высокой температуре, вплоть до 300°. Они хорошо обрабатываются механическими способами, хорошо склеиваются друг с другом и с другими материалами. Имеются пенопласты, устойчивые к действию различных растворителей и не поддерживающие горения.

Пористые материалы не пропускают звуковых колебаний, а благодаря обилию наполненных воздухом ячеек плохо проводят тепло, поэтому их широко используют

в качестве звуконепроницаемых и теплозащитных материалов.

Особый интерес представляют твердые прочные листы поропласта, оклеенные с двух сторон тонкими листами фанеры, текстолита, стеклопластика или металла. Такие материалы широко применяются в качестве конструкционных в самолетостроении, кораблестроении, в строительстве домов, холодильников, рефрижераторов, железнодорожных вагонов. Они сочетают высокую механическую прочность с характерными свойствами поропластов — легкостью, звуко- и теплонепроницаемостью.

Мягкие, эластичные пенопласты из полиуретанов находят широкое применение в качестве демпфирующих и пружинящих прокладок различных приборов. Из них делают мягкие, упругие, прочные и гигиеничные матрацы и подушки, сиденья в автомобилях, самолетах, мягких вагонах, для различной мебели.

Широко вошла в практику обувной промышленности облегченная микропористая резина.

Хорошая плавучесть поропластов дала возможность использовать их с большой эффективностью в промышленном рыболовстве, а также для изготовления плавучих спасательных и тренировочных средств, например спасательных кругов, биев и т. п.

### **Синтетические пленки и волокна**

Пленки и волокна могут быть получены не из любого синтетического полимера, а только из такого, молекулы которого обладают строго линейной структурой. Но и этого еще не достаточно. Важно, чтобы эти молекулы имели строго упорядоченную в пространственном отношении (кристаллическую) структуру. Именно в этом случае, как уже было показано выше, силы взаимодействия между цепями молекул достаточно велики, и такие полимеры могут быть преобразованы в прочные волокна и пленки.

Такого упорядоченного линейного расположения молекул химии добиваются специальными технологическими приемами. Прежде всего не всякие мономеры способны образовывать полимерные молекулы кристалличе-

ской структуры. Но даже те, которые способны ее образовывать, например этилен, требуют специальных методов полимеризации, приводящих к образованию стереоспецифической (т. е. регулярной в пространственном отношении) структуры. Чтобы сделать волокна и пленки максимально прочными, их молекулы дополнительно ориентируют, т. е. еще более увеличивают кристалличность в процессе переработки в волокна. Существует два способа переработки полимеров в волокна и пленки — вытягивание из растворов и вытягивание из расплавов. С этой целью раствор или расплав полимера, имеющий высоковязкую консистенцию, продавливают через очень маленькие отверстия — фильеры; при этом из фильер выдавливаются очень тонкие нити (или пленки), которые после удаления растворителя или охлаждения расплава твердеют и приобретают прочность.

При продавливании полимера через фильеры происходит дальнейшее упорядочение, ориентация его гигантских молекул в осевом направлении. По выходе из фильер пленки и волокна дополнительно вытягиваются. Этот процесс ориентации пленок и волокон способствует еще большему упорядочению их молекул в осевом направлении и придания тем самым волокну еще большей прочности. Удлинение волокон и пленок при ориентации растяжением достигает 3—5-кратной величины по сравнению с исходной длиной. Образующиеся в результате такой обработки волокна и пленки могут достигать толщины 10—15 микрон.

Пленки получают из полиэтилена, полистирола, поливинилхлорида, фторопласта, полиэтилентерефталата и некоторых других полимеров. Полиэтиленовые, полистирольные, поливинилхлоридные пленки широко применяются в качестве упаковочного материала для пищевых продуктов, для сохранения скоропортящихся и высыхающих продуктов. При изготовлении из пленок пакетов и плащей используется ценное свойство пленок — способность термически свариваться. Механическая прочность шва при таком методе соединения не уступает прочности самой пленки.

Важную роль играют пленки в сельском хозяйстве. Благодаря способности пропускать ультрафиолетовые лучи их используют для покрытия оранжерей, теплиц и парников.

Пленки используются для укрытия зерна, силоса от действия влаги.

Благодаря высоким электроизоляционным свойствам пленочные материалы с успехом используются в технике. Полиэтиленовые и полистирольные пленки применяются в производстве точных конденсаторов, полиэтилен-терефталатные пленки — в качестве тонкой и электрически прочной корпусной изоляции электрических машин.

Основными волокнообразующими полимерами являются полиамиды, из которых изготовляют волокна — нейлон, капрон, энант, полиэфир, идущие для получения волокон терилен и лавсан, а также полиакрилонирил, из которого ткнут нити, получившие название орлон.

По прочности синтетические волокна в 1,5—2 раза превосходят волокна натурального шелка, в 3—3,5 раза — вискозы и в 4—5 раз — хлопка. В то же время они легче натурального шелкового или шерстяного волокна, не смачиваются водой, не подвержены гниению, действию плесени. Эти волокна упруги и обладают прекрасной прочностью на истирание и изгиб. Из нейлона изготовляются различные гофрированные ткани, а также ковры и половики, устойчивые к истиранию.

Волокно терилен благодаря большой упругости очень устойчиво к сминанию. Костюмы из такой ткани не сминаются и не требуют глажения даже в сырую погоду и после стирки.

Полиакрилонирильное волокно орлон или нитрон наиболее близко по свойствам к натуральной шерсти. Из него изготовляют тонкую плательную «шерсть», ткань для костюмов и пальто, а также искусственные меха. В отличие от натуральной шерсти и меха такие изделия не подвержены порче молью, легко моются и стираются.

На основе поливинилхлорида, путем его дополнительного хлорирования получают полимер, идущий для изготовления волокна хлорин, а из фторсодержащих полимеров — фторлон. Эти волокна обладают исключительной химической стойкостью

## Лаки и клеи

Лаки и клеи представляют собой растворы синтетических смол в органических растворителях — бензоле, толуоле, спиртах, ацетоне, сложных эфирах и других. Помимо этой основной группы лаков, в настоящее время



приобретают существенное значение водноэмульсионные лаки. В этом случае полимер не находится в растворенном состоянии, а в виде отдельных частичек, стабилизированных против агрегации (объединения) и равномерно распределенных по объему водной среды. Вместо водной среды в этом случае могут применяться и органические жидкости, не являющиеся растворителями полимеров.

Будучи нанесенным на какую-либо поверхность, лаковый раствор после испарения растворителя оставляет лаковую пленку. В зависимости от типа полимера эта пленка может быть термопластичной либо после соответствующей термообработки переходить в неплавкое и нерастворимое состояние.

Предназначенные для лакового использования полимеры должны, помимо хорошей растворимости, обладать способностью совмещаться с маслами и пластификаторами, придающими пленкам эластичность, адгезионные свойства (способность прилипать), глянецвитость и т. п.

Для получения окрашенных лаков в них вводят различные красители. Введение в лаки неорганических пигментов приводит к получению так называемых эмалей. Эмалевые покрытия обладают повышенной механической прочностью и теплостойкостью.

Лакокрасочные материалы широко применяются для защиты дерева от водопоглощения, для нанесения защитных пленок на металлы для предохранения их от коррозии.

Некоторые полиэфирные и полиуретановые лаки способны образовывать пленки, отличающиеся высокой механической прочностью на истирание. Это в сочетании с высокими диэлектрическими характеристиками сделало их исключительно ценными для нанесения тонких изоляционных пленок на провода, так называемые эмальпровода. Одним из преимуществ полиуретановых эмальпроводов является их свойство спаиваться без предварительного удаления эмали, при этом прочность спайки очень велика. В электротехнике лаки служат основными клеящими составами в производстве композиционных электроизоляционных материалов.

Синтетические клеи по своим свойствам значительно превосходят природные. Они более водо- и теплостойки,

не подвержены гниению. Они нашли применение в производстве фанеры, мебели, в судостроении, авиастроении, вагоностроении, в столярном деле. Прочность склейки синтетическими клеями часто превышает прочность самого материала.

Клеи на основе фенолформальдегидной смолы, модифицированной поливинилбутиралем, известные под марками БФ-2 и БФ-4, широко применяются для склейки самых различных материалов: металлов, пластмасс, фансы, стекла, кожи.

Высокой клеящей способностью обладают эпоксидные клеи. Они образуют особо прочные клеевые соединения. Одно из интереснейших их применений — клеевой способ крепления обшивки самолетов взамен заклепочного. Клеи находят применение для склеивания тканей, в частности при пошиве одежды взамен строчечных швов. По прочности такие швы не уступают, а даже превосходят нитяные.

### Синтетические каучуки

Каучуки известны давно. Их замечательные свойства — высокая эластичность, гибкость, способность значительно удлиняться при растяжении и сокращаться при сжатии с восстановлением размеров после устранения нагрузки, упругость, водонепроницаемость — вызвали неослабный интерес у химиков. Однако использовать эти ценные свойства каучуков долгое время не удавалось, так как изделия из каучука быстро теряли форму и все свои ценные свойства даже при незначительном нагревании, становились жесткими и хрупкими при охлаждении; механическая прочность их была очень невысока. И только когда был найден способ вулканизации каучуков, позволивший получать резину, в которой эластичность и упругость каучуков сочетаются с хорошей механической прочностью, теплостойкостью и хладостойкостью, началось бурное использование этих ценных продуктов.

В чем состоит принцип вулканизации? Как мы уже говорили, молекулы каучука имеют вид скрученных спиралей, которые обладают способностью распрямляться и сжиматься под действием внешних усилий. Благодаря их упругости каучук имеет хорошую пружинящую способность. В то же время силы взаимодействия между

полимерными цепями каучука очень слабы и они обладают способностью сдвигаться друг относительно друга, особенно при нагревании. Задача вулканизации заключается в том, чтобы скрепить молекулы друг с другом и тем самым устранить их подвижность. Вулканизирующим агентом является сера. Она образует между цепями молекул мостики, тем самым каучук приобретает сетчатую структуру. Такой вулканизированный каучук, который в сочетании с наполнителями (например, сажей) носит название резины, обладает механической прочностью, устойчивостью к нагреванию, действию растворителей и других реагентов.

Развитие автомобильного транспорта, сельскохозяйственного и дорожного машиностроения, самолетостроения требует большого количества пневматических шин различных видов и конструкций. Наличие развитой современной резиновой промышленности — неперемное условие дальнейшего технического прогресса важнейших отраслей народного хозяйства.

Одним из интересных видов синтетического каучука является бутилкаучук. Его характерная особенность — исключительно высокая газонепроницаемость — в десятки раз большая, чем у натурального каучука. Это свойство позволяет использовать бутилкаучук для изготовления так называемых бескамерных шин. Такие шины не боятся проколов, так как в случае повреждения место прокола немедленно затягивается уплотняющим слоем резины из бутилкаучука.

В настоящее время разработаны каучуки, исключительно устойчивые к действию бензина и других растворителей, масла и некоторых химических агрессивных жидкостей. Линейные молекулы таких каучуков содержат периодические включения атомов серы и азота. Бутадиеннитрильные и хлоропреновые каучуки нашли применение в химической, авиационной промышленности, где используются в виде гибких шлангов и различных прокладок, работающих в контакте с горючим, смазочными маслами и другими продуктами. Из бутадиеннитрильных каучуков изготавливают огромные наливные водоплавающие цистерны для перевозки нефтепродуктов. Емкость таких цистерн может достигать нескольких тысяч тонн. Особо прочны резины на основе полиуретановых каучуков. Благодаря повышенной изно-

состойкости их наиболее важным назначением является изготовление протекторов автопокрышек, обладающих удивительной долговечностью. Такие покрышки имеют долговечность, соизмеримую с долговечностью самой автомашины.

## Иониты

Ионитами, или ионообменными смолами, называются твердые высокополимерные продукты, молекулы которых имеют сшитую пространственную структуру и содержат функциональные (химически активные) группы. Благодаря сшитой структуре цепей молекул эти вещества не плавятся, не растворяются и применяются в гранулированном виде или в виде мембран, в которых гранулы смолы связаны синтетическими полимерами.

Находясь в контакте с растворами некоторых веществ, они обладают способностью обменивать свои химически активные группы на активные группы (ионы) веществ, находящихся в растворе. В зависимости от типа химически активных групп ионообменные смолы делятся на анионообменные (способные поглощать из растворов отрицательно заряженные ионы — анионы) и катионообменные, которые поглощают из раствора положительно заряженные ионы — катионы. Первые содержат химически активные группы основного характера, а вторые кислотного. Существуют смолы, содержащие одновременно активные группы кислотного и основного характера и обладающие тем самым амфотерными свойствами.

Ионы, поглощенные ионитом, могут быть вновь извлечены из него путем специальной химической обработки (кислотами или щелочами, в зависимости от типа связанных ионитом ионов). При этом ионообменная смола восстанавливает свои первоначальные свойства и делается пригодной для повторного использования. Процесс восстановления ионообменной смолы называется регенерацией. Она протекает без потери ионообменной смолы, поэтому, последовательно осуществляя процессы поглощения и регенерации, смола может использоваться многократно длительное время.

В настоящее время создано много типов ионообменных смол, обладающих различными свойствами и широко применяющихся в различных областях техники.

Одним из важнейших применений ионообменных смол является умягчение воды, т. е. удаление солей, придающих ей «жесткость». Эффективная очистка сточных промышленных вод от вредных примесей стала возможной благодаря применению ионообменных смол. Очень часто сточные воды промышленных предприятий содержат ценные отходы производства: медь, серебро, золото и металлы платиновой группы. Пропуская такие воды через приборы с ионообменной смолой, извлекают ценные примеси и тем самым исключают их безвозвратные потери.

В ряде случаев ионообменные смолы позволяют извлекать редкие элементы, которые другим способом получить в чистом виде не удастся. Это относится к элементам, которые образуют пары с чрезвычайно близкими химическими свойствами (цирконий — гафний, ниобий — тантал, молибден — рений и др.). Только высокая разделительная способность ионообменных смол позволяет выделить эти ценные металлы в таком чистом виде, который требуется для атомной энергетики, производства полупроводников и других целей.

Иониты нашли применение для выделения из отходов виноделия и сахароварения ценных в пищевой промышленности продуктов: лимонной, винной, аскарбиновой кислот. Их применяют также для очистки и выделения антибиотиков, витаминов, фармацевтических препаратов.

В медицинской практике иониты применяются для предохранения крови от свертывания, а также при болезнях сердца, высоком кровяном давлении и других заболеваниях, требующих бессолевой диеты. При язве желудка с их помощью удаляют избыток желудочных кислот.

Нет сомнения в том, что благодаря совместным усилиям ученых — химиков и технологов — будут созданы новые виды синтетических полимеров, применение которых в народном хозяйстве сделает возможным дальнейший технический прогресс во всех областях науки и техники.

*Интересно,  
полезно  
знать*

## Кремнийорганические полимеры

Несмотря на исключительно ценные технические свойства органических полимерных веществ, возможности их использования в технике в ряде случаев ограничены. Так, низкая теплостойкость органических полимеров не позволяет использовать их для длительной работы при температурах выше  $150^{\circ}$ . Только очень немногие органические полимеры (например, политетрафторэтилен) могут длительно выдерживать действие более высоких температур. Многие органические полимеры оказываются недостаточно устойчивыми к действию ультрафиолетового облучения, солнечного света, электрической короны, приобретают хрупкость при низких температурах. Эти и многие другие вопросы, решение которых не могло быть осуществлено на основе органических полимеров, были с успехом разрешены с помощью кремнийорганических полимеров, или, как их называют, полиорганосилоксанов.

К числу важнейших качеств кремнийорганических полимеров относится их высокая устойчивость к теплу и холоду, действию воды и электрического поля, света и других факторов. Эта специфичность свойств определяется особенностями структуры кремнийорганических полимеров. По структуре кремнийорганические полимеры занимают промежуточное положение между неорганическими и органическими полимерами. Основу их молекул составляет неорганический скелет, построенный из чередующихся атомов кремния и кислорода. Этот скелет обрамляют органические группы атомов.

Сочетание в структуре молекул кремнийорганических полимеров элементов, присущих неорганической природе (наличие химических связей кремний — кислород), и элементов, характерных для структуры органических полимеров (наличие органических групп, обрамляющих скелет молекул), определяет специфичность их свойств — повышенную теплостойкость наряду с эластичностью.

Теплостойкость кремнийорганических полимеров значительно выше, чем органических. Они могут длительно выдерживать действие нагрева в  $180$ — $200^{\circ}$  и в ряде случаев даже выше.

Структура и состав обуславливают также ряд других интересных свойств этих полимеров. В частности, высокая светостойкость кремнийорганических полимеров объясняется тем, что разрушение полимеров под действием света связано с процессами

деструкции цепей молекул, а силоксанная цепь не чувствительна к действию света

Под действием сильного электрического поля также не нарушается целостность силоксанной цепи, а происходит только отрыв органических радикалов, место которых занимает кислород. Обогащение кислородом повышает жесткость молекул, а следовательно, хрупкость полимера, но не сопровождается деструктивными процессами.

Органические радикалы, обрамляющие цепи молекул, экранируют силоксанные связи от проникновения молекул воды, благодаря чему кремнийорганические полимеры обладают водоотталкивающей способностью. Обладая гидрофобностью, полиорганосилоксаны придают это свойство также материалам, на которые они нанесены.

По сравнению с органическими полимерами полиорганосилоксаны обладают более высокой морозостойкостью. Например, кремнийорганическая резина сохраняет эластичность при температурах  $-70^{\circ}$  и даже ниже; известны кремнийорганические масла с температурой замерзания ниже  $-130^{\circ}$ .

Благодаря спиралеобразной форме молекул и слабому взаимодействию между ними кремнийорганические жидкости характеризуются малой зависимостью вязкости от температуры, а также повышенной по сравнению с органическими сжимаемостью (14% против 6—7%).

Кроме того, кремнийорганические полимеры характеризуются высокими электроизоляционными свойствами, химической инертностью к металлам и сплавам, пластмассам, многим видам органических смол и каучуков и другими ценными свойствами.

В зависимости от структуры молекул и величины молекулярного веса кремнийорганические полимеры существуют в виде жидкостей каучуков, смол и лаков.

Кремнийорганические жидкости применяют для гидрофобизации различных материалов, в качестве теплоносителей, демпфирующих и электроизоляционных жидкостей, смазок, антивспенивателей. Из кремнийорганического каучука изготавливают мягкие прокладки, рассчитанные на высокую рабочую температуру, нагревостойкие шланги, изоляцию жаростойких проводов и кабелей. Кремнийорганические смолы и лаки позволили создать жаростойкие покрытия и целый комплекс нагревостойких электроизоляционных материалов.

Использование кремнийорганических полимеров в различных областях народного хозяйства позволило решить ряд сложных задач техники.

## Советуем прочитать

Химия больших молекул (сборник статей), под редакцией акад. А. В. Топчиева. М., Изд-во АН СССР, 1958.

Книга включает серию статей, написанных ведущими учеными нашей страны в области химии полимеров. Статьи посвящены методам получения, свойствам и применению полимеров.

Мелвил Г. Большие молекулы, перевод с англ. под редакцией А. А. Берлина. М., Изд-во иностранной лит., 1960.

В простой и увлекательной форме автор излагает вопросы химии, физики и технологии полимеров. Много внимания автор уделяет рассмотрению методов исследования полимерных молекул. Наряду с общими теоретическими вопросами в работе содержатся сведения по технологии производства и применению полимерных материалов.

Гарбар М. И. Пластические массы в народном хозяйстве. М., Госхимиздат, 1958.

В книге подробно описываются широко известные пластические массы, их свойства, области применения и переработка в изделия, а также излагаются перспективы развития промышленности пластмасс.

Леонидов Р. Л. Незаменимые заменители. М., Госполитиздат, 1958.

В брошюре, написанной увлекательно и живо, популярно рассказано о больших молекулах, пластмассах, химических волокнах, синтетических каучуках и их применении.

Берлин А. А. Сверхлегкие пластмассы. «Техника — молодежи», 1958, № 3, стр. 8—9.

Статья знакомит с отличительными свойствами пено- и поро-пластов и с использованием этих материалов в судостроении, строительной технике, радиотехнике и других областях.

Биргер Г. Е., Груздев В. А., Конкин А. А., Пакшвер А. Б. Химические волокна, М., Госхимиздат, 1958.

В брошюре популярно рассказано, что такое химические волокна, как они получаются, какое значение имеют для народного хозяйства, в каких областях промышленности применяются.

Чеботаревский В. В. Высокополимерные лаки в народном хозяйстве. М., Изд-во АН СССР, 1959.

Книга знакомит с различными типами синтетических лаков, их свойствами и многообразным использованием в различных областях народного хозяйства. Книга написана популярно и доступна для широкого круга читателей.

Яшунская Ф. И. Синтетический каучук и его применение в народном хозяйстве. М., Госхимиздат, 1958.

Книга в доступной форме знакомит читателя с производством основных типов синтетических каучуков, их свойствами и применением для изготовления различных резиновых изделий. Рассмотрены также перспективы создания новых синтетических каучуков и повышения качества резиновых изделий.

Салдадзе К. М. Ионообменные смолы. М., Изд-во АН СССР, 1959.

В брошюре дается характеристика ионообменных смол, теория ионообменных процессов и технологические приемы их осуществления; подробно описываются разнообразные области применения ионитов в практике.

Андрианов К. А., Петрашко А. И. Кремнийорганические полимеры в народном хозяйстве. М., Изд-во АН СССР, 1959.

В брошюре изложены особенности кремнийорганических полимеров и связанные с особенностями структуры и строения их основные специфические свойства. Подробно указаны области применения кремнийорганических жидкостей, каучуков, смол и лаков и намечены пути их дальнейшего развития.



## Краткий словарь к тексту брошюры

**Адсорбция** — процесс поглощения твердыми телами газов, паров и растворенных веществ.

**Вулканизация** — химический процесс взаимодействия серы с каучуком.

**Гидрофобизация** — придание материалам водоотталкивающих свойств.

**Гидрофобность** — водоотталкивающая способность

**Деструкция** — разрушение больших молекул.

**Коррозия** — химическое разрушение металлов.

**Молекулярный вес** — число, показывающее, во сколько раз вес данной молекулы больше  $1/16$  части среднего веса атома природного кислорода.

**Мономеры** — низкомолекулярные химические соединения, молекулы которых, соединяясь между собой, способны образовывать полимерные вещества.

**Наполнители** — органические и неорганические порошкообразные или волокнистые вещества, используемые в композиции с полимерами для повышения их механической прочности, твердости и т. п.

**Пигмент** — неорганический наполнитель для лаков, придающий им окраску.

**Пластмассы** — высокомолекулярные соединения или их композиции с наполнителями, способные формоваться при нагреве и давлении и сохранять приданную им форму.

**Плотность вещества** — масса вещества, занимающая единицу объема.

**Полимеры** — вещества, состоящие из больших молекул, построенных из чередующихся звеньев одинакового химического строения

**Силоксанная связь** — химическая связь между атомами кремния и кислорода.

**Синтез** — образование сложных химических соединений из двух или нескольких простых.

**Удельная прочность** — механическая прочность, отнесенная к удельному весу.

**Хлоропреновые смеси** — смеси, содержащие синтетический хлоропреновый каучук.

**Химический радикал** — химически активная группа атомов.

**«Царская водка»** — смесь концентрированных азотной и соляной кислот.

**Экструзия** — получение изделий из пластмасс путем выдавливания их через отверстие.

**Электрическая корона** — вид электрического разряда, сопровождающийся голубоватым свечением и характерным звуком (жужжанием или потрескиванием)

6 коп.

