ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ПОЛИМЕРОВ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. А. КАРГИН (главный редактор), М. С. АКУТИН, Е. В. ВОНСКИЙ (ответственный секретарь), В. Ф. ЕВСТРАТОВ, Н. С. ЕНИКОЛОПЯН, В. А. КАБАНОВ (зам. главного редактора), В. В. КОРШАК, М. М. КОТОН, Б. А. КРЕНЦЕЛЬ, А. Б. ПАКШВЕР, В. С. СМИРНОВ, Г. Л. СЛОНИМСКИЙ (зам. главного редактора), С. В. ЯКУБОВИЧ.

1

А—К

octopus scanning by

ИЗДАТЕЛЬСТВО «СОВЕТСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ»

ОТ РЕДАКЦИИ

Энциклопедия полимеров представляет собой научно-справочное издание по всем разделам химии, физики и технологии полимеров и полимерных материалов (пластмасс, каучуков и резин, химических волокон, пленочных материалов, лаков и красок, клеев, ионитов и др.). Энциклопедия намечена к выпуску в трех томах. Такое издание предпринимается в нашей стране впервые.

Редакция стремилась к тому, чтобы каждая тема в Энциклопедии излагалась на основе как отечественного, так и зарубежного опыта; при этом более детально рассматриваются те процессы, оборудование и материалы, которые широко используются в СССР.

Наряду с изложением традиционных представлений в статьях освещаются и новые, только зарождающиеся теории и концепции, не получившие еще всеобщего признания, но отражающие определенные тенденции развития. При отсутствии общепринятого взгляда на рассматриваемую проблему соответствующий фактический материал чаще всего излагается таким образом, чтобы объективно отразить каждую из авторитетных точек зрения.

Существенные трудности возникли при выборе и последовательном проведении через все издание однотипной научно обоснованной терминологии. Это связано, с одной стороны, с отсутствием единого взгляда на терминологические вопросы как в зарубежной, так и в отечественной литературе, а с другой — с различным толкованием одних и тех же терминов в различных отраслях науки и технологии. В некоторых случаях пришлось отказаться от общепринятых, но недостаточно четких или устаревших определений и сделать попытку привести их в соответствие с современным уровнем знаний.

В Энциклопедии могут встретиться несколько различающиеся количественные данные по свойствам материалов с одинаковым названием. Это объясняется тем, что показатели свойств полимеров зависят от методов испытаний, многие из которых в международном масштабе пока не унифицированы. Кроме того, полимеры, выпускаемые под одним и тем же названием, могут иметь различные свойства в зависимости от технологии получения, наличия примесей или добавок и условий последующей переработки.

Наименования единиц физических величин и их обозначения соответствуют Международной системе единиц (СИ).

* * *

Статьи в Энциклопедии расположены в алфавитном порядке. После названия статьи, набранного жирным шрифтом, в разрядку даются его синонимы, а в скобках — перевод на английский, немецкий и французский языки. Название статьи, на которую дается ссылка, набирается *курсивом*. Для экономии места в Энциклопедии введена система сокращений (см. в конце I тома «Основные сокращения, принятые в Энциклопедии полимеров»). Слова, составляющие название статьи, в тексте обозначаются начальными буквами, например в статье «Теплофизические свойства» — Т. с.

В целях уменьшения количества статей на букву «П» названия статей о полимерах, получаемых методом полимеризации, начинаются с названия мономера, например «Этилена полимеры» вместо «Полиэтилен», «Винилхлорида полимеры» вместо «Поливинилхлорид». В этих же статьях описаны соответствующие мономеры.

Названия статей о поликонденсационных полимерах даются на букву «П», например «Поликарбонаты», «Полиэтилентерефталат». Данные о мономерах, на основе которых синтезируются такие полимеры, содержатся в статьях о соответствующих классах органических соединений («Амины», «Кислоты карбоновые и их производные» и др.).

В статьях, посвященных ключевым вопросам («Полимеризация», «Каучуки синтетические», «Иониты» и др.) описываются наиболее общие проблемы данной темы и содержатся ссылки на сопряженные статьи.

Для того чтобы избежать повторений, те вопросы, которые будут освещаться в других статьях, в сопряженной статье лишь упоминаются. Так, например, в «Акрилонитрила полимерах» лишь упомянуто о применении полиакрилонитрила для производства волокна и сделана ссылка на статью «Полиакрилонитрильные волокна», где описаны методы формования этих волокон и приведены их свойства. Общие методы производства химических волокон описаны в статье «Формование химических волокон». Сравнение свойств различных синтетических волокон приведено в «Волокнах синтетических». В статье «Акрилонитрила полимеры» рассказано о путях получения этих полимеров по различным механизмам. Однако общие закономерности реакций описаны в специальных статьях, например «Радикальная полимеризация», «Анионная полимеризация». В статье «Акрилонитрила полимеры» приведены, в частности, диэлектрические свойства полиакрилонитрила; сопоставление различных полимеров по этим свойствам дано в статье «Диэлектрические свойства».

В статьях о полимерах и полимерных материалах («Полиамиды», «Пластикат», «Эпоксидные клеи», «Полиуретановые волокна», «Бутадиеновые каучуки» и др.) приводятся их химические, механические, теплофизические, диэлектрические и другие физические свойства, методы получения, условия применения; для промышленных продуктов во многих случаях даются статистические данные о масштабах производства. Сведения о сополимерах в большинстве случаев рассматриваются там, где описывается их основной сомономер. Наиболее распространенным, промышленно важным сополимерам посвящены специальные статьи («Винилхлорида сополимеры», «Стирола сополимеры», «Этилена сополимеры» и др.).

В Энциклопедии рассматриваются методы промышленных и лабораторных испытаний полимерных материалов, специфика применения общих физических методов для исследования полимеров («Колебательная спектроскопия», «Калориметрия» и др.).

Цикл обзорных статей посвящен путям и перспективам применения полимеров в различных отраслях народного хозяйства («Полимеры в машиностроении», «Полимеры в строительстве», «Полимеры в сельском хозяйстве» и др.).

Значительное место уделено методам и режимам переработки полимерных материалов («Вакуумформование», «Литье под давлением», «Экструзия», «Механическая обработка» и др.), а также перерабатывающему оборудованию («Вулканизационное оборудование», «Каландры», «Экструдеры», «Литьевые формы» и др.).

Специально рассмотрены вопросы экономики отраслей промышленности, занятых производством и переработкой полимерных материалов («Экономика лакокрасочной промышленности», «Экономика промышленности химических волокон» и др.).

В Энциклопедии описаны свойства и методы синтеза более чем 200 мономеров, приведены разносторонние сведения о всех ингредиентах полимерных материалов — наполнителях, пластификаторах, красителях, стабилизаторах, антистатиках и др.

Предметные указатели к I и II томам даются в конце каждого тома, а в конце III тома дается сводный указатель ко всем трем томам. Алфавитные перечни статей Энциклопедии на английском, немецком и французском языках помещены в III томе. Статьи снабжены списками литературы, включающими, как правило, монографии и обзорные статьи по данной теме. Сокращения названий отечественных и иностранных журналов в основном те же, что приняты в реферативном журнале «Химия». Список важнейших книг и периодических изданий приведен в статье «Литература о полимерах».

Энциклопедия рассчитана на широкие круги инженерно-технических работников, занятых синтезом, переработкой и применением полимеров в различных областях народного хозяйства — машиностроении, авиационной промышленности, радиотехнике, строительстве, сельском хозяйстве, медицине и др. Она будет полезна сотрудникам научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий, преподавателям вузов и техникумов, студентам и аспирантам.

* * *

Выпуск Энциклопедии полимеров предпринят по инициативе академика Валентина Алексеевича Каргина (1907—1969) — выдающегося советского ученого, сыгравшего исключительно важную роль в развитии науки о полимерах и становлении отечественной промышленности синтетических полимерных материалов. В. А. Каргин в значительной мере определил структуру и направленность всего издания, проделал основную работу по редактированию статей I тома. При подготовке последующих томов редакция руководствуется принципами, выработанными В. А. Каргиным.

А

АБЛЯЦИЯ полимерных материалов (ablation) — разрушение материала, сопровождающееся уносом его массы, при воздействии горячего газового потока. А.— результат суммарного воздействия механич. сил, тепла и агрессивных сред потока. Вклад каждого из этих факторов определяется физико-химич. и газодинамич. параметрами потока (интенсивность, темп-ра, давление, скорость и характер движения — ламинарное или турбулентное, состав газов, наличие твердых частиц и др.).

А. полимеров — сложный процесс, в к-ром наряду с химич. превращениями при деструкции (термической, термоокислительной и механической) важную роль играют процессы тепло- и массообмена. А. полимеров подчиняется основным законам тепло- и массопередачи для твердых тел.

В начальный период действия горячего газового потока на полимерный материал наблюдается т. наз. нестационарная абляция. При этом скорость подвода тепла к поверхности превышает скорость его отвода (в толщу материала и при уносе массы). По истечении нек-рого времени t при условии постоянства скорости подвода тепла к поверхности материала процесс А. переходит в квазистационарное состояние, характеризующееся постоянными значениями скорости А., темп-ры и градиента темп-р по толщине слоя материала. Время t определяется по ур-нию: $t=a(1/v)^2$, где a — температуропроводность, v — линейная скорость А.

Абляционные свойства материалов характеризуются след. параметрами: темп-рой А., ее уд. эффективной теплотой или уд. эффективной энтальпией, линейной или массовой скоростью А. и теплоизоляционными параметрами. Ниже приведены значения линейной скорости А. нек-рых полимеров (*мм/сек*):

Фенольная смола (отвержденная)	0,157
Кремнийорганич. полимер	0,378
Полиметилметакрилат	0,446
Поликарбонат	0,487
Политетрафторэтилен	0,523
Полипропилен	0,597
Полистирол	0,645
Полиэтилен	0,673

(Образцы были установлены под углом 90° к фронту пламени кислородно-ацетиленовой горелки).

Уд. эффективная теплота А. отражает связь между скоростью уноса массы и поверхностной плотностью теплового потока:

$$H_{эф}=\frac{q_0}{m}=\left\{\int_{T_0}^{T_a} C_p dT+\gamma[H_ф+\beta(\Delta H)_0]\right\}:\left(1-\frac{q_р}{q_0}\right)$$

где q_0— поверхностная плотность теплового потока к исходной (нерасходующейся) поверхности при темп-ре А.; m — массовая скорость А. при стационарной А.; C_p — уд. теплоемкость материала при постоянном давлении; T_a — абс. темп-ра поверхности материала в процессе А.; $H_ф$ — уд. теплота фазовых превращений (плавления, испарения, сублимации); $(\Delta H)_0$ — перепад удельной энтальпии газа в пограничном слое; $q_р=\sigma\varepsilon T^4$ — поверхностная плотность теплового потока, излучаемого поверхностью; σ — постоянная Стефана — Больцмана; ε — эффективная степень черноты разрушающейся поверхности; γ — коэфф. газификации (доля массы, теряющейся в виде паров и газообразных продуктов пиролиза); β — коэфф. массообмена для воздуха, $\beta=N(29/M)^{0,25}$; N — коэфф. газовыделения; M — средняя мол. масса газов и паров.

Абляционная стойкость полимерных материалов определяется в основном их устойчивостью к механич., термич. и термоокислительной деструкции. Поэтому материалы на основе полимеров линейного строения, относительно легко деполимеризующихся или деструктирующих с разрывом основной цепи макромолекул и образованием низкомолекулярных осколков, характеризуются низкой абляционной стойкостью. Темп-ра А. таких материалов обычно не превышает 900° С. Значительно более высокой абляционной стойкостью обладают материалы на основе термостойких полимеров лестничного или сетчатого строения — феноло-альдегидных, эпоксидных, кремнийорганических, фурановых и др. В этих полимерах при воздействии высоких темп-р протекают сложные химич. превращения, приводящие к структурированию и обуглероживанию остатка (см. *Карбонизация*). Темп-ра А. подобных материалов может достигать 3000° С.

Для увеличения абляционной стойкости полимерных материалов используют различные армирующие наполнители, снижающие вклад в А. механич. разрушения и повышающие эффективную теплоту А. Наиболее часто для этой цели применяют волокна и ткани на основе неорганич. окислов (стеклянное, кремнеземистое, кварцевое волокно, волокна на основе огнеупорных окислов циркония, титана, тория), а также асбест и термостойкие *углеродные нити*. Менее эффективны волокна органич. происхождения.

Типичная схема А. полимерного материала на примере армированного фенольного стеклопластика приведена на рис. 1.

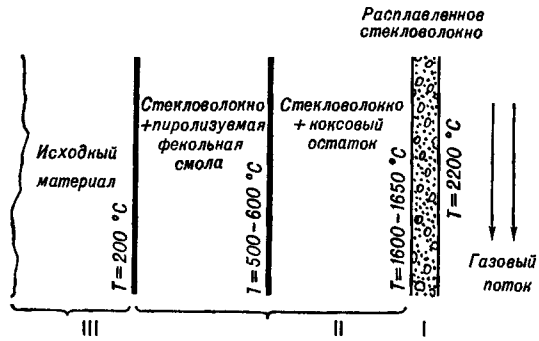


Рис 1 Схема абляции фенольного стеклопластика: I — зона абляции, II — защитная зона, III — рабочая зона.

В поверхностной зоне, непосредственно соприкасающейся с высокотемп-рным газовым потоком, верхний слой материала разрушен в результате комбинированного воздействия термич., механич. и химич. факторов. На поверхности этой зоны образуется тонкая пленка расплавленного стекла, за к-рой расположен пористый

обуглероженный материал, армированный стекловолокном. Непосредственно к этому слою прилегает материал, подвергающийся только пиролизу. Далее расположен слой исходного материала, темп-ра к-рого повышается незначительно.

Данные по относительной абляционной стойкости полимерных материалов на основе феноло-альдегидных смол, армированных различными наполнителями, приведены на рис. 2.

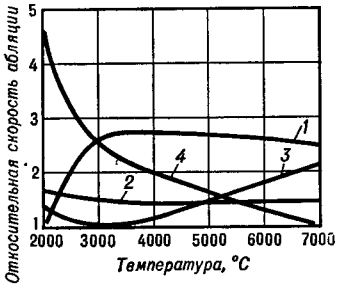


Рис. 2. Относительная скорость абляции фенольных пластмасс, армированных: *1* — стекловолокном (73% от массы материала), *2* — стекловолокном (35%); *3* — кремнеземистым волокном (59%); *4* — полиамидным волокном.

Абляционностойкие полимерные материалы находят широкое применение для тепловой защиты конструкционных элементов высокоскоростных летательных аппаратов. Эффективность применения пластмасс для этих целей обусловлена их высокой теплопоглощающей способностью, низкой плотностью, высокой удельной теплоемкостью, прочностью, низкой теплопроводностью, легкостью изготовления изделий заданной конфигурации, относительной дешевизной и доступностью.

Способность материала локализовать высокий темп-рный градиент в неглубоком поверхностном слое характеризуют показателем теплоизоляционного качества (толщина слоя материала, необходимая для сохранения заданной темп-ры на тыльной стороне теплозащитного покрытия в конце периода нагревания). Толщину теплозащитного покрытия, необходимую для обеспечения тепловой защиты несущей конструкции, можно определить как $\delta_1+\delta_2$, где $\delta_1=\frac{q_0\tau}{dH_{эф}}$ — толщина слоя материала, разрушающегося в процессе А. за τ *сек* при воздействии постоянного теплового потока q_0; $\delta_2=\frac{Q}{C_p\Delta Td}$ — толщина неразрушенного слоя, обеспечивающего теплоизоляцию (Q — количество тепла, аккумулированное материалом к концу периода нагревания и отнесенное к единице поверхности, C_p — уд. теплоемкость материала, ΔT — допустимое повышение темп-ры на тыльной стороне теплозащитного слоя, d — плотность). Примерные значения величин, характеризующих теплоизоляционные качества нек-рых полимерных материалов, приведены в табл. 1 и 2.

Для отбора материалов и оценки их эксплуатационных качеств в условиях воздействия высокотемпературной внешней среды применяют лабораторные испытательные устройства — газовые и плазменные горелки, а также стендовые реактивные двигатели. При использовании кислородно-ацетиленовой горелки получают общие сведения о поведении материала в атмосфере нагретых до высокой темп-ры продуктов сгорания, а также сравнительные данные об абляционной стойкости и показателе теплоизоляционных качеств материала. Эксплуатационные свойства пластмасс, предназначенных для применения в условиях высокотемпературной внешней среды, напр. для тепловой защиты реактивных систем, определяют при испытании в электродуговой плазменной горелке. Пластмассы, предназначенные для использования в условиях воздействия потока выхлопных газов реактивного двигателя, испытывают на стендовых жидкостных реактивных двигателях и реактивных двигателях, работающих на твердом топливе. Последние позволяют проводить испытания материалов в широком интервале условий в зависимости от состава и количества применяемого твердого топлива и конструкции двигателя. Темп-ру выхлопных газов можно изменять в интервале от 2600 до 3650 °C, а продолжительность работы двигателя может составлять до 70 *сек*.

Таблица 1. Абляционные характеристики армированных пластмасс на основе фенольных связующих при воздействии высокотемпературного потока воздуха

Поверхностная плотность теплового потока, *квт/м²* [*ккал/(м²·сек)*]	Время экспозиции, *сек*	Темп-ра поверхности, °C	Линейная скорость А., *мм/сек*	Уд. эффективная теплота А., *Мдж/кг* (*ккал/кг*)
Стеклотекстолит				
1 360 [325]	120	1630	0,0415	18,8 (4500)
4 600 [1100]	58	1950	0,0945	28,2 (6730)
9 200 [2200]	60	2140	0,1925	27,7 (6610)
15 900 [3800]	30	2320	0,3230	28,9 (6900)
Асботекстолит				
1 360 [325]	120	1643	0,0107	75,8 (18100)
4 600 [1100]	60	1950	0,0910	29,3 (7000)
9 200 [2200]	60	2116	0,1480	36,3 (8660)
15 900 [3800]	30	2320	0,2540	37,3 (8900)
Пластик на основе ткани из кремнеземистого волокна				
1 360 [325]	122	1541	0,0084	105,5 (25210)
4 600 [1100]	60	1975	0,0282	110,5 (26400)
9 200 [2200]	56	2090	0,1290	50,5 (12050)
15 900 [3800]	30	2370	0,3920	27,9 (6665)
Пластик, армированный полиамидным волокном				
1 360 [325]	120	1710	0,0229	48,4 (11550)
4 600 [1100]	62	1999	0,0485	75,8 (18100)
9 200 [2200]	59	2390	0,0855	86,0 (20550)

Таблица 2. Абляционные характеристики армированных пластмасс при воздействии пламени кислородно-ацетиленовой горелки (образцы размером 101,6×101,6×6,35 *мм* установлены под углом 90° к фронту пламени)

Связующее		Армирующий наполнитель		Линейная скорость А., *мм/сек*	Время, в течение к-рого темп-ра на обратной стороне слоя достигнет 200° C, *сек*
тип	содержание, %	тип	содержание, %		
—	—	Графит (контрольный образец)	100	0,0101	2,2
Фенольное	40	Ткань из углеродных волокон	60	0,0305	37,0
»	40	Ткань из углеродных волокон и полиамидное волокно	60	0,0406	22,3
»	44	Асбестовый мат	56	0,0534	95,0
»	44	То же	56	0,0685	48,5
»	45	Стеклоткань	55	0,1119	48,0
»	30	»	70	0,1270	32,0
»	51	Асбестовый войлок	49	0,0812	54,3
Кремнийорганическое	15	Стеклоткань	85	0,142	37,0
Эпоксидное	32	»	68	0,150	29,0

Лит.: Конструкционные свойства пластмасс, пер. с англ., под ред. Э. Бэра, М., 1967; Исследования при высоких температурах, пер. с англ., под ред. В. А. Кирилина и А. С. Шейндлина, М., 1962; Brenner W., Lum D., Riley M. W., High-temperature plastics, N. Y., 1962; Encyclopedia of polymer science

and technology, v. 1, N. Y.— [a.o.],1964, p. 1, Lundell J. H., Wakefield R. M., Jones J. W., AIAA Journal, 3, 2087 (1965); Barker D. H. [a.o.], Chem. Eng. Progr. Sympos. ser., 61, 108 (1965); Hunsel J. G., McAlevy R. F., AIAA Journal, 4, 841 (1966), Хим. и технол. полимеров, № 2, 67 (1961). *М. И. Рогайлин.*

АБС-СОПОЛИМЕР — см. *Стирола сополимеры.*

АВИВАЖНАЯ ОБРАБОТКА, авиваж (avivage)— нанесение специальных веществ на поверхность: 1) волокна или нити для улучшения их внешнего вида и придания им различных свойств (мягкости, гибкости, скользкости, фрикционных и антистатич. свойств и др.), без чего невозможна их переработка в текстильной пром-сти; 2) ткани для улучшения ее внешнего вида и облегчения шитья из нее изделий. А. о. ткани часто совмещают с *аппретированием.* В этом случае в качестве авиважных средств используют вещества, к-рые смягчают ткань, приобретающую жесткость в результате аппретирования.

Обработка наз. авиважной обычно только в том случае, когда невысушенные волокна или нити обрабатывают водными р-рами или водными эмульсиями различных веществ. Ниже, однако, рассматриваются, кроме собственно А. о., и близкие к ней по целям и технологии процессы замасливания, т. е. обработка сухого штапельного волокна или филаментной нити безводными р-рами органич. соединений в минеральных маслах или водными эмульсиями масляных композиций. Волокна или нити, подвергнутые А. о., после отжима избытка влаги сушат; замасленные волокна и нити не нуждаются в специальной сушке; избыток влаги испаряется при их кондиционировании. Разновидность А. о.— подшлихтовка, основное назначение к-рой — склеить волокна в нити.

Свежесформованные волокна без А. о. не могут быть переработаны в пряжу, а нити подвергнуты кручению, вытягиванию и перемотке из-за неравномерности их поверхностных свойств, а также из-за отделения элементарных волокон в нити друг от друга. А. о. позволяет регулировать трение между волокнами и между волокном и нитепроводящими деталями текстильных машин, придает волокну податливость при деформациях в процессе текстильной переработки, облегчает прохождение нити при различных операциях. При помощи А. о. удается достичь оптимального и равномерного трения по длине нити, что обусловливает равномерность натяжения нити и обеспечивает высокое качество изделий.

Большинство химич. волокон, в первую очередь синтетич., легко электризуется из-за трения между собой или при соприкосновении с деталями машин. Удалить электростатич. заряды очень трудно из-за гидрофобности волокон. В условиях сухого воздуха напряжение может достигать 500 *кв*, что очень осложняет переработку волокон. Поэтому авиважные вещества должны одновременно выполнять роль *антистатиков*, к-рые предупреждают накопление электростатич. зарядов и облегчают их удаление с поверхности волокна. Предотвращение электризации волокон также способствует их большей компактности в нити.

Во избежание затруднений при крашении, шлихтовании основ и др. водных обработках авиважные средства должны легко смываться водой. Кроме того, они должны быть термостойкими (после А. о. волокна и нити часто подвергают термовытягиванию, термофиксации и другим тепловым обработкам при 140—180 °С) и не вызывать коррозии нитепроводящих деталей текстильных машин, а также деструкции или набухания самого волокна.

В качестве авиважных средств применяют *поверхностно-активные вещества*, их смеси или р-ры в минеральных маслах (такие смеси не должны расслаиваться при хранении). Наиболее широко используют неионогенные вещества, реже анионактивные и очень редко — из-за низкой термостойкости и токсичности — катионактивные. Из неионогенных веществ наиболее распространены оксиэтилированные синтетич. к-ты фракции C_{14}—C_{18}, оксиэтилированные лауриновая, стеариновая и олеиновая к-ты, а также оксиэтилированные высшие жирные спирты C_{14}—C_{18}. Из анионактивных веществ применяют гл. обр. сульфоэфиры высших жирных спиртов и ненасыщенных к-т. Неионогенные и анионактивные вещества пригодны для всех видов волокон, а катионактивные, благодаря их хорошим антистатич. свойствам, гл. обр. для синтетич. волокон. Очень широко для А. о. применяют р-ры поверхностно-активных веществ в минеральных маслах (т. наз. масляные композиции).

Концентрация авиважных ванн зависит от вида волокна и способа его получения и может составлять от 0,5 до 10 *г/л*. При этом количество наносимого на волокно или нить авиважного вещества равняется 0,2—0,8% от массы абсолютно сухого волокна, в случае применения замасливателя — до 3%.

А. о. производят погружением нити или штапельного волокна в водный р-р или эмульсию авиважного средства, а также орошением.

Замасливание синтетич. и ацетатных нитей проводят при их формовании на *прядильных машинах*, причем, в первом случае применяют препарат БВ (30%-ный р-р сульфопродуктов в минеральном масле с добавкой неионогенных веществ, а во втором — замасливатель А-1 (54% минерального масла, 16% алкилфосфата, 15% бутилстеарата, 10% растительного или животного масла, 5% органич. основания). При перемотке текстильных нитей на бобины замасливание происходит обычно в результате касания нитью поверхности вращающегося ролика, частично погруженного в замасливающий состав. Составы замасливающих средств различны и определяются видом и свойством нити. Для перемотки капроновой нити применяют замасливатели К-160 (84% вазелинового масла, 1% триэтаноламина, 3% олеиновой к-ты, 6% стеарокса-6 и 6% препарата ОП-4) или 1421 (90% вазелинового масла, 3% продукта ОП-4, 3% стеарокса-6, 4% моноолеата ксилитана). Для перемотки вискозной текстильной нити — замасливатель В-1 (91% минерального масла велосит Л, 1% триэтаноламина, 4% олеиновой к-ты и 4% стеарокса-6). Для А. о. штапельных волокон особенно широко используют стероксы различных марок, препарат ОС-20, триамин и др. Однако вследствие сильной электризации, особенно синтетич. волокон, А. о. недостаточна, и на перерабатывающих предприятиях вынуждены дополнительно подвергать замасливанию сухое штапельное волокно водными р-рами тех же продуктов.

Качество А. о. в значительной степени зависит от равномерности распределения авиважного вещества на волокне или нити. Основные причины неравномерного распределения вещества — его миграция при сушке нити и неравномерность отжима штапельного волокна перед его сушкой. Неравномерность распределения повышается с увеличением концентрации ванны, скорости прохождения нити в ванне, с понижением темп-ры ванны. Изменение pH ванны также может снизить равномерность распределения вещества на волокне. На качество А. о. может влиять также способ приготовления авиважных композиций и их физическая неоднородность.

Присутствие в авиважной композиции низкомолекулярных углеводородов вследствие их большой смачивающей способности обусловливает глубокое проникновение авиважных и замасливающих средств в нить, что, естественно, затрудняет их вымывание, особенно если нить подвергалась крутке. Низкомолекулярные углеводороды довольно легко испаряются в рабочих помещениях, загрязняя воздух в цехах. Для изготовления замасливающих средств пользуются очищенными наф-

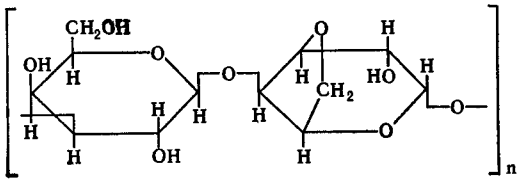
теновыми минеральными маслами, темп-ра вспышки к-рых не менее 150—180 °С. Нецелесообразно вводить в состав авиважных и замасливающих средств вещества с резко выраженными моющими свойствами, т. к. они вымываются раньше, чем успеют эмульгировать масла с нити. Все исходные продукты для приготовления авиважных и замасливающих средств должны быть достаточно высокой степени чистоты во избежание пожелтения и разнооттеночности нити.

Большинство авиважных и замасливающих средств неустойчиво при темп-ре ниже 0°С. В этих условиях из масляной композиции выделяются отдельные компоненты. Поэтому транспортировка и хранение этих средств сопряжены с определенными трудностями.

Лит.: Филинковская Е. Ф., Серебрякова З. Г., Текстильно-вспомогательные вещества в производстве химических волокон, М., 1970, Груздев В. А., Пакшвер А. Б., Отделка вискозного волокна, М., 1956, с. 61.

А. Б. Пакшвер, Е. Ф. Филинковская.

АГАР, агар-агар (agar) — смесь полисахаридов морских водорослей, макромолекулы к-рых состоят, в основном, из звеньев D-галактозы и 3,6-ангидро-L-галактозы, этерифицированных серной к-той. Полисахариды А. делят на две основные фракции: агарозу и агаропектин. Агароза содержит линейные полимеры, построенные из чередующихся звеньев — остатков D-галактопиранозы и 3,6-ангидро-L-галактопиранозы;



нек-рые D-галактопиранозные остатки в положении 6 сульфатированы. Агаропектин — смесь сульфатированных полисахаридов сложного строения, в составе к-рых имеются пировиноградная к-та и звенья О-β-D-галактопиранозидо-(1→4)-3,6-ангидро-L-галактозы; строение этих полисахаридов не установлено.

А.— бесцветный или слегка окрашенный в желтоватый цвет продукт, получаемый в виде пластин, крупки, хлопьев или порошка; не растворим в холодной воде; хорошо растворяется в горячей воде, образуя плотные гели, плавящиеся при 80—85°С. Известно несколько десятков водорослей, содержащих А. (в виде солей щелочных и щелочноземельных металлов),— агарофитов, к-рые используют для получения А. в промышленном масштабе. В СССР А. производится из красной водоросли Ahnfeltia plicata (Белое море, Дальний Восток).

А. применяют в пищевой пром-сти в качестве желирующего средства и стабилизатора, в медицине, в микробиологии (для изготовления плотных сред для выращивания микроорганизмов).

Лит. Лаб. дело, № 3 (1967); Methods in carbohydrate chemistry, ed. R. L. Whistler, M. L. Wolfrom, v. 5, N. Y.— L., 1965; Industrial gums, ed. R. L. Whistler, N. Y.— L., 1959.

Л. И. Линевич.

АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ полимеров (aggregative states, Aggregatzustände, états d'agrégation) — физич. состояния тела, различающиеся по наличию или отсутствию собственных объема и формы, а также по способности к их сохранению. Известны три А. с.— твердое, жидкое и газообразное. В твердом А. с. тело обладает собственными объемом и формой и сопротивляется их изменению при внешних воздействиях; в твердом А. с. находятся аморфные линейные и пространственно-структурированные полимерные тела в *стеклообразном состоянии* и в *высокоэластическом состоянии*, полимерные студни, а также кристаллич. полимерные тела. В жидком А. с. тело обладает собственными объемом и формой (шар), но, сопротивляясь изменению объема, почти не сопротивляется изменению формы. Поэтому даже силы тяжести вполне достаточно, чтобы изменить форму жидкого тела. Наблюдать собственную форму тел в жидком А. с. можно только в особых условиях, напр. в условиях невесомости, а также у очень маленьких капель, лежащих на несмачиваемой ими поверхности. В жидком А. с. находятся аморфные линейные полимеры в *вязкотекучем состоянии*, в частности расплавы кристаллич. полимеров, а также обладающие текучестью р-ры полимеров. Газообразное А. с., в к-ром тела не обладают ни собственным объемом, ни собственной формой, у полимеров не реализуется.

Существование тела в том или ином А. с. определяется соотношением энергий межмолекулярного взаимодействия и теплового движения. Если энергия межмолекулярного взаимодействия намного превышает энергию теплового движения молекул, то возникает твердое А. с. У низкомолекулярных тел в этом случае становится невозможным поступательное движение молекул, положения к-рых прочно фиксируются межмолекулярным взаимодействием. Если при этом взаимная упорядоченность молекул остается той же, что и при поступательном тепловом движении, т. е. соответствует «ближнему порядку» в жидкости, то образуется стеклообразное тело. Если же образуется пространственная решетка, т. е. возникает «дальний порядок» в расположении молекул, то создается кристаллич. тело, к-рое может быть монокристаллом или поликристаллическим.

Большая длина и *гибкость макромолекул* обусловливают ряд особенностей твердого А. с. полимеров. Если линейные макромолекулы достаточно жестки, то *кристаллизация* таких полимеров не происходит вследствие малой подвижности этих макромолекул и образуется стеклообразное тело, обладающее лишь «ближним порядком» в расположении макромолекул, т. е. упорядочением, простирающимся на расстояния, сравнимые с размерами макромолекул. В связи с большой длиной цепных макромолекул абсолютные размеры трехмерно упорядоченных областей могут достичь значений, намного превышающих размеры молекул низкомолекулярных веществ. В случае гибких макромолекул возникает ряд возможностей образования твердого А. с. В связи с большой длиной макромолекул их поступательное движение м. б. ликвидировано образованием связей между отдельными местами цепей, т. е. пространственным структурированием, возникающим как вследствие химич. взаимодействия отдельных групп атомов в соседних макромолекулах (см. *Трехмерные полимеры*), так и вследствие достаточно сильных взаимодействий физич. характера, напр. при образовании водородных связей. Если сильные межмолекулярные связи расположены достаточно часто, происходит потеря поступательного движения не только самих макромолекул, но и их сегментов, т. е. образуется стеклообразное пространственно-структурированное тело. Если же эти связи расположены редко, т. е. на расстояниях, значительно превышающих размеры сегментов, то теряется возможность поступательного движения макромолекул в целом, но сохраняется свобода поступательных перемещений их сегментов, т. е. образуется высокоэластич. пространственно-структурированное тело.

Поскольку сильные связи между макромолекулами могут возникать и в р-рах полимеров, то это может, естественно, приводить к потере текучести таких р-ров, т. е. к образованию высокоэластичных или стеклообразных полимерных студней — разновидностей полимерных систем в твердом А. с. Следует также заметить, что вследствие огромной вязкости линейных полимеров поступательные движения макромолекул в целом м. б. настолько замедленны, что при практически реализуемых временах становятся незаметными. В этом случае возникает твердое А. с. линейных полимеров,

соответствующее их стеклообразному или высокоэластич. состоянию. Наконец, если гибкие цепные макромолекулы обладают регулярным строением, то наряду с описанными типами образования твердого А. с. возможна также и кристаллизация.

Жидкое А. с. возникает, когда энергия межмолекулярного взаимодействия сравнима по размеру с энергией теплового движения молекул. В этом случае взаимные расположения молекул фиксированы только до тех пор, пока не возникнет достаточно большая флуктуация тепловой энергии. Происходящие при этом поступательные движения молекул приводят к новым временно фиксированным их расположениям. Такая форма теплового движения при действии даже малых внешних силовых полей, не обладающих сферич. симметрией, обусловливает перемещение частиц тела в соответствии с действием сил, т. е. течение. Поэтому тела в жидком А. с. изменяют свою форму с той или иной скоростью, характеризуемой *вязкостью*. Однако тела в жидком А. с., несмотря на подвижность их молекул, обладают ярко выраженным сопротивлением изменению их объема, т. к. силы межмолекулярного взаимодействия резко возрастают при сближении или удалении молекул таких тел.

Жидкое А. с. полимеров возможно только при отсутствии пространственной структуры или в случае, когда связи между макромолекулами достаточно слабы, т. е. легко нарушаются тепловым движением. Вследствие высокой вязкости полимеров и гибкости макромолекул жидкое А. с. полимеров также обладает особенностями. Развитие текучести, т. е. изменение формы под действием внешних сил, может происходить настолько замедленно, что при относительно небольших временах оно практически незаметно и вследствие высокоэластичности потока возникает комплекс свойств, соответствующий определению твердого А. с. Однако с течением времени текучесть оказывается заметной, вследствие чего в той или иной степени маскируется высокоэластичность и жидкое А. с. такого тела становится очевидным. Вязкость полимера очень сильно уменьшается с ростом темп-ры, а также при введении растворимых в нем низкомолекулярных веществ (см. *Вязкость*, *Пластификация*, *Растворы*). Поэтому длительность пребывания способного к течению полимера (или его р-ра) в твердом А. с. может варьировать от сколь угодно больших значений (напр., при темп-ре, близкой к *стеклования температуре*) до 1—0,1 *мсек* (напр., в р-рах полимеров низкой концентрации).

В газообразном А. с. энергия теплового движения молекул настолько превышает энергию их взаимодействия, что возникают почти независимые хаотич. поступательные движения молекул, взаимодействующих лишь при столкновениях. Соответственно такое тело не имеет ни собственного объема, занимая весь доступный объем, ни собственной формы, принимая форму сосуда, в к-ром оно находится. Полимеры не могут переходить в газообразное А. с., т. к. энергия взаимодействия макромолекул, вследствие их большой величины, намного превышает энергии образующих их химич. связей. Это не дает возможности испарить макромолекулы, поскольку значительно раньше, чем энергия теплового движения достигнет значения энергии взаимодействия макромолекул, произойдет их термич. распад (см. *Термическая деструкция*) и полимер перестанет существовать. Следовательно, все реализуемые А. с. полимеров соответствуют конденсированному состоянию полимерного вещества.

Существующие в стеклообразных и кристаллич. полимерных телах разные формы *надмолекулярной структуры* обусловливают возможность получения весьма различных комплексов механич. и др. физич. свойств у одного и того же полимерного вещества, находящегося в одном и том же твердом А. с., а также могут приводить к заметной физич. неоднородности полимерных тел в упомянутых видах твердого А. с. Влияние надмолекулярной структуры на свойства полимеров в др. видах твердого А. с., а также в жидком А. с. пока почти не изучено.

В заключение необходимо отметить, что понятие *фазовое состояние*, несмотря на почти тождественную с принятой для обозначения А. с. терминологию [различают твердые (кристаллические), жидкие и газовые фазы], основано на совершенно другом принципе, поскольку представление о фазовом состоянии имеет термодинамич. происхождение. Различие в понятиях агрегатного и фазового состояний хорошо иллюстрируется тем, что стеклообразные полимеры, независимо от степени их молекулярной упорядоченности, находятся в твердом агрегатном, но в жидком фазовом состоянии.

Лит.: Слонимский Г. Л., Механические свойства полимеров и свойства их растворов, М., 1951, Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М., 1967.

Г. Л. Слонимский.

АДГЕЗИЯ, прилипание (adhesion, Adhäsion, adhésion) — связь между приведенными в контакт разнородными поверхностями. Причины возникновения адгезионной связи — действие межмолекулярных сил или сил химич. взаимодействия. А. обусловливает склеивание твердых тел — субстратов — с помощью клеющего вещества — адгезива, а также связь защитного или декоративного лакокрасочного покрытия с основой. А. играет также важную роль в процессе сухого трения. В случае одинаковой природы соприкасающихся поверхностей следует говорить об аутогезии (автогезии), к-рая лежит в основе многих процессов переработки полимерных материалов. При длительном соприкосновении одинаковых поверхностей и установлении в зоне контакта структуры, характерной для любой точки в объеме тела, прочность аутогезионного соединения приближается к когезионной прочности материала (см. *Когезия*).

На межфазной поверхности двух жидкостей или жидкости и твердого тела А. может достигать предельно высокого значения, т. к. контакт между поверхностями в этом случае полный. А. двух твердых тел из-за неровностей поверхностей и соприкосновения лишь в отдельных точках, как правило, мала. Однако высокая А. может быть достигнута и в этом случае, если поверхностные слои контактирующих тел находятся в пластич. или высокоэластич. состоянии и прижаты друг к другу с достаточной силой.

Адгезия жидкости к жидкости или жидкости к твердому телу. С точки зрения термодинамики причина А.— уменьшение свободной энергии на единице поверхности адгезионного шва в изотермич. обратимом процессе. Работа обратимого адгезионного отрыва W_a определяется из ур-ния:

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} \qquad (1)$$

где σ_1 и σ_2 — поверхностное натяжение на границе фаз соответственно 1 и 2 с окружающей средой (воздухом), а σ_{12} — поверхностное натяжение на границе фаз 1 и 2, между к-рыми имеет место А.

Значение А. двух несмешивающихся жидкостей можно найти из ур-ния (1) по легко определяемым значениям σ_1, σ_2 и σ_{12}. Наоборот, А. жидкости к поверхности твердого тела, вследствие невозможности непосредственного определения σ_1 твердого тела, может быть рассчитана только косвенным путем:

$$W_a = \sigma_2 (1 + \cos\theta) \qquad (2)$$

где σ_2 и θ — измеряемые величины соответственно поверхностного натяжения жидкости и равновесного краевого угла смачивания, образуемого жидкостью с поверхностью твердого тела. Из-за гистерезиса смачивания, не позволяющего точно определить краевой угол, по этому ур-нию обычно получают только весьма приб-

лиженные значения. Кроме того, ур-нием (2) нельзя пользоваться в случае полного смачивания, когда $\cos\theta = 1$.

Ур-ния (1) и (2), приложимые в случае, когда хотя бы одна фаза жидкая, совершенно неприменимы для оценки прочности адгезионной связи между двумя твердыми телами, т. к. в последнем случае разрушение адгезионного соединения сопровождается различного рода необратимыми явлениями, обусловленными различными причинами: неупругими деформациями адгезива и субстрата, образованием в зоне адгезионного шва двойного электрич. слоя, разрывом макромолекул, «вытаскиванием» продиффундировавших концов макромолекул одного полимера из слоя другого и др.

Адгезия полимеров друг к другу и к неполимерным субстратам. Почти все применяемые в практике адгезивы представляют собою полимерные системы или образуют полимер в результате химич. превращений, происходящих после нанесения адгезива на склеиваемые поверхности. К неполимерным адгезивам можно отнести только неорганич. вещества типа цементов и припоев.

А. (и аутогезию) можно измерять след. способами: 1) одновременным отрывом одной части адгезионного соединения от другой по всей площади контакта; 2) постепенным расслаиванием адгезионного соединения.

При первом способе разрушающая нагрузка может быть приложена в направлении, перпендикулярном плоскости контакта поверхностей (испытание на отрыв) или параллельном ей (испытание на сдвиг). Отношение силы, преодолеваемой при одновременном отрыве по всей площади контакта, к площади наз. адгезионным давлением, давлением прилипания или прочностью адгезионной связи (*н/м*², *дин/см*², *кгс/см*²). Метод отрыва дает наиболее прямую и точную характеристику прочности адгезионного соединения, однако применение его связано с нек-рыми экспериментальными затруднениями, в частности с необходимостью строго центрированного приложения нагрузки к испытуемому образцу и обеспечения равномерного распределения напряжений по адгезионному шву.

Отношение сил, преодолеваемых при постепенном расслаивании образца, к ширине образца наз. сопротивлением отслаиванию или сопротивлением расслаиванию (*н/м*, *дин/см*, *гс/см*); часто А., определяемую при расслаивании, характеризуют работой, к-рую необходимо затратить на отделение адгезива от субстрата (*дж/м*², *эрг/см*²) (1 *дж/м*²=1 *н/м*, 1 *эрг/см*²=1 *дин/см*).

Определение А. расслаиванием более целесообразно в случае измерения прочности связи между тонкой гибкой пленкой и твердым субстратом, когда в условиях эксплуатации отслаивание пленки идет, как правило, от краев путем медленного углубления трещины. При А. двух жестких твердых тел более показателен метод отрыва, т. к. в этом случае при приложении достаточной силы может произойти практически одновременный отрыв по всей площади контакта.

А. и аутогезию при испытании на отрыв, сдвиг и расслаивание можно определять на обычных динамометрах или на специальных адгезиометрах. Для обеспечения полноты контакта адгезива и субстрата адгезив применяют в виде расплава, р-ра в летучем растворителе или мономера, к-рый при образовании адгезионного соединения полимеризуется. Однако при отверждении, высыхании и полимеризации адгезив, как правило, претерпевает усадку, в результате чего на межфазной поверхности возникают тангенциальные напряжения, ослабляющие адгезионное соединение. Напряжения эти могут быть в значительной мере устранены введением в клей наполнителей, пластификаторов, а в нек-рых случаях термообработкой адгезионного соединения. На определяемую при испытании прочность адгезионной связи существенным образом могут влиять размеры и конструкция испытуемого образца (в результате действия т. наз. краевого эффекта), толщина слоя адгезива, предыстория адгезионного соединения и др. факторы. О значениях прочности, характеризующих А. или аутогезию, можно говорить, конечно, лишь в случае, когда разрушение происходит по межфазной границе (адгезия) или в плоскости первоначального контакта (аутогезия). При разрушении образца по адгезиву получаемые значения характеризуют когезионную прочность полимера. Нек-рые ученые считают, однако, что возможно только когезионное разрушение адгезионного соединения. Наблюдающийся адгезионный характер разрушения, по их мнению, лишь кажущийся, поскольку визуальное наблюдение или даже наблюдение с помощью оптич. микроскопа не позволяет обнаружить на поверхности субстрата остающийся тончайший слой адгезива. Однако в последнее время и теоретически и экспериментально было показано, что разрушение адгезионного соединения может носить самый разнообразный характер — адгезионный, когезионный, смешанный и микромозаичный.

О способах определения прочности адгезионной связи см. *Испытания лакокрасочных материалов и покрытий*.

Теории адгезии. Механическая адгезия. Согласно этой концепции, А. осуществляется в результате затекания клея в поры и трещины поверхности субстрата и последующего отверждения клея; если поры имеют неправильную форму и особенно если они расширяются от поверхности в глубь субстрата, образуются как бы «заклепки», связывающие адгезив и субстрат. Естественно, что адгезив должен быть достаточно твердым, чтобы «заклепки» не выскальзывали из пор и щелей, в к-рые он затек. Механич. А. возможна также в случае субстрата, пронизанного системой сквозных пор. Такое строение характерно, напр., для тканей. Наконец, третий случай механич. А. сводится к тому, что ворсинки, находящиеся на поверхности ткани, после нанесения и отверждения клея оказываются прочно внедренными в адгезив.

Несмотря на то что механич. А. в нек-рых случаях безусловно играет существенную роль, только ею, по мнению большинства исследователей, нельзя объяснить все случаи склеивания, т. к. хорошо склеиваться могут и совершенно гладкие поверхности, не имеющие пор и трещин.

Молекулярная теория. Согласно этой теории, предложенной Дебройном, А. обусловлена действием ван-дер-ваальсовых сил (дисперсионных сил, сил взаимодействия между постоянными или между постоянным и наведенным диполями), взаимодействием ион — диполь или образованием водородных связей. Свою теорию Дебройн обосновал след. фактами: 1) один и тот же адгезив может склеивать различные материалы; 2) химич. взаимодействие между адгезивом и субстратом вследствие их обычно инертной природы мало вероятно. Дебройну принадлежит известное правило: прочные соединения образуются между адгезивом и субстратом, близкими по полярности.

В приложении к полимерам молекулярная (или адсорбционная) теория получила развитие в работах Мак-Ларена. А. полимеров, по Мак-Ларену, можно разделить на две стадии: 1) миграция больших молекул из р-ра или расплава адгезива к поверхности субстрата в результате броуновского движения; при этом полярные группы или группы, способные образовывать водородную связь, приближаются к соответствующим группам субстрата; 2) установление адсорбционного равновесия. При расстоянии между молекулами адгезива и субстрата меньше 0,5 *нм* (5 Å) начинают действовать ван-дер-ваальсовы силы.

Согласно Мак-Ларену, в аморфном состоянии полимеры обладают большей А., чем в кристаллическом. Чтобы активные участки молекулы адгезива продолжали контактировать с активными местами субстрата при высыхании клеящего р-ра, что всегда сопровождается усадкой, адгезив должен иметь достаточно низкую вязкость. С другой стороны, он должен проявлять определенную стойкость при растяжении или сдвиге. Поэтому вязкость адгезива не должна быть слишком малой, а степень его полимеризации должна лежать в пределах 50—300. При меньших степенях полимеризации А. невелика вследствие скольжения цепей, а при бо́льших — адгезив слишком твердый и жесткий и адсорбция его молекул субстратом затруднена. Адгезив должен обладать также определенными диэлектрич. свойствами (полярностью), отвечающими таким же свойствам субстрата. Лучшей мерой полярности Мак-Ларен считает величину μ^2/ε, где μ — дипольный момент молекулы вещества, а ε — диэлектрич. проницаемость.

Таким образом, по Мак-Ларену, А.— чисто поверхностный процесс, обусловленный адсорбцией определенных участков молекул адгезива поверхностью субстрата. Правильность своих представлений Мак-Ларен доказывает влиянием на А. ряда факторов (темп-ры, полярности, природы, размера и формы молекул адгезива и др.). Мак-Ларен вывел зависимости, количественно описывающие А. Так, для полимеров, содержащих карбоксильные группы, установлено, что прочность адгезионной связи (A) зависит от концентрации этих групп:

$$A = k\,[\mathrm{COOH}]^n \qquad (3)$$

где [COOH] — концентрация карбоксильных групп в полимере; k и n — константы.

Долгое время оставалось неясным, могут ли межмолекулярные силы обеспечить наблюдаемую на опыте А. Во-первых, было показано, что при отслаивании полимерного адгезива от поверхности субстрата затрачивается работа на несколько порядков выше той, к-рая требуется для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия. Во-вторых, рядом исследователей была обнаружена зависимость работы А. от скорости отслаивания полимерного адгезива, в то время как в случае правильности адсорбционной теории эта работа, казалось бы, не должна зависеть от скорости раздвижения поверхностей, находящихся в контакте. Однако проведенные в последнее время теоретич. расчеты показали, что межмолекулярные силы могут обеспечить наблюдаемую на опыте прочность адгезионного взаимодействия даже в случае неполярных адгезива и субстрата. Несоответствие работы, расходуемой на отслаивание, работе, затрачиваемой против действия адгезионных сил, объясняется тем, что первая включает также работу деформации элементов адгезионного соединения. Наконец, зависимость работы А. от скорости расслаивания может быть удовлетворительно истолкована, если на этот случай распространить представления, объясняющие зависимость когезионной прочности материала от скорости деформации влиянием тепловых флуктуаций на распад связей и релаксационными явлениями.

Электрическая теория. Авторами этой теории являются Дерягин и Кротова. Позднее аналогичные взгляды развивали Скиннер с сотрудниками (США). Свою теорию Дерягин и Кротова основывают на явлениях контактной электризации, происходящей при тесном соприкосновении двух диэлектриков или металла и диэлектрика. Основные положения этой теории заключаются в том, что система адгезив—субстрат отождествляется с конденсатором, а двойной электрич. слой, возникающий при контакте двух разнородных поверхностей,— с обкладками конденсатора. При отслаивании адгезива от субстрата, или, что то же, раздвижении обкладок конденсатора, возникает разность электрич. потенциалов, к-рая повышается с увеличением зазора между раздвигаемыми поверхностями до определенного предела, когда наступает разряд. Работу А. в этом случае можно приравнять к энергии конденсатора и определить по ур-нию (в системе СГС):

$$W_{\text{а}} = \frac{2\pi\sigma^2 h}{\varepsilon_{\text{а}}} \qquad (4)$$

где σ — поверхностная плотность электрич. зарядов; h — разрядный промежуток (толщина зазора между обкладками); $\varepsilon_{\text{а}}$ — абс. диэлектрич. проницаемость среды.

При медленном раздвижении заряды успевают в значительной мере стечь с обкладок конденсатора. Вследствие этого нейтрализация первоначальных зарядов успевает закончиться при малом разведении поверхностей и на разрушение адгезионного соединения затрачивается небольшая работа. При быстром раздвижении обкладок конденсатора заряды не успевают стечь и их высокая начальная плотность сохраняется вплоть до наступления газового разряда. Это обусловливает большие значения работы А., поскольку действие сил притяжения разноименных электрич. зарядов преодолевается на сравнительно больших расстояниях. Различным характером удаления заряда с образующихся при расслаивании поверхностей адгезив—воздух и субстрат—воздух авторы электрич. теории и объясняют характерную зависимость работы А. от скорости расслаивания. На возможность электрич. явлений при расслаивании адгезионных соединений указывает ряд фактов: электризация образовавшихся поверхностей; появление в нек-рых случаях расслаивания лавинного электрич. разряда, сопровождающегося свечением и треском; изменение работы А. при замене среды, в к-рой производится расслаивание; уменьшение работы расслаивания при повышении давления окружающего газа и при его ионизации, что способствует удалению заряда с поверхности. Наиболее прямым подтверждением явилось открытие явления электронной эмиссии, наблюдавшейся при отрыве пленок полимера от различных поверхностей. Значения работы А., рассчитанные на основании измерения скорости эмитируемых электронов, удовлетворительно совпадали с экспериментальными результатами. Следует, однако, заметить, что электрич. явления при разрушении адгезионных соединений проявляются лишь при совершенно сухих образцах и при больших скоростях расслаивания (не менее десятков *см/сек*).

Электрич. теория А. не может быть применена к ряду случаев А. полимеров друг к другу.

1. Она не может удовлетворительно объяснить образование адгезионной связи между полимерами, близкими по своей природе. Действительно, двойной электрич. слой может возникать только на границе контакта двух различных полимеров. Следовательно, прочность адгезионного соединения должна падать по мере сближения природы полимеров, приведенных в контакт. На самом деле этого не наблюдается.

2. Неполярные полимеры, если исходить только из представлений электрич. теории, не могут давать прочную связь, т. к. они не способны быть донорами электронов и, следовательно, не могут образовывать двойной электрич. слой. Между тем практич. результаты опровергают эти рассуждения.

3. Наполнение каучука сажей, способствуя высокой электрич. проводимости саженаполненных смесей, должно было бы делать невозможной А. между ними. Однако А. этих смесей не только друг к другу, но и к металлам достаточно высока.

4. Присутствие небольшого количества серы, вводимой для вулканизации в каучуки, не должно изменять

А., так как влияние такой прибавки на контактный потенциал незначительно. В действительности же после вулканизации способность к А. исчезает.

Диффузионная теория. Согласно этой теории, предложенной Воюцким для объяснения А. полимеров друг к другу, А., как и аутогезия, обусловливается межмолекулярными силами, а диффузия цепных молекул или их сегментов обеспечивает максимально возможное для каждой системы взаимопроникновение макромолекул, что способствует увеличению молекулярного контакта. Отличительной чертой этой теории, особенно пригодной в случае адгезии полимера к полимеру, является то, что она исходит из основных особенностей макромолекул — цепного строения и гибкости. Следует заметить, что способностью к диффузии, как правило, обладают только молекулы адгезива. Однако если адгезив наносят в виде р-ра, а полимерный субстрат способен набухать или растворяться в этом р-ре, может происходить и заметная диффузия молекул субстрата в адгезив. Оба эти процесса приводят к исчезновению границы между фазами и к образованию спайки, представляющей постепенный переход от одного полимера к другому. Таким образом, А. полимеров рассматривается как объемное явление.

Совершенно очевидно также, что диффузия одного полимера в другой представляет собой явление растворения. Взаиморастворимость полимеров, к-рая в основном определяется соотношением их полярностей, очень важна для А., что вполне согласуется с известным правилом Дебройна. Однако заметная А. может наблюдаться и между несовместимыми, сильно различающимися по полярности полимерами, в результате т. наз. локальной диффузии, или локального растворения. Локальное растворение неполярного полимера в полярном можно объяснить неоднородностью микроструктуры полярного полимера, возникающей в результате того, что полимер, состоящий из цепей с полярными и неполярными участками достаточной протяженности, всегда претерпевает микрорасслаивание, подобное происходящему в смесях сильно различающихся по полярности полимеров. Такое локальное растворение вероятно в случае, когда диффундируют углеводородные цепи, т. к. в полярных полимерах объем неполярных участков обычно больше объема полярных групп. Этим и объясняется то, что неполярные эластомеры обычно проявляют заметную А. к полярным высокомолекулярным субстратам, в то время как полярные эластомеры к неполярным субстратам почти не прилипают. В случае неполярных полимеров локальная диффузия может обусловливаться наличием в одном или обоих полимерах надмолекулярных структур, исключающих диффузию в определенных участках межфазной поверхности. Значение рассмотренного процесса локального растворения, или локальной диффузии, для А. тем более вероятно, что, по расчетам, достаточно проникновения в субстрат молекул адгезива всего на несколько десятых *нм* (несколько Å), чтобы адгезионная прочность возросла во много раз. В последнее время Догадкиным и Кулезневым развивается концепция, согласно к-рой на межфазной поверхности контакта двух мало- или почти полностью несовместимых полимеров может происходить диффузия концевых сегментов их молекул (сегментальная диффузия). Обоснованием этой точки зрения является то, что совместимость полимеров увеличивается с уменьшением их мол. массы. Кроме того, образование прочного адгезионного соединения может определяться не только взаимопереплетением молекулярных цепей в зоне контакта из-за объемной диффузии, но и диффузией молекул одного полимера по поверхности другого. Даже тогда, когда А. обусловливается чисто адсорбционными взаимодействиями, адгезионная прочность практически никогда не достигает своего предельного значения, поскольку активные группы молекул адгезива никогда не укладываются точно на активные места субстрата. Однако можно предположить, что с увеличением времени или с повышением темп-ры контакта укладка молекул будет становиться более совершенной в результате поверхностной диффузии отдельных сегментов макромолекул. Вследствие этого прочность адгезионного соединения будет возрастать. Согласно диффузионной теории прочность адгезионного соединения обусловлена обычными молекулярными силами, к-рые действуют между взаимопереплетенными макромолекулами.

Иногда А. полимеров невозможно объяснить с точки зрения их взаимодиффузии и приходится прибегать к помощи адсорбционных или электрич. представлений. Это относится, напр., к А. совершенно несовместимых полимеров или к А. эластомера к полимерному субстрату, представляющему собой сшитый полимер с весьма густой пространственной сеткой. Однако в этих случаях А. обычно невелика. Так как диффузионная теория предусматривает возникновение прочного переходного слоя между полимерами, образующими адгезионный шов, она легко объясняет несоответствие работы расслаивания работе, требующейся для преодоления сил, действующих между адгезивом и субстратом. Кроме того, диффузионная теория позволяет объяснить зависимость работы А. от скорости расслаивания исходя из тех же положений, на к-рых основано объяснение изменения прочности образца полимера при изменении скорости его растяжения.

Помимо общих соображений, указывающих на правильность диффузионной теории А., имеются экспериментальные данные, говорящие в ее пользу. К ним относятся: положительное влияние на А. и аутогезию полимеров увеличения длительности и темп-ры контакта адгезива и субстрата; возрастание А. с уменьшением мол. массы, полярности и кристалличности полимеров; резкое увеличение А. при уменьшении содержания в молекуле адгезива коротких боковых ответвлений и др. Влияние факторов, обусловливающих повышение А. или аутогезии полимеров, полностью коррелирует с их влиянием на диффузионную способность макромолекул.

Результаты количественной проверки диффузионной теории А. полимеров путем сопоставления экспериментально найденных и теоретически рассчитанных зависимостей работы расслаивания аутогезионного соединения от времени контакта и мол. массы полимеров оказались в хорошем согласии с представлением о диффузионном механизме образования аутогезионной связи. Диффузия макромолекул при контакте двух полимеров была доказана также экспериментально прямыми методами, в частности с помощью электронной микроскопии. Наблюдение за границей контакта между двумя совместимыми полимерами, находящимися в вязкотекучем или высокоэластич. состоянии, показало, что она размывается во времени, и тем в большей степени, чем выше темп-ра. Значения скорости диффузии полимеров, рассчитанные по ширине размытой зоны, оказались достаточно высокими и позволяющими объяснить образование адгезионной связи между полимерами.

Все приведенное выше относится к простейшему случаю, когда наличие в полимере надмолекулярных структур практически не проявляется в рассматриваемых процессах и свойствах. В случае полимеров, на поведение к-рых существование надмолекулярных структур оказывает большое влияние, диффузия может осложняться рядом специфич. явлений, напр. частичным или полным диффузионным переходом молекул из надмолекулярного образования, расположенного в одном слое, в надмолекулярное образование в другом слое.

Адгезия, обусловленная химическим взаимодействием. Во многих случаях А. может быть объяснена не физич., а химич. взаимодействием между полимерами. При этом точной границы

между А., обусловленной физич. силами, и А., являющейся результатом химич. взаимодействия, установить нельзя. Есть основание полагать, что химич. связи могут возникать между молекулами почти всех полимеров, содержащими активные функциональные группы, между такими молекулами и поверхностями металла, стекла и др., в особенности, если последние покрыты окисной пленкой или слоем продуктов эрозии. Надо также учитывать, что в молекулах каучуков имеются двойные связи, обусловливающие в определенных условиях их химич. активность.

* * *

Рассмотренные теории, основанные на преобладающей роли какого-нибудь одного определенного процесса или явления при образовании или разрушении адгезионной связи, приложимы к различным случаям А. или даже к различным сторонам этого явления. Так, молекулярная теория А. рассматривает лишь конечный результат образования адгезионной связи и природу сил, действующих между адгезивом и субстратом. Диффузионная теория, наоборот, объясняет лишь кинетику образования адгезионного соединения и справедлива только для А. более или менее взаиморастворимых полимеров. В электрич. теории главное внимание уделяется рассмотрению процессов разрушения адгезионных соединений. Т. обр., единой теории, объясняющей явления А., нет и, вероятно, не может быть. В различных случаях А. обусловливается разными механизмами, зависящими как от природы субстрата и адгезива, так и от условий образования адгезионной связи; многие случаи А. могут быть объяснены действием двух или нескольких факторов.

Лит. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Адгезия, М.— Л., 1949; Адгезия, клеи, цементы, припои [Сб. ст.], пер. с англ., М., 1954, Воюцкий С. С., Аутогезия и адгезия высокополимеров, М., 1960; Адгезия полимеров. Сб. статей, под ред. П. В. Козлова, М., 1963; Москвитин Н. И., Склеивание полимеров, М., 1968; Берлин А. А., Басин В. Е., Основы адгезии полимеров, М., 1969, Adhesion and adhesives, ed. R. Houwink, G. Salomon, v. 1, Amst., 1965, Adhesion, ed. D. D. Eley, L., 1961, Adhesion: fundamentals and practice, a Report of an International Conference, L., 1969; Crocker J., Rubber Chemistry and Technology, 42, № 1, p. 30, 1969; Voyutskii S. S., J. adhesion, 3, № 1, 69 (1971). *С. С. Воюцкий.*

АДДИЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, аддитивная полимеризация (addition polymerisation, Additionspolymerisation, polymérisation d'addition) — то же, что *полимеризация* по определению, принятому в отечественной научной литературе и в настоящем издании. Ограничительное определение «аддиционная» используют (чаще всего в английской и американской литературе), когда понятию «полимеризация» придают расширенное толкование, объединяя им любые процессы образования макромолекул, т. е. собственно полимеризацию и *поликонденсацию*. *В. А. Кабанов.*

АЗЕОТРОПНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ — см. *Поликонденсация в растворе.*

АКРИЛАМИДА ПОЛИМЕРЫ (polyacrylamide, Polyakrylamid, polyacrylamide).

Акриламид (пропенамид) $CH_2{=}CHCONH_2$ (А.) — бесцветные кристаллы без запаха; т. пл. 84,5±0,3 °С; d_4^{30} 1,122; давление пара в *н/м²* (*мм рт. ст.*)/ °С: 0,93(0,007)/25; 9,3(0,07)/50; 267(2)/87. А. растворим в воде, метаноле, этаноле, ацетоне, диоксане, хлороформе; мало растворим в бензоле и гептане (соответственно 0,28 и 0,03 *г* в 100 *мл*).

Химич. свойства А. определяются наличием амидной группы и двойной связи, сопряженной с карбонилом. Структура амидных групп плоскостная, связи C—N укорочены, а заместители у N неравнозначны, возможна *цис-транс*-изомерия. Водные р-ры А. нейтральны; легкогидролизующиеся соли образуются лишь с сильными к-тами. При гидролизе А. образуется акриловая к-та, при дегидратации — ее нитрил. Реакция с альдегидами приводит к получению алкилольных производных. По двойной связи присоединяются галогены, амины, аммиак, меркаптаны, бисульфит, диены.

А. может быть получен действием NH_3 на хлорангидрид или ангидрид акриловой к-ты или на ее метиловый эфир. Промышленный синтез идет по схеме:

$$CH_2{=}CHCN \xrightarrow[80-100°C]{H_2SO_4,\ H_2O} CH_2{=}CHCONH_2\ H_2SO_4$$

Реакция экзотермична; для предотвращения полимеризации вводят ингибиторы (соли меди, железа и др.). А. выделяют из охлажденного р-ра сульфатного комплекса нейтрализацией известковым молоком или аммиаком; осадок минеральной соли отфильтровывают. А. можно выделить также последовательной фильтрацией через колонки с анионитом и катионитом. Выход А. ~90% от теоретич. Для получения А. в сухом виде р-р (~8%-ный) после гидролиза выпаривают под вакуумом.

Технич. А. содержит примеси акриловой к-ты и ее солей. Полимеризация такого мономера приводит к образованию малостабильного и частично нерастворимого сополимера А. с этими примесями. В зависимости от назначения технич. мономер очищают перекристаллизацией (из бензола или этилацетата), сублимацией при низкой темп-ре в вакууме или фильтрацией на колонке с ионообменными смолами. Содержание А. в технич. продукте определяют бромид-бромат ным титрованием; примесь акриловой к-ты и ее соли — алкалиметрически; серную к-ту — осаждением баритовой водой; кол-во полимера — по растворимости в бутаноле.

А. и его р-ры сравнительно стабильны до 40—50 °С. Расплавленный А. легко полимеризуется.

А. вредно влияет на нервную систему и вызывает мускульную слабость (полимер А. не токсичен).

Полиакриламид (П.) $[-CH_2-\underset{\underset{OCNH_2}{|}}{CH}-]_n$ — полимер белого цвета без запаха; растворим в воде, формамиде, ледяной уксусной и молочной к-тах, глицерине; набухает в пропионовой к-те, пропиленгликоле, диэтилсульфоксиде; нерастворим в метаноле, этаноле, ацетоне, гексане. Т. стекл. ~200 °С, мол. масса достигает $\sim 1\cdot 10^6$; $[\eta]=3{,}73\cdot 10^{-4}\ \overline{M}^{0{,}66}$ (среднемассовая, в 1 н. р-ре $NaNO_3$, 30° С); $[\eta]=6{,}8\cdot 10^{-4}\overline{M}_n^{0{,}66}$ (среднечисловая, 25 °С, H_2O); $[\eta]=6{,}31\cdot 10^{-5}\ \overline{M}_z^{0{,}80}$ (по седиментации, 25 °С, H_2O).

Наличие в полимере карбоксильных групп (в результате омыления амидных) может оказать большое влияние на вязкость П., т. к. изменение вязкости с разбавлением будет носить «полиэлектролитный характер».

Химич. свойства П. определяются наличием амидной группы. При нагревании или изменении pH его р-ров происходит частичный гидролиз с образованием карбоксильных групп. Нагревание П. выше 100 °С приводит к уменьшению содержания азота вследствие имидизации и появлению сшитых структур. При взаимодействии П. с формальдегидом в водных р-рах (20 °С, pH 8—10) или в неводной среде происходит метилолирование: $-CONH_2+CH_2O\rightarrow -CONHCH_2OH$. При нагревании или подкислении полиметилолакриламида или его растворов образуются трехмерные структуры с эфирными ($-CONHCH_2-O-CH_2NHCO-$) и метиленовыми ($-CONH-CH_2-NHCO-$) мостиками. К П. присоединяется окись этилена: $-CONH_2+\overline{CH_2-CH_2-O}\rightarrow$ $\rightarrow -CONHCH_2-CH_2-OH$.

Производные ионного характера получают из П. *полимераналогичными превращениями*. Реакция с формальдегидом и бисульфитом в водном р-ре приводит к частичному (на 50%) сульфометилированию:

$$-CONH_2+CH_2O+NaHSO_3 \xrightarrow{50-70\ °C} -CONHCH_2SO_3Na$$

Действие формальдегида и амина (50—75 °С, pH10,5) вызывает (по реакции Манниха) образование групп — $CONHCH_2NRR'$, наряду с метилоламидными и карбоксильными. Обработка П. гипохлоритом в щелочной среде (20—30 °С) приводит (по Гофману) к образованию первичных аминогрупп (до 60% от теоретич.).

П. получают полимеризацией А. по радикальному механизму в присутствии обычных инициаторов. Полимеризация в массе или конц. р-рах, а также в разб. р-рах при темп-ре выше 50 °С приводит к образованию разветвленных или трехмерных нерастворимых полимеров вследствие *передачи цепи* или имидизации. При повышенных темп-рах в растворителе может наступить частичный гидролиз. Обычно полимеризацию проводят в водном р-ре (8—10%-ном) с участием окислительно-восстановительной системы (напр., персульфат аммония — метабисульфит калия). Мол. массу образующихся полимеров можно регулировать, изменяя соотношение компонентов окислительно-восстановительной системы или вводя в реакционную смесь изопропиловый спирт, тиосоединения и др. Полимер выделяют из водного р-ра выпариванием при низкой темп-ре (под вакуумом). При гетерофазной полимеризации осаждающийся из р-ра полимер можно легко выделить в сухом виде. Теплота полимеризации 81,6 *кдж/моль* (19,5 *ккал/моль*) при 25 °С; константы скорости роста, обрыва и передачи цепи на мономер составляют соответственно $18 \cdot 10^3$, $14{,}5 \cdot 10^6$, 0,22 *л/(моль·сек)*. Высокомолекулярный ($12 \cdot 10^6$—$14 \cdot 10^6$) П., превосходящий по флокулирующим свойствам все известные препараты этого типа, получается в СССР полимеризацией А. в концентрированных водных р-рах или в двухфазных эвтектических водных системах под действием ионизирующего излучения или химич. радикальных инициаторов. Для А. описана *изомеризационная полимеризация* в присутствии металлич. натрия, его алкоголята или магнийорганич. соединений; процесс протекает с переносом заряда и образованием поли-β-аланина (найлона-3) $[-CH_2-CH_2-CONH-]_n$. Известны сополимеры А. с акролеином, акриловой к-той, акрилонитрилом, акрилатами, винилиденхлоридом и др. (см. таблицу). Активность в полимеризации

Константы сополимеризации акриламида (r_1) с нек-рыми мономерами (r_2)

Мономер	Темп-ра, °С	r_1	r_2
Акролеин	50	0,19±0,2	1,65±0,10
Акриловая к-та	60	1,38	0,36
Акрилонитрил	30	1,357	0,875
Метилакрилат	60	1,30±0,05	0,05±0,05
2-Метил-5-винилпиридин	60	0,56±0,09	0,01±0,09
н-Бутилакрилат	50	0,58	1,07
Винилиденхлорид	60	4,89±0,08	0,15±0,08
N-Метилолакриламид	70	2,9±0,4	0,9±0,2

N-замещенных производных А. меньше, чем А., вследствие индукционного влияния амидной группы на двойную связь. Сами П. и их нейтральные р-ры стабильны при хранении в обычных условиях. П. и его производные применяют в качестве коагулянтов (флокулянтов) в цветной металлургии, горнодобывающей и химич. пром-сти, а также для пропитки бумаги с целью увеличения ее прочности, для *аппретирования* тканей. Сополимеризацию чистого А. с небольшим количеством метилендиакриламида $(CH_2{=}CHCONH)_2CH_2$ используют для закрепления нефтяных скважин. П. и его сополимеры с акриловой к-той применяют как структурообразователи для укрепления грунтов.

Лит.: Алеев К. М., Гольцин Б. Э., Ростовский Е. Н., Очистка технического акриламида ионообменным способом, ЖПХ, 41, 860 (1968); Савицкая М. Н., Холодова Ю. Д., Полиакриламид, Киев, 1969; Davidson R. L., Sitting M., Water-soluble resins, N. Y.— L., 1962; Encyclopedia of chemical technology, v. 1, 2 ed, N. Y., 1963, p. 274; Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 2 изд., М.— Л., 1966, с. 358; Polymer Handbook, ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, N. Y.— L., 1966, p. II—143, II—292; Schildknecht C., Vynil and related polymer, N. Y.— L., 1952, p. 314.

Е. Н. Ростовский, Л. М. Новичкова.

АКРИЛАТНЫЕ КАУЧУКИ (acrylic rubbers, Akrylatkautschuke, caoutchoucs acryliques) — продукты сополимеризации эфиров акриловой к-ты с различными виниловыми мономерами.

$$\underset{(1)}{[-CH_2-\underset{\underset{COOC_4H_9}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-]_n}$$

В настоящей статье описаны имеющие наибольший интерес сополимеры бутилакрилата с акрилонитрилом (1) — линейные аморфные продукты, плотн. 1,02—1,05 *г/см*^{3}, т. стекл. до —35° С, среднечисленная мол. масса 700 000—1 700 000, уд. теплоемкость 1,88—1,93 *кдж/(кг·К)* [0,45—0,46 *ккал/(кг·°С)*].

А. к. легко растворяются в алифатич. и ароматич. углеводородах и их производных, неустойчивы к воздействию гидрофильных реагентов, напр. спиртов и гликолей, и при нагревании во влажных средах. А. к. не изменяют своих свойств при длительном хранении в темноте и при действии солнечного света и озона в отсутствие стабилизатора. Они стойки также к окислению при повышенных темп-рах: количество выделяющихся летучих после нагревания в течение 2 *ч* при 100 °С составляет лишь 0,15—0,30% и при повышении темп-ры до 150 °С возрастает незначительно.

А. к. получают эмульсионной сополимеризацией при темп-рах от 5 до 90 °С бутилакрилата-ректификата, содержащего не менее 99,5% основного вещества, с акрилонитрилом. Эмульгаторами служат некаль, алкилсульфонат натрия или другие сульфоэфиры, инициаторами — персульфат калия, окислительно-восстановительные системы, напр. железо — трилон — ронгалит, и др. При 90 °С автоклав должен быть снабжен, кроме рубашки, обратным конденсатором. Полимеризация заканчивается при глубине превращения мономеров 92—95% при соотношении бутилакрилат : акрилонитрил=88 : 12. Каучук из латекса можно выделить с помощью различных электролитов [NaCl, $CaCl_2$, $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$] в виде ленты или крошки.

Сополимеры бутилакрилата с акрилонитрилом выпускают в США (акрилон ВА-12, хайкар 2121×27, паракрил ОНТ, PR 1203-70), в Японии (тайсан 1000, арон) и в др. странах.

А. к. легко пластицируются; их можно перерабатывать на обычном оборудовании резиновых заводов (на вальцах и в закрытых смесителях), а также шприцеванием и каландрованием. При получении резиновых смесей следует избегать предварительной пластикации, т. к. в противном случае А. к. сильно прилипают к оборудованию. При введении в резиновые смеси наиболее широко применяемого агента вулканизации — триэтилентетрамина (ТЭТА) смесь расслаивается и прилипает к валкам. Перед введением ТЭТА резиновую смесь приходится снимать с вальцев для охлаждения во избежание преждевременного разложения амина. Однако даже в этом случае хранение смеси А. к. с ТЭТА не должно превышать 1—2 дней, т. к. активность амина при хранении сильно падает и физико-механич. показатели вулканизатов заметно понижаются. При вулканизации резиновую смесь необходимо помещать в охлажденную до комнатной темп-ры форму и вынимать готовую резину после охлаждения ее в форме под давлением.

Поскольку А. к.— аморфные полимеры, для получения из них резин с хорошими физико-механич. свойствами необходимо применять различные активные наполнители (кислые наполнители замедляют вулканизацию). Наиболее эффективны печные сажи типа ПМ-75 (HAF), SAF, FEF, SPF. Из белых наполнителей рекомендуется SiO_2 слабокислого характера. Инертные наполнители, напр. мел и тальк, не обеспечивают резинам достаточно высокой прочности. Тем не менее рези-

нам на основе А. к. с инертными наполнителями часто отдают предпочтение перед прочными резинами из бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных каучуков вследствие их исключительной стойкости к действию света, высоких темп-р и озона.

Пластификаторы, к-рые применяют для улучшения морозостойкости обычных каучуков, для А. к. мало эффективны, т. к. они улетучиваются при воздействии высоких темп-р в процессе эксплуатации изделий. Известно о применении для повышения морозостойкости вулканизатов А. к. поверхностно-активных веществ. Такие «присадки» увеличивают и стойкость резин к горячей воде. Повысить морозостойкость возможно также путем внутренней *пластификации*.

Активаторы вулканизации и замедлители подвулканизации для А. к. не применяют. Основные вулканизующие агенты, кроме ТЭТА, — тетраэтиленпентамин (ТЭПА), триэтилтриметилентриамин (триметиновое основание), гексаметилендиамин (ГМДА), гексаметилендиаминкарбамат (ГМДАК) или -ацетат (ГМДАА), а также феноло-формальдегидные смолы, нек-рые перекиси, окислы и гидраты окислов металлов и др. Наиболее широко применяют ТЭТА и триметиновое основание в сочетании с серой; при их использовании получают резины, к-рые после дополнительной термообработки имеют минимальные остаточные деформации после сжатия при высоких темп-рах. ТЭТА присоединяется по нитрильным группам, а сера является ингибитором окислительных процессов. При использовании феноло-формальдегидных смол и ГМДАК получают смеси, к-рые хорошо обрабатываются, могут длительное время храниться перед вулканизацией и не требуют после вулканизации охлаждения под давлением.

Для характеристики А. к. рекомендуется использовать смесь следующего состава (мас. ч.): каучук — 100; стеариновая к-та —1; сажа ПМ-75—50; алкилфеноло-формальдегидная смола — 2; хлорное железо —2. Вулканизацию этой смеси проводят при 150 °С в течение 10, 20, 30 и 40 *мин*. Основные свойства вулканизатов на вышеприведенном (I), а также на широко принятом рецепте (II) с ТЭТА (2 мас. ч.) и серой (0,5 мас. ч.) при тех же количествах сажи и стеариновой к-ты приведены в таблице.

Недостатки А. к.— плохие технологич. свойства, медленная вулканизация, а также малая эластичность при комнатной темп-ре и низкая морозостойкость их вулканизатов. Известны, однако, новые типы А. к., лишенные нек-рых из этих недостатков, напр. полимеры с улучшенной способностью к вулканизации. Достоинства вулканизатов А. к.— высокая стойкость к озону, свету, устойчивость цвета в белых и пастельных тонах, низкая газопроницаемость и высокое сопротивление разрастанию порезов при изгибах. По стойкости к большинству сред вулканизаты на основе А. к. близки к вулканизатам бутадиен-нитрильного каучука: они устойчивы к действию нефтяных растворителей, животных и растительных масел, но заметно набухают в растворителях ароматического ряда, в спиртах и кетонах. Их отличительная особенность — стойкость к серусодержащим маслам при высоких температурах.

Резины на основе А. к. можно использовать в контакте с различными автомобильными маслами. После длительного пребывания в этих маслах при 150° С вулканизаты сохраняют свою эластичность, тогда как резины из бутадиен-нитрильного каучука становятся хрупкими после первых суток.

А. к. используют в основном в автомобильной промышленности в виде различных прокладок, уплотнительных колец, трубок и др. Их можно применять в контакте с орудийными смазками диэфирного типа и смазками для высоких давлений. Резины на основе А. к. пригодны для обкладки цистерн и бензобаков, резиновых валов и роликов. Из них изготовляют тепломаслостойкие трансмиссионные ремни и транспортерные ленты. В кабельной промышленности их можно использовать для изготовления тепломаслостойких шланговых оболочек и специальных кожухов на участках, где возможно повышенное выделение озона за счет электрич. разрядов. Высокая текучесть А. к. обеспечит им применение при изготовлении изделий методом литья под давлением. Высокая стойкость А. к. к изменению цвета под действием тепла и солнечного света позволит использовать их для различных декоративных изделий светлых тонов, высокая газонепроницаемость — для различных подушек, мешков и т. д. Следует также упомянуть о хорошей адгезии А. к. к стеклу, алюминию, стали, хлопчатобумажным тканям, полиамидным волокнам.

Свойства вулканизатов акрилатных каучуков (рецептура смесей приведена в тексте; вулканизация при 150°С в течение 20 *мин*).

Показатель	Рецепт I	Рецепт II
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)		
при 20°С	10,3 (105)	10,8 (110)
при 100°С	4,5 (46)	4,1 (42)
после старения в термостате 72 *ч* при 150°С	11,5 (117)	10,6 (108)
после старения без доступа воздуха * 720 *ч* при 200°С	12,3 (125)	8,3 (85)
после набухания в трансформаторном масле 72 *ч* при 150°С	10 (100)	—
Относительное удлинение, %		
при 20°С	420	290
при 100°С	290	175
после старения в термостате 72 *ч* при 150°С	120	180
после старения без доступа воздуха * 720 *ч* при 200°С	170	180
после набухания в трансформаторном масле 72 *ч* при 150°С	450	—
Модуль при 100%-ном удлинении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)		
при 20°С	2,3 (23)	3,7 (38)
при 100°С	0,8 (8)	2,5 (26)
после набухания в трансформаторном масле 72 *ч* при 150°С	1,3 (13)	—
Остаточное удлинение, %		
при 20°С	20	16
при 100°С	3	2
Сопротивление раздиру, *кн/м*, или *кгс/см*	30	26
Остаточная деформация ** после старения 72 *ч* при 100°С, %	70	60
Эластичность по отскоку ***, %		
при 20°С	5	6
при 100°С	41	39
Коэфф. морозостойкости при —15°С	0,15—0,20	0,18—0,23
Темп-ра хрупкости, °С	—25	—25
Коэфф. проницаемости для N_2 $P\cdot10^{12}$, *м²/(сек н/м²)* [$P\cdot10^9$, *см²/(сек·кгс/см²)*]		
при 30 °С	13 [13]	10 [10]
при 80 °С	81 [80]	64 [63]

* Резины помещали в пробирки, к-рые запаивали и выдерживали при указанных условиях в контейнере, помещенном в термостат ** Перед определением остаточной деформации резины подвергали дополнительной термообработке в течение 24 *ч* при 150 °С. Определение остаточной деформации проводили после охлаждения струбцины в течение 3 *ч* и последующего «отдыха» образца в течение 30 *мин*. Расчет проводили по формуле: $S=\frac{h_1-h_2}{h_1-h_3}100$, где h_1 — начальная высота образца в *мм*, h_2 — высота образца в *мм* после сжатия, h_3 — высота образца в *мм* после 30 *мин* отдыха. *** Темп-ру замеряли внутри образца термопарой, к-рую вынимали в момент испытания.

Лит.: Encyclopedia of polymer science and technology, v. 1, N. Y.— [a.o.], 1964, p. 226; Справочник резинщика, М., 1971, с. 167; Фомичева М. М., Гордиенко Н. Е., Кауч. и рез., № 12, 8 (1966); Фомичева М. М., Суворова Э. А., там же, № 8, 1 (1969); Фомичева М. М.

[и др.], Промышленность синтетического каучука, ЦНИИТЭ Нефтехим, сб. № 11—12, 8 (1969); Суворова Э. А. [и др.], там же, № 9 (1970); Достижения науки и технологии в области резины, М., 1969. *М. М. Фомичева.*

АКРИЛАТОВ ПОЛИМЕРЫ (polyacrylates, Polyakrylate, polyacrylates).

Акрилаты (А.) $CH_2=CH—COOR$ (где R — алкильный или арильный радикал). Низшие гомологи А.— бесцветные легкогорючие жидкости с резким запахом. Все А. хорошо растворимы в органич. растворителях и слабо — в воде. Их физич. свойства приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Нек-рые физические свойства акрилатов

Радикал R в акрилате	Темп-ра кипения, °C/*мм рт. ст* (1 *мм рт. ст.* = 133,3 *н/м²*)	Плотность при 20 °C, *г/см³*	Показатель преломления, n_D^{20}
Метил	80/760	0,9535	1,4040
Этил	43/103	0,9234	1,4068
н-Пропил	44/40	0,9078	1,4130
изо-Пропил	52/103	0,8932	1,4060
н-Бутил	35/8	0,9078	1,4190
изо-Бутил	48/7	0,884 (25 °C)	1,4124 (25 °C)
втбр-Бутил	60/50	0,8914	1,4140
трет-Бутил	120/760	0,879 (25 °C)	1,4080 (25 °C)
н-Амил	48/7	0,8920	1,4240
н-Гексил	40/1,1	0,8882	1,4280
2-Этилгексил	130/50	0,8810 (25 °C)	1,4332 (25 °C)
н-Гептил	57/1	0,8846	1,4311
н-Октил	57/0,05	0,8810	1,4350
н-Нонил	76/0,2	0,8785	1,4375
н-Децил	120/5	0,8781	1,4400
н-Додецил	120/0,8	0,8727	1,4440
н-Тетрадецил	138/0,4	0,8700	1,4468
н-Гексадецил	170/1,5	0,8620 (30 °C)	1,4470 (30 °C)
Циклогексил	75/11	0,9796	1,4600
Бензил	110 — 118/8	1,0630	1,5232 (18 °C)
Аллил	72/27	0,9441	1,4320

Таблица 2. Нек-рые физические свойства акрилатов

Радикал R' в акрилате	Уд. теплоемкость, *кдж/(кг·К)* [*кал/(г·°C)*]	Темп-ра вспышки, °C	Теплота испарения, *кдж/кг* (*кал/г*)	Теплота полимеризации, *кдж/моль* (*ккал/моль*)	Растворимость (25 °C), мас. ч.	
					мономера в 100 мас. ч. воды	воды в 100 мас. ч. мономера
Метил	2,01 [0,48]	10	385 (92)	78,7 (18,8)	5,0	2,5
Этил	1,97 [0,47]	10	348 (83)	77,9 (18,6)	1,5	1,5
н-Бутил	1,93 [0,46]	40,5	193 (46)	77,5 (18,5)	0,2	0,7
изо-Бутил	1,93 [0,46]	30	297 (71)	—	0,2	0,6
2-Этилгексил	1,93 [0,46]	41,1	255 (61)	60,7 (14,5)	0,01	0,15

А. легко омыляются (в кислой или щелочной среде) и переэтерифицируются в присутствии к-т. Они легко присоединяют по двойной связи галогены, галогеноводороды, нитрилы, спирты, кетоны, дикетоны, меркаптаны и др. А. вступают в реакцию Дильса — Альдера; образуют с производными гидразина, α,β-ненасыщенными альдегидами, алифатич. диазосоединениями и т. п. изо- и гетероциклич. соединения. Пиролиз А. (580—600°C) приводит к отщеплению соответствующего олефина и образованию акриловой к-ты с высоким выходом (68—75%).

В лаборатории А. получают этерификацией акриловой к-ты или переэтерификацией ее низших эфиров в присутствии сильных к-т, напр. H_2SO_4, n-$CH_3C_6H_4SO_3H$.

В пром-сти А. синтезируют с высоким выходом из ацетилена действием на него тетракарбонила никеля (1) или по Реппе — карбонилированием (2) — в присутствии соответствующего спирта:

$$4CH{\equiv}CH+Ni(CO)_4+4ROH+2HCl \rightarrow 4CH_2{=}CHCOOR+NiCl_2+H_2 \quad (1)$$

$$CH{\equiv}CH+CO+H_2O \xrightarrow{Ni^{2+}} CH_2{=}CHCOOH \xrightarrow[H^+]{ROH} CH_2{=}CHCOOR \quad (2)$$

Не утратил своего значения и старый промышленный метод получения А. из этиленциангидрина и соответствующего спирта:

$$HOCH_2CH_2CN \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O,\ ROH} CH_2{=}CHCOOR+NH_4HSO_4$$

В А. содержатся примеси спиртов, к-рые отделяют перегонкой с водяным паром или азеотропной ректификацией (спирты и вода дают с А. азеотропные смеси). Степень ненасыщенности А. определяют по *иодному числу*; кислотность — алкалиметрически.

Полимеризацию А. ингибируют медь и ее соли, гидрохинон, его монометиловый эфир, β-нафтол и др., а также кислород. Ингибированные А. следует хранить в контакте с сухим воздухом при темп-ре не выше 10°C. Нижний предел взрывоопасной объемной концентрации паров этил- и бутилакрилатов в воздухе 1,8% (25°C; 760 *мм рт. ст.*, или 0,101 *Мн/м²*). Низшие А. обладают, помимо резко раздражающего, общетоксич. и наркотич. действием; жидкие А. вызывают раздражение кожи и конъюнктивит. Предельно допустимая концентрация паров метил- и этилакрилатов в воздухе 0,02 *мг/л*.

Полиакрилаты (П.) — полимеры сложных эфиров акриловой к-ты общей ф-лы $[-CH_2-\underset{\underset{COOR}{|}}{CH}-]_n$.

Свойства. П., у к-рых алкильный радикал (R) от C_1 до C_{12}, за исключением полиметилакрилата (см. *Метилакрилата полимеры*), в обычных условиях — клейкие каучукоподобные продукты, характеризующиеся низкой твердостью. Твердость П. возрастает в ряду: нормальный — вторичный — третичный радикал. При увеличении длины радикала (С больше 10) П. кристаллизуются путем упаковки боковых метиленовых цепей в гексагональной решетке и по внешнему виду напоминают парафин. П. на основе циклич. спиртов (циклогексилового и др.) — жесткие полимеры, а на основе ненасыщенных спиртов (аллилового и др.) — хрупкие стекловидные трехмерные полимеры. Темп-ры хрупкости, стеклования и плавления П., полученных радикальной и анионной полимеризацией, приведены в табл. 3.

Темп-рный коэфф. объемного расширения каучукоподобного полибутилакрилата $6\cdot10^{-4}$, стеклообразного $2{,}6\cdot10^{-4}$ °C^{-1}. Эффективные дипольные моменты полимеров метил-, пропил- и бутилакрилатов составляют соответственно 1,44, 1,57 и 1,52 D.

П. растворимы в собственных мономерах, в хлорированных и ароматич. углеводородах, сложных эфирах; при обычных темп-рах они устойчивы к действию воды, разб. р-ров кислот и щелочей. П. с алкильными радикалами от C_1 до C_6 растворимы в ацетоне и этилацетате; с увеличением длины радикала улучшается растворимость в менее полярных растворителях и соответственно снижается бензо- и маслостойкость. Кроме того, увеличение длины радикала в П. (в ряду *н*-алифатич. спиртов) сопровождается увеличением жесткости основной цепи макромолекулы вследствие взаимодействия боковых алкильных радикалов. В табл. 4 приведены данные, характеризующие анизотропию и гибкость макромолекул П.

Таблица 3. Некоторые физические свойства полиакрилатов

Радикал R в полиакрилате	Темп-ра хрупкости, °С	Темп-ра стеклования, °С		Темп-ра плавления **, °С
		радикальная полимеризация	анионная полимеризация	
Метил	3—4	8	10	—
Этил	от —18 до —24	от —22 до —24	—25	—
н-Пропил	—	от —45 до —50	—	—
изо-Пропил	—	от —6 до —8	—11	162
н-Бутил	от —40 до —44	от —54 до —56	—	—
изо-Бутил	—24	—	—	72—81
втор-Бутил	—10	от —20 до —22	—23	125—130
трет-Бутил	—	43	72	198—200
н-Додецил	—14	—	—	от —2 до 1*
н-Гексадецил	—80	—	—	38 *; 36
н-Октадецил	—	—	—	49*

* Для П., полученных радикальной полимеризацией.
** Для П., полученных анионной полимеризацией

Таблица 4. Некоторые свойства полиакрилатов

Радикал R в полиакрилате	Растворитель	ν	$(\alpha_1-\alpha_2)\ 10^{25}$, $см^3$	$(a_{\parallel}-a_{\perp})\ 10^{25}$, $см^3$
Метил	Бензол, толуол	7,0	+17 +26	+2,5 +3,6
н-Бутил	Бензол, толуол	7,5	—11 —6,5	—1,5 —0,87
н-Гексадецил	Толуол, ксилол	16,4	—162 —141	—9,9 —8,6

Примечание: ν — число мономерных звеньев в сегменте; $(\alpha_1-\alpha_2)$ — сегментная анизотропия; $(a_{\parallel}-a_{\perp})$ — анизотропия мономерного звена.

Зависимость характеристической вязкости [η] от молекулярной массы (M) для различных полимеров выражается ур-ниями: для полиизопропилакрилата $[\eta]=1{,}18\cdot10^{-4}\cdot M^{0{,}7}$ (в бензоле, при 30 °С), для полигексадецилакрилата $[\eta]=1{,}38\ 10^{-4}\cdot M^{0{,}62}$ (в гептане, при 21° С).

П. отличаются химич. стойкостью и высоким сопротивлением старению. При повышенных темп-рах (80—100 °С) П. легко гидролизуются р-рами щелочей с образованием полиакриловой к-ты. П. на основе низших спиртов легко переэтерифицируются. Хлорированием П. получают α-хлорполиакрилаты. П. устойчивы к действию света и кислорода. При нагревании выше 150 °С они сшиваются с выделением летучих продуктов и мономера (~1%). П. окрашивают в процессе получения в массе или проводят поверхностное окрашивание готовых изделий.

Механич. свойства П. зависят от длины радикала: с увеличением длины *н*-алифатич. радикала от C_1 до C_8 увеличиваются эластичность и морозостойкость, уменьшается плотность. Механич. свойства пленок нек-рых П. приведены в табл. 5.

Таблица 5. Механич. свойства полиакрилатов

Полиакрилат	Прочность при растяжении, $Мн/м^2$ ($кгс/см^2$)	Относительное удлинение, %
Полиметилакрилат	6,93 (70,7)	750
Полиэтилакрилат	0,23 (2,3)	1800
Поли-*н*-бутилакрилат	0,02 (0,2)	2000

Получение и применение. П. получают радикальной полимеризацией соответствующих мономеров в массе, р-ре, суспензии и наиболее часто в эмульсии (промышленный метод) в присутствии перекисных инициаторов. Акрилаты легко сополимеризуются почти со всеми мономерами. Особенно широко распространены сополимеры с винилхлоридом, винилиденхлоридом, акрилонитрилом, стиролом и др. Анионной полимеризацией получают изотактич. П.; полимеры *изо*-пропил-, *изо*-бутил-, *втор*-бутил- и *трет*-бутилакрилатов имеют конформацию спирали 3_1 с периодом идентичности 0,645—0,65 *нм* (6,45—6,50 Å).

П. и их сополимеры применяют для произ-ва листовых и пленочных материалов. Водные дисперсии (р о п л е к с) полимеров метил-, этил- и бутилакрилатов и сополимеров последних с метилметакрилатом используют для приготовления лакокрасочных материалов, клеев (см. *Полиакриловые клеи*, *Полиакриловые лаки и эмали*) и пропиточных составов для бумаги, кожи, дерева, ткани. Этилакрилат служит компонентом тройных сополимеров на основе стирола и бутадиена, используемых для получения изоляции электрич. проводов и кабеля. Из П. изготовляют специальные отливки для консервации различных изделий из органич. и неорганич. материалов. П. широко применяют в стоматологии (протезы зубов) и в производстве слоистых пластиков. В качестве сомономеров акрилаты широко используют для получения *акрилатных каучуков* (преимущественно бутилакрилат), а также для внутренней *пластификации* жестких полимеров (высшие гомологи акрилатов). Метил-, этил- и бутилакрилаты используют как модифицирующие компоненты в реакциях привитой сополимеризации для улучшения накрашиваемости образующихся сополимеров.

Лит.: Марек О., Томка М., Акриловые полимеры, М.— Л., 1966; Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, М., 1963, с. 416; Riddle E. H. [ed.], Monomeric acrylic esters, [N. Y.], 1954; Шибаев В. П. [и др.], Высокомол. соед., 10, № 1, 216 (1968), 12, № 1, 140 (1970); Shetter J. A., J. Polymer Sci., B 1, № 5, 209 (1963). Платз Н. А., Шибаев В. П., Высокомол. соед., 13, № 2, 410 (1971).

В. П. Шибаев.

АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПОЛИМЕРЫ

[poly(acrylic acid), Polyakrylsäure, acide polyacrylique].

Акриловая кислота (винилмуравьиная, этиленкарбоновая, пропеновая кислота) $CH_2{=}CH{-}COOH$ (А. к.) — бесцветная жидкость с острым запахом; т. пл. 13,5 °С; т. кип. 141 °С (760 *мм рт. ст.*, или 101,3 $кн/м^2$); 71 °С (50 *мм рт. ст.*, или 6,67 $кн/м^2$); 39,5—40,2 °С (12 *мм рт. ст.*, или 1,6 $кн/м^2$); d_4^{20} 1,0511; n_D^{20} 1,4224; уд. теплоемкость при 25 °С 2,76 *кдж/(кг·К)* [0,66 *кал/(г·°С)*]; теплота сгорания 1,370 *Мдж/моль* (327,3 *ккал/моль*), теплота парообразования 45,6 *кдж/моль* (10,9 *ккал/моль*); теплота нейтрализации 58,0 *кдж/моль* (13,85 *ккал/моль*), теплота полимеризации 77,5 *кдж/моль* (18,5 *ккал/моль*); т. воспламенения 155,3° С. А. к. хорошо растворима в воде, спирте, эфире, хлороформе, бензоле; константа диссоциации $5{,}66\cdot10^{-5}$ (25° С). А. к. сильно корродирует металлы. А. к. присоединяет по двойной связи водород, галогены, галогеноводороды, вступает в реакцию Дильса — Альдера. В отсутствие перекисных соединений в атмосфере инертного газа А. к. не полимеризуется.

А. к. синтезируют в присутствии ингибиторов для предотвращения ее полимеризации. Удобный лабораторный метод синтеза — взаимодействие эфиров А. к. с к-тами (напр., муравьиной) в присутствии серной к-ты. А. к. получают также гидролизом акрилонитрила.

В пром-сти А. к. получают обычно действием острого пара (175 °С) на этиленциангидрин в присутствии водного р-ра серной к-ты, оксосинтезом:

$$CH{\equiv}CH+CO+H_2O \xrightarrow[HCl]{Ni(CO)_4} CH_2{=}CH{-}COOH$$

а также парофазным окислением пропилена кислородом воздуха (катализатор — молибдат кобальта, 400° С, нормальное давление) в одну стадию.

Самый простой метод определения А. к.— алкалиметрич. титрование. Двойную связь определяют бромид-броматным способом в калиевой или натриевой соли А. к. Для предотвращения полимеризации при хранении в А. к. добавляют ингибиторы (гидрохинон, его метиловый эфир и др.), к-рые из конц. р-ра А. к. могут быть удалены обработкой адсорбентами или перегонкой в вакууме.

Полиакриловая кислота (П. к.) — бесцветный стеклообразный хрупкий и неплавкий продукт общей ф-лы $[-CH_2-CH(COOH)-]_n$. Для П.к. и ее солей известны фибриллярная и глобулярная структуры. Мол. масса П. к. зависит от условий полимеризации и может достигать наибольших значений ($1\cdot10^7$) при полимеризации А. к. в сильно кислых водных р-рах (pH≈1). Зависимость между характеристич. вязкостью [η] р-ров П. к. и мол. массой (*M*) выражается ур-нием: $[\eta]=8{,}5\cdot10^{-4}\cdot M^{0{,}50}$ (30°C; в диоксане); $\eta_{уд}/c=[\eta]+K'c[\eta]^2$, где $K'=0{,}25$—$0{,}30$ (30°C; в диоксане); мол. масса по светорассеянию: $dn/dc=0{,}08$ [λ=43,5 *нм* (435 Å); 25 °C; в диоксане]; $dn/dc=0{,}140$ [λ=546,1 *нм* (5461 Å); в воде].

П. к.— полиэлектролит, обладающий способностью к значительным конформационным изменениям благодаря гибкости цепей и большой плотности заряда в ионизованном состоянии; конформация цепей П. к. зависит от природы растворителя. В водном р-ре при нейтрализации происходит резкое возрастание вязкости, достигающее максимума вблизи точки нейтрализации. Чем выше степень полимеризации, тем резче выражен максимум. Избыток щелочи уменьшает вязкость.

Темп-ра стеклования П. к. 106 °C (определена дилатометрически), однако П. к. не плавится и не переходит в высокоэластич. состояние. При нагревании П. к. становится нерастворимой. В атмосфере азота (250—260 °C) тоже образуется нерастворимый полиакриловый ангидрид; ок. 400 °C происходит быстрое разложение (без выделения мономера). П. к., полученная из водных р-ров высушиванием в условиях, исключающих сшивание, хорошо растворима в воде; 1—2 *г* П. к. растворяется при 25 °C в 10 *мл* диоксана, диметилформамида, метанола, этанола или изопропанола. П. к. нерастворима в мономере, ацетоне, пропиленкарбонате, этиловом эфире, циклогексане. Увеличение степени изотактичности полимера снижает его растворимость.

По химич. свойствам П. к. подобна многоосновным предельным к-там. Константа диссоциации П. к. сильно зависит от природы растворителя, а также от природы нейтрализующего (титрующего) агента, концентрации р-ра, микротактичности П. к. и мало зависит от мол. массы. Среднее значение pK_a П.к. в водном р-ре (конц. 0,1 *моль/л*) при 25°C и титровании 0,1 н. р-ром NaOH составляет 6,4.

Линейные полимеры А. к. можно получать всеми обычными методами, принятыми для винильных мономеров. А. к. полимеризуется по радикальному механизму. Обычно реакцию проводят в водном р-ре с содержанием А. к. не выше 25%, т. к. полимеризация А. к. экзотермична и ею трудно управлять при использовании конц. р-ров, а полимеризовать мономер в массе даже опасно. Полимеризацию инициируют перекисью бензоила, динитрилом азо-*бис*-изомасляной к-ты, окислительно-восстановительными системами и др.

П. к. используют в виде водных р-ров или выделяют из р-ров высушиванием до 5%-ной влажности. Скорость полимеризации А. к. наименьшая при pH~7. П. к. получают также гидролизом ее полиэфиров. Особенно легко гидролизуется поли-*трет*-бутилакрилат. Изотактич. П. к. получают гидролизом изотактич. поли-*трет*-бутилакрилата или полиизопропилакрилата. При УФ-облучении А. к. полимеризуется в твердом состоянии. А. к. легко сополимеризуется с акрилонитрилом, акриламидом, стиролом и др. Сополимеры А. к. получают также *полимераналогичными превращениями*, напр. частичным гидролизом полиакрилонитрила и полиакриламида или полиакрилатов.

П. к. отличается высокой гигроскопичностью и образует твердые хрупкие пленки, вследствие чего ее не используют как пластик. П. к. (гл. обр. ее соли) применяют как эмульгаторы и добавки, повышающие вязкость промышленных водных р-ров и дисперсий, природных и синтетич. латексов, для шлихтования синтетич. волокна, особенно полиамидного. Трехмерные сополимеры акриловой к-ты с дивинилбензолом используют как *ионообменные смолы*. Полимеры и сополимеры А. к. могут служить флокулянтами; их используют для пропитки специальных сортов бумаги с целью повышения ее прочности и т. д.

Впервые П. к. получена Линиеманом в 1872.

Лит.: Schildknecht C. E., Vinyl and related polymer, N. Y.— L., 1952, p. 302; Мономеры. Сб. статей, пер. с англ., М., 1953; Серенсон У., Кемпбел Т., Препаративные методы химии полимеров, пер. с англ., М., 1963; Pinner S. H., Practical course in polymer chemistry, N. Y., 1961; Bevington J. C., Radical polymerization, L.— N. Y., 1961; Фротшер Г., Химия и физическая химия текстильных вспомогательных материалов, пер. с англ., т. 2, М., 1958; Морозов Л. А., Пластмассы, № 11, 22 (1967).

И. А. Арбузова, Б. Э. Гольцин.

АКРИЛОНИТРИЛА ПОЛИМЕРЫ (polyacrylonitrile, Polyakrylnitril, polyacrylonitrile).

Акрилонитрил (нитрил акриловой к-ты, цианистый винил, винилцианид) $CH_2=CH-CN$ (А.).

Свойства. А.— бесцветная жидкость; т. кип. 77,3 °C; т. пл. от —83 до —84 °C; d_4^{20} 0,8060; n_D^{20} 1,3911; дипольный момент (в парах) $1{,}29\cdot10^{-29}$ *к·м* (3,88 D); диэлектрич. проницаемость при 33,5 *Мгц* 38; критич. давление 3,54 *Мн/м²* (36,1 *кгс/см²*); критич. темп-ра 246 °C; вязкость жидкости при 25 °C 0,34 *мн·сек/м²* (*спз*); потенциал ионизации 10,75 *эв*; удельная энтропия паров 274,1 *дж/(моль·К)*, или 65,47 *ккал/(моль·°C)*; свободная энергия образования (пар) 190,0 *кдж/моль* (45,37 *ккал/моль*); теплота образования (жидкость) 152 *кдж/моль* (36,2 *ккал/моль*). Давление паров А. в *кн/м²* (*мм рт. ст.*): 2(15) при —15 °C; 11,3(85) при 20 °C; 102,7 (770) при 79 °C; уд. теплоемкость 2,09±0,13 *кдж/(кг·К)* или 0,50±0,03 *кал/(г·°C)*; скрытая теплота испарения 7,8 *ккал/моль* (0—80 °C); теплота сгорания 420,5 *ккал/моль*; теплота полимеризации 17,3±0,5 *ккал/моль*; т. воспл. 0±2,5 °C. С воздухом в объемной концентрации от 3,05 до 17,0±0,5% А. образует взрывчатые смеси.

А.— хороший растворитель и хорошо растворяется в большом числе полярных и неполярных растворителей; неограниченно смешивается с ацетоном, метиловым и этиловым спиртами, этилацетатом, этиловым эфиром, диоксаном, бензолом, толуолом, ксилолом, CCl_4, петролейным эфиром, этиленциангидрином и др. При 20 °C в А. растворяется 3,10% воды, а в воде — 7,3% А.

А. образует азеотропные смеси с водой (87,5% А.), бензолом (47,0% А.), изопропиловым спиртом (56,0% А.), метиловым спиртом (38,7% А.), CCl_4 (21,0% А.), триметилхлорсиланом (7,0% А.), $SiCl_4$ (11% А.) с т. кип. соответственно 70,5; 73,3; 71,7; 61,4; 66,2; 57,0 и 51,2 °C.

А. токсичен; он действует на организм подобно водорастворимым цианидам. Предельно допустимая концентрация его в воздухе 0,5 *мг/м³*. В концентрации 0,3—0,5 *г/м³* А. вызывает раздражение верхних дыхательных путей, слезотечение, а в концентрации 35—220 *мг/м³*— тупые головные боли, возбуждение, чувство страха; при действии паров А. на кожу появляется зуд.

Двойная связь в А. обладает высокой реакционной способностью, обусловленной ее поляризацией электроноакцепторной группой—C≡N. Реакционная способность последней низка, и только в присутствии конц. H_2SO_4, подавляющей способность А. к присоединению

по двойной связи, проявляются свойства А. как типичного нитрила. А. легко полимеризуется и сополимеризуется (см. *Акрилонитрила сополимеры*).

А. легко взаимодействует с соединениями, содержащими подвижный атом водорода или активную группу CH_2 (реакция цианэтилирования). Присоединение галогеноводородов, спиртов, меркаптанов, HCN и т. д. происходит не по правилу Марковникова.

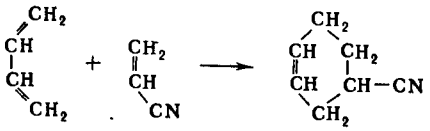
Цианэтилирование в гомогенных условиях чаще всего проводят при 20—45°С (с ароматич. аминами при 100—140 °С) в присутствии щелочных катализаторов (для ароматич. аминов — в присутствии кислотных катализаторов).

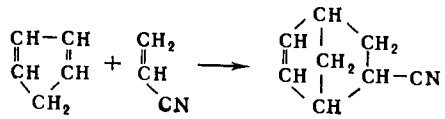
Цианэтилирование в гетерогенной среде можно проводить в присутствии ионообменных смол, что позволяет осуществлять реакцию по непрерывной схеме с регенерацией катализатора. Цианэтилирование применяют для модификации натуральных и синтетич. полимеров (см., напр., *Цианэтилцеллюлоза*).

При взаимодействии А. с галогенами (напр., с Cl_2, Br_2) образуются соответствующие α, β-дигалогенпропионитрилы и α, α, β-трихлорпропионитрил. Галогеноводороды легко реагируют с А., присоединяясь по двойной связи с образованием β-галогенпропионитрила. Двойная связь в А. восстанавливается водородом гораздо легче, чем тройная. При гидрировании А. над никелем Ренея образуется пропионитрил, а при избытке H_2— пропиламин. При электрохимич. восстановлении А. димеризуется с образованием адипонитрила — исходного продукта для синтеза адипиновой к-ты:

$$2CH_2{=}CH{-}CN \xrightarrow{H_2} NC{-}(CH_2)_4{-}CN$$

А. вступает в реакции диенового синтеза с образованием циклич. нитрилов, напр.:

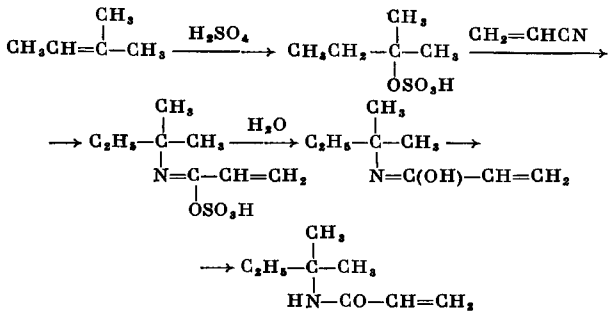




Под действием конц. H_2SO_4, взятой в избытке, А. медленно омыляется до акриламида и далее до акриловой к-ты:

$$CH_2{=}CH{-}CN \longrightarrow CH_2{=}CHCONH_2 \longrightarrow CH_2{=}CHCOOH$$

При действии олефинов и H_2SO_4 образуются N-алкиламиды акриловой к-ты:



Получение и очистка. В пром-сти А. получают несколькими методами.

1. Прямым присоединением ацетилена к синильной к-те в паровой или жидкой фазе. При проведении процесса в паровой фазе смесь равных объемов ацетилена и синильной к-ты пропускают при 400—500 °С над цианидами щелочных или щелочноземельных металлов, CuCl, активированным цинком или др. Важнейший недостаток этого метода — большое количество побочных трудноотделяемых продуктов) При жидкофазном гидроцианировании ацетилен и синильную к-ту в молярном соотношении (6—10) : 1 пропускают через жидкий слой катализатора, включающего CuCl, KCl, KCN, NaCl, HCl и H_2O; темп-ра реакционной зоны 90 °С, давление 0,15—0,25 *Мн/м²* (1,5—2,5 *кгс/см²*); выход А. 80% по ацетилену и 85% по синильной к-те.

2. Из окиси этилена и синильной к-ты через этиленциангидрин, к-рый образуется в водном р-ре при 50—60 °С в присутствии катализаторов основного характера (карбонатов и цианидов щелочных и щелочноземельных металлов, аминов, спиртов); выход этиленциангидрина 88—90%. Дегидратацию этиленциангидрина осуществляют при 200 °С в присутствии катализаторов, напр. формиата натрия, CaO или $ZnCl_2$; выход А. 95—98% по синильной к-те.

Видоизменением этого метода является процесс, проводимый в одну стадию,— пропусканием газообразной смеси этилена и HCN над окисью алюминия (250—300 °С) или силикагелем (350—400 °С) и др.; выход А. 88—94% по прореагировавшему этиленциангидрину.

3. Большое значение приобретает метод получения А. окислением пропилена и аммиака (окислительный аммонолиз пропилена) в присутствии солей висмута и олова или сурьмы, молибденовой либо фосфорномолибденовой к-ты при 450—485 °С; выход А. по пропилену 75%, по аммиаку 70%. Как наиболее перспективный, этот метод вытесняет в пром-сти два предыдущих метода.

Выбор способа очистки и анализа А. зависит от метода его синтеза. Наиболее проста очистка А., полученного из окиси этилена и синильной к-ты (перегонка на колонке с насадкой и дефлегматором). Сложнее очистка А., полученного из ацетилена и синильной к-ты и загрязненного трудноотделимыми винилацетиленом, дивинилацетиленом и др.; в этом случае сырую реакционную смесь промывают водой, в к-рой винилацетилен мало растворим, из полученного водного раствора А. отгоняют с водяным паром и затем в вакууме. А., полученный из пропилена и аммиака, подвергают ступенчатой конденсации с последующей ректификацией.

Хранение. В обычных условиях А. можно безопасно хранить в цилиндрич. плоскодонных сосудах со сферич. или конич. крышкой, изготовленных из мягкой или нержавеющей стали или из металлов, покрытых оловом. К акрилонитрилу необходимо добавлять небольшое количество ингибитора, напр. аммиака, гидрохинона, хинона, пирогаллола или др., предупреждающих образование перекисей и самопроизвольную полимеризацию А., к-рая может сопровождаться взрывом. До заполнения емкость следует вычистить, высушить и продуть инертным газом. Перед полимеризацией ингибитор удаляют, для чего А. промывают разбавл. р-рами к-т или щелочей (в зависимости от типа ингибитора), сушат хлористым кальцием и перегоняют.

Полиакрилонитрил (П.) — труднокристаллизующийся линейный полимер $[{-}CH_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}]_n$ белого цвета.

Структура и свойства. Микроструктура П. изучена недостаточно детально.

Методом ЯМР удалось установить, что она зависит от условий полимеризации А. (темп-ры, типа инициатора и возможности комплексообразования). Так, в присутствии радикальных инициаторов (напр., перекиси бензоила, окислительно-восстановительных систем) при 40—80 °С, а также анионных катализаторов (напр., бутиллития) или под действием γ-излучения при —78 °С образуется П. одновременно синдио- и изотактич.

структуры (1 : 1). При получении П. в канальных комплексах (напр., в комплексе А. с мочевиной) при —78 °С и радиационном инициировании доля изотактич. структуры возрастает до 75—90%.

Ниже приведены нек-рые свойства П.:

Плотность, *г/см³*	1,14—1,15
Показатель преломления n_D^{20}	1,49—1,52
Темп-ра размягчения (с одновременной деструкцией), °С	220—230
Уд. теплоемкость, *кдж/(кг·К)* [*кал/(г °С)*]	1,51 [0,36]
Прочность при растяжении (для волокна), *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	600 (60)
Относительное удлинение, %	10—35
Влагопоглощение отпрессованного образца, %	1—2
Дипольный момент, *к·м* (D)	$1,13\cdot10^{-29}$ (3,4)
Диэлектрич проницаемость при 50 *гц*	6,5
1 *Мгц*	4,2
Уд. объемное электрич сопротивление, *Том м* (*ом см*)	1 (10^{14})
Тангенс угла диэлектрич потерь при 50 *гц*	0,11
1 *Мгц*	0,03

Для П. характерны две темп-ры стеклования. Первая из них лежит в области от 86 до (96,5±1,0)°С. Зависимость ее от мол. массы хорошо описывается ур-нием Флори:

$$T_{ст}=T_{ст}^{\infty}-\frac{a}{M}$$

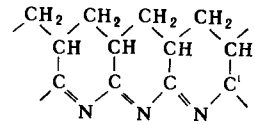
где $a=(2,8\pm0,1)\cdot10^5$; $T_{ст}^{\infty}=(96,5\pm1,0)$ °С, т. е. значение при $M\to\infty$. Вторая темп-ра стеклования составляет ок. 140 °С и определяется сдвигом равновесия дипольного взаимодействия нитрильных групп.

Зависимость между мол. массой и характеристич. вязкостью [η], определяемой в диметилформамиде (*c*=2—20 *г/л*) при 20 °С, выражается ур-нием $[\eta]=K\cdot10^{-3}\cdot M^{\alpha}$, в к-ром K и α соответственно попарно равны: 1,75 и 0,66; 2,5 и 0,66; 0,233 и 0,75; 0,166 и 0,81; 0,392 и 0,75; 0,34 и 0,73; 0,317 и 0,746; 0,278 и 0,76.

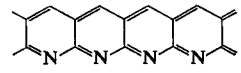
Молекулярно-массовое распределение П., соответствующее преобладающему способу обрыва цепи (рекомбинацией), характеризуется кривой с одним максимумом в случае гомогенной полимеризации (при отсутствии модифицирующего действия среды, напр. диметилформамида или роданидов) и кривой с тремя максимумами в случае гетерофазной полимеризации. Специальные виды волокон (прочные, термостойкие) формуют из П., характеризующегося узким молекулярно-массовым распределением, т. к. максимально возможная при вытяжке ориентация уменьшается с увеличением полидисперсности (т. е. M_w/M_n). П. с наиболее узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n\to1$) образуется при анионной полимеризации А. При радикальной полимеризации А. в гетерогенных условиях образуется П. с наиболее широким молекулярно-массовым распределением, а в гомогенных — с $M_w/M_n=3/2$.

Вследствие наличия сильно полярных групп —CN П. растворяется только в очень полярных растворителях, напр. в диметилформамиде, диметилацетамиде, этиленкарбонате, диметилсульфоксиде, конц. водных р-рах бромистого лития, роданистого натрия или кальция, смеси $ZnCl_2+CaCl_2$, конц. HNO_3 и H_2SO_4 (в последнем случае группы —CN гидролизуются). При нагревании П. растворяется в N-формилпиперидине (170—180 °С), цианацетамиде (165—170 °С), N-метилпианацетамиде (180—190 °С), этиленциангидрине (165—170 °С) и др., однако при охлаждении этих р-ров образуются гели.

Термич. воздействие (выше 150 °С) вызывает необратимые изменения в химич. строении макромолекулы П., являющиеся результатом последовательного взаимодействия групп —C≡N между собой с образованием циклических структур I. Образование хромофорных сопряженных связей —C=N—, вызывающее интенсивное окрашивание П. в оранжево-коричневый и далее в черный цвет, промотируется нуклеофильными реагентами; наиболее эффективны карбоновые кислоты, фенолы, имиды и менее активны амиды, алифатические амины, спирты, альдегиды и кетоны (кроме ацетона). В инертной атмосфере такое превращение протекает гладко и вплоть до 220 °С не приводит к разрушению основной полимерной цепи. Нагревание на воздухе приводит к окислительному дегидрированию с образованием конденсированных нафтиридиновых структур II и осложняется параллельно протекающими процессами термоокислительной деструкции П. Продукты термич. превращения П. не растворимы в обычных для П. растворителях и обладают исключительно высокой термостойкостью: внесенные в пламя горелки порошок или волокно черного цвета из термообработанного П. накаляются докрасна, но не горят.



I

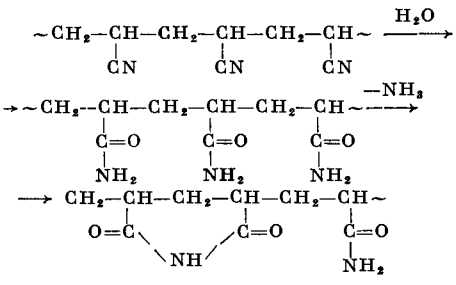


II

Термич. деструкция П. на воздухе и в вакууме при темп-рах выше 250 °С протекает очень быстро и сопровождается выделением большого количества газообразных и жидких продуктов, в к-рых обнаружены NH_3, HCN, H_2, винилацетонитрил и вещества, являющиеся димерами, тримерами и тетрамерами А. Энергия активации термич. деструкции 130 *кдж/моль* (31 *ккал/моль*).

При нагревании р-ров П. в диметилформамиде в токе воздуха, кислорода или в инертной атмосфере в течение 30—40 *ч* П. также окрашивается в желтый и далее в темно-коричневый цвет; образующиеся при этом сопряженные системы растворимы в диметилформамиде. Продукты термич. превращения П. обладают полупроводниковыми свойствами. Подробно об этом см. *Полупроводники полимерные*.

П. омыляется конц. H_2SO_4 (75—95%-ная) на холоду; образуется хлопьевидный продукт белого цвета с мол. массой 62% от исходной, содержащий амидные (молярная концентрация до 90%) и имидные звенья:



Этот продукт растворим в воде и слабых р-рах к-т и щелочей, но не растворим в диметилформамиде. Пленки, полученные из 20%-ного водного р-ра этого продукта, прозрачны и эластичны, но при высушивании становятся хрупкими; при 200 °С они сильно темнеют и при 250—260 °С разрушаются, не плавясь. Нагревание П. в процессе растворения в конц. H_2SO_4 приводит к полному исчезновению амидных и имидных групп и образованию карбоксильных групп.

В результате растворения П. в 50%-ной H_2SO_4 при 120 °С образуется почти чистая полиакриловая к-та (~0,5% азота) с мол. массой ~25—30% от исходной. Из продукта омыления могут быть получены пленки, хорошо окрашивающиеся кислотными и основными красителями.

При омылении П. 95%-ной H_2SO_4 в присутствии спирта (130—140 °С) образуется каучукоподобный продукт желтого цвета с мол. массой ~40% от исходной,

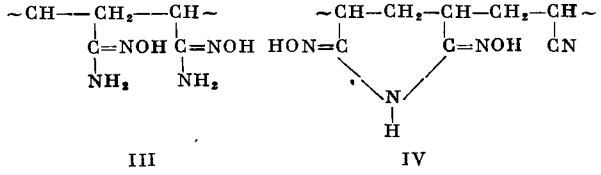
содержащий сложноэфирные (в молярной концентрации до 86%) и карбоксильные (до 5%) группы; этот продукт растворим в ацетоне, этилацетате, хлороформе, дихлорэтане.

П. в растворе диметилформамида гидрируется в присутствии никеля Ренея при 110—180 °С и давлении 13—17,5 *Мн/м²* (130—175 *кгс/см²*) с образованием сильно деструктированного полимера желтого или желто-коричневого цвета, содержащего ок. 90% (в молярной концентрации) пиперидиновых циклов и незначительное число карбоксильных звеньев. Этот полимер растворим в минеральных, муравьиной и уксусной к-тах и не растворим в органич. растворителях.

При взаимодействии П. с гидразином образуются триазольные и тетразольные циклич. структуры.

При обработке предварительно набухшего полиакрилонитрильного волокна 75%-ным водным р-ром гидразингидрата в течение 1 *ч* при 150—180 °С получается хим- и теплостойкий продукт, не растворимый при кипячении в щелочах, конц. к-тах и даже в царской водке.

В результате взаимодействия П. с гидроксиламином в безводной среде при 50 °С образуется продукт, содержащий амидоксимные группы III, к-рые в кислой



III IV

и щелочной среде омыляются до карбоксильных, а при нагревании выше 150 °С превращаются в глутаримиддиоксаминные IV. Одновременно могут образовываться сшитые интермолекулярные структуры, обусловливающие потерю растворимости и значительное повышение термо- и химстойкости продукта.

Получение. В пром-сти П. получают радикальной полимеризацией А. в гетерогенных (гетерофазная полимеризация) или гомогенных условиях по периодич. или непрерывной схеме.

Гетерофазную периодич. полимеризацию проводят в присутствии окислительно-восстановительных инициирующих систем в водной среде без перемешивания (статич. метод); реакция протекает с саморазогреванием и повышением темп-ры от ~18 до ~40 °С. Ниже приведен пример рецептуры реакционной смеси (продолжительность процесса при этой рецептуре 80 *мин*, выход П. 95%):

Вода, *л*	125
А., % (от массы воды)	7,4
Персульфат калия, % (от массы А.)	0,62
Гидросульфит натрия $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$, % (от массы А.)	0,26
Серная к-та (d=1,84), % (от массы А.)	0,41—1,67

В качестве инициаторов получили распространение системы перманганат — щавелевая к-та, персульфат — метабисульфит. Полученный П. отжимают, промывают и сушат при 50—60 °С.

Гетерофазная полимеризация А. характеризуется самоускорением (примерно до степени превращения 20% при 60 °С), к-рое обусловлено захватом макрорадикалов выпадающим в осадок полимером. Эффективные скорости роста захваченных макрорадикалов зависят от темп-ры и степени экранирования активного центра свернутыми цепями, препятствующими диффузии А. и др. реагентов в твердую фазу (глобулу). Особенность гетерофазной полимеризации — увеличение мол. массы П. с возрастанием степени превращения (при постоянной концентрации А.). Этот факт обусловлен захватом твердой фазой макрорадикалов, к-рые при темп-ре ниже 60 °С не гибнут. Гетерофазная полимеризация А. чувствительна к перемешиванию, центрифугированию и др., т. к. в этих условиях возрастает число столкновений глобул и, следовательно, скорость обрыва цепи. Кислород в небольшом количестве способствует увеличению скорости полимеризации вследствие дополнительного образования перекисей и гидроперекисей А., служащих инициаторами. В присутствии большого количества кислорода (напр., при интенсивном перемешивании в т. наз. динамич. полимеризации) процесс ингибируется и в пределе может прерваться. Поэтому полимеризацию с перемешиванием проводят в атмосфере инертного газа в изотермич. условиях (при охлаждении реактора).

Скорость гетерофазной полимеризации А. (v) определяется суммой скоростей R_s (в водном р-ре А.) и R_g (на глобулах П.):

$$v = R_s + R_g = k_p [M][M_r^{\cdot}] + k_p' [M]_{адс}[p^{\cdot}],$$

где k_p и k_p' — константы скоростей роста соответственно в водном р-ре А. и на глобулах П.; [M] — концентрация А. в водном р-ре; $[M]_{адс}$ — эффективная концентрация А., адсорбированного на глобулах; $[M_r^{\cdot}]$ — концентрация свободных радикалов в р-ре; $[p^{\cdot}]$ — концентрация глобул в реакционной смеси.

Гомогенную полимеризацию А. можно проводить в водных р-рах солей NaCNS, $Ca(CNS)_2$, $ZnCl_2+CaCl_2$ или $MgCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$. Полимеризацию А. в водном р-ре NaCNS в присутствии в качестве инициатора динитрила азодиизомасляной к-ты применяют при непрерывном «солевом» методе производства *полиакрилонитрильных волокон*.

Гомогенная полимеризация А. в органич. растворителях (диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфонамид, этиленкарбонат, бутиролактон) в присутствии динитрила азодиизомасляной к-ты возможна лишь при высоких концентрациях мономера в р-ре (напр., в диметилформамиде 25% А.).

Скорость гомогенной полимеризации А. определяется выражением:

$$v = k_и^{1/2} \frac{k_p}{k_0^{1/2}} \cdot [I]^{1/2}[M]^{3/2}$$

где $k_и$, k_p, k_0 — константы скорости соответственно инициирования, роста и обрыва; [I] — концентрация инициатора (или мощность дозы радиации); [M] — концентрация мономера.

Наличие в А. группы —CN, понижающей электронную плотность двойной связи, способствует каталитич. полимеризации А. по анионному механизму. Т. к. реакция очень чувствительна к обрыву цепей вследствие захвата протона, в качестве реакционной среды применяют нуклеофильные растворители, напр. тетрагидрофуран, гексан, толуол, диметилформамид, диметилсульфоксид, а также нек-рые соединения со слабо выраженными протонодонорными свойствами. Катализаторами служат алфиновые соединения, алкоксиды, алкилы или арилы металлов (наиболее часто бутиллитий), модифицированные катализаторы Циглера, реактивы Гриньяра. При темп-рах от —50 до —80 °С образуется П. белого цвета мол. массы до $(5—7) \cdot 10^6$; при 0 °С и выше — П. более низкой мол. массы желтого цвета. Чем выше диэлектрич. проницаемость среды, тем больше уд. вес реакций обрыва в результате передачи цепи.

Радиационная полимеризация. А. под действием γ-лучей (^{60}Co) и рентгеновских лучей, а также быстрых электронов может протекать как по радикальному, так и по анионному механизму в зависимости от темп-ры реакционной среды (жидкая или твердая фаза).

В жидкой фазе А. полимеризуется с самоускорением из-за радиолиза образующегося П. и, следовательно, повышенного выхода радикалов. Скорость (v) такого

процесса (в массе) при обрыве цепи рекомбинацией определяется выражением: $v=kI^{0,8}$, где k — константа скорости роста; I — мощность дозы (17,2—430 *мка/кг*, или 4—100 *р/мин*). Энергии активации в интервале темп-р от —83 (т. пл.) до —116 °С (твердая фаза), от —83 до 0 °С (жидкая фаза) и от 20 до 50 °С равны соответственно 0; 12,6 и 62,8 *кдж/моль* (0; 3 и 15 *ккал/моль*). При воздействии γ-лучей наблюдается пост-эффект.

Добавки Cu_2O, Ni_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2 к жидкому А. при —78 °С или к твердому А. при —196 °С сенсибилизируют полимеризацию и повышают скорость процесса (последние две добавки в ~30 раз).

А. быстро полимеризуется в твердой фазе (степень превращения ~100%) в присутствии сильно измельченного катализатора (метод молекулярных пучков); процесс особенно интенсивен при —160 °С и —130 °С (точки фазовых переходов); при этом может иметь место взрывная полимеризация.

П. фракционируют при 60 °С из р-ров в диметилформамиде при применении в качестве осадителей *н*-гептана (из 2%-ного р-ра П.), бензина (из 1,5%-ного р-ра П.), скипидара (из 0,4%-ного р-ра П.), метанола и др.

П. применяют в основном для получения *полиакрилонитрильных волокон.*

Лит. Houtz R. C., Text, Res. J., 20, 786 (1950), Роскин Е. С., Коллоидн. ж., 18, 369 (1956); Текст. пром., № 11, 16 (1956); Ж. прикл. химии, 30, 1030 (1957); Далин М. А., Колчин И. К., Серебряков Б. Р., Нитрил акриловой кислоты, Баку, 1968; Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А., Справочник по химии полимеров, Киев, 1971; Органические полупроводники, под ред. А. В. Топчиева, М., 1963. *Е. С. Роскин.*

АКРИЛОНИТРИЛА СОПОЛИМЕРЫ (acrylonitrile copolymers, Kopolymere von Akrylnitril, copolymères de l'acrylonitrile).

Акрилонитрил (А.) входит в состав различных сополимеров, применяемых в пром-сти для производства химич. волокон, пластич. масс и каучуков. Для переработки в волокна наиболее широко применяют сополимеры А. с различными виниловыми мономерами, напр. с винилхлоридом, винилиденхлоридом, акрил- и метакриламидом, винилпиридином, винилацетатом, метилметакрилатом, а также тройной сополимер А. с метилакрилатом и итаконовой к-той и др.

Мономеры, используемые для получения сополимеров с А., по их влиянию на полиакрилонитрил можно разделить на четыре группы: 1) улучшающие окрашиваемость, напр. 2-винилпиридин, 2-метил-5-винилпиридин, N-винилимидазолакриламид, акрил- и метакриламид, метилолметакриламид, итаконовая к-та и др.; 2) повышающие гидрофильность (такие мономеры должны содержать карбоксильные, гидроксильные или аминогруппы, как, напр., винилсульфонат, аллил- и металлилсульфонат, стиролсульфонат; эти соединения одновременно улучшают и окрашиваемость); так, акриловая или метакриловая к-та способствует сорбции паров воды до 3—5% при относительной влажности воздуха 65%; 3) повышающие эластичность, напр. метилакрилат, винилацетат и др.; 4) повышающие реакционную способность (должны содержать реакционноспособные функциональные группы), напр. дикетены, глицидилметакрилат, соединения, способные диазотироваться или содержащие гидразидную группу, и др.

В таблице приведены константы сополимеризации А. с различными мономерами.

При сополимеризации А. с бутадиеном получают *бутадиен-нитрильные каучуки*, не набухающие в бензине, керосине, смазочных маслах. О сополимерах А. со стиролом, а также о тройном сополимере А. с бутадиеном и стиролом т. наз. сополимере АБС см. *Стирола сополимеры.*

Свойства сополимеров А. с метилметакрилатом зависят от способа получения и содержания в них А. Оптимальными механич. свойствами обладают сополимеры с содержанием А. выше 50%; сополимеры с содержанием А. до 50% легче перерабатываются. Сополимеры, полученные в массе,— бесцветные прозрачные продукты; n_D^{20} 1,508; теплостойкость по Вика 90—95 °С; прочность при растяжении, изгибе и сжатии соответственно 100; 150 и 140 *Мн/м²* (1000; 1500 и 1400 *кгс/см²*); модуль упругости 4,5 *Гн/м²* (45 000 *кгс/см²*); ударная вязкость 40—50 *кдж/м²*, или *кгс·см/см²*.

Константы сополимеризации акрилонитрила (r_1) с иек-рыми мономерами (r_2)

Мономер	Темп-ра, °С	r_1	r_2
α-Ацетоксистирол	75	0,08±0,01	0,4±0,05
Акролеин	20	0,77±0,1	1,09±0,05
Акриламид	30	0,875	1,357
Акриловая кислота	50	0,35	1,15
Аллиловый спирт	25	3,96±0,53	0,11±0,10
Хлористый аллил	60	3,0±0,2	0,05±0,01
Бутилакрилат	60	1,003±0,012	1,005±0,005
Кротоновая кислота	60	21,0±10,0	0
2,5-Дихлорстирол	38,5	0,26±0,02	0,09±0,02
Диэтоксиэтилвинилсилан	50	9,0	0
Диэтилфумарат	60	8,0	0
Диэтиленгликольвиниловый эфир	60	0,59±0,02	0,0021±0,0004
Дифенилацетилен	60	13,6±1,0	0
Этилакрилат	80	0,44	0,95
Этилвиниловый эфир	80	0,7±0,2	0,03±0,02
Гексен-1	60	12,2±2,4	0
Малеиновый ангидрид	60	6,0	0
Метакролеин	70	0,06	2,0
Метакрилонитрил	60	0,32	2,68
Метилакрилат	50	1,5±0,1	0,84±0,05
Метил-α-хлоракрилат	70	0,15±0,0225	2,0±0,3
Метилметакрилат	60	0,15±0,07	1,20±0,14
α-Метилстирол	75	0,06±0,02	0,10±0,02
Метилвинилкетон	60	0,61±0,04	1,78±0,22
2-Метил-5-винилпиридин	—	0,10±0,05	1,10±0,20
Октадецилакрилат	60	4,1±0,8	1,2±0,1
Фенилацетилен	60	0,26±0,03	0,33±0,05
Натрийакрилат	50	0,21	0,77
Натрийстиролсульфонат	40	0,05±0,02	1,5±0,2
Стирол	50	0,070±0,006	0,37±0,03
Тетрахлорэтилен	60	470,0	0
Трихлорэтилен	60	67,0	0
Триметилвинилсилан	60	3,9±3,0	0,07±0,03
Винилацетат	60	4,05±0,3	0,061±0,013
Винилацетилен	60	0,13±0,01	0,60±0,02
Винилбензоат	75	5,0±0,05	0,05±0,005
Винилхлорид	50	3,7	0,074
Винилхлорацетат	80	0,34	0,09
Винилдихлорацетат	80	0,25	0,18
Винилформиат	60	3,0±0,05	0,04±0,005
Винилиденхлорид	60	0,91±0,10	0,37±0,10
Винилизоцианат	60	0,19±0,03	0,16±0,06
2-Винилпиридин	60	0,113±0,002	0,47±0,03
4-Винилпиридин	60	0,113±0,005	0,41±0,09

По сравнению с полиметилметакрилатом эти сополимеры обладают более высокими твердостью, прочностью, текучестью в размягченном состоянии. Они устойчивы к действию бензола, толуола, ксилола, бутилацетата, моторного топлива и др., атмосферостойки. Эти сополимеры менее стойки к действию SO_2, H_2S, окислов азота и щелочей, чем полиметилметакрилат. Сополимеры А. с метилметакрилатом хорошо окрашиваются. Благодаря высокой прочности при растяжении и изгибе в широком интервале темп-р их можно перерабатывать методами горячего вакуум- или пневмоформования.

Сополимеры с метилметакрилатом применяют для изготовления протезов, корпусов приборов, несущих механич. нагрузку, безосколочного ударопрочного стекла для самолетов, автобусов и др. За рубежом эти сополимеры известны под названием «плексидур Т», «садур» (ФРГ), «имплекс» (США).

Тройные сополимеры А.— метилметакрилат — стирол устойчивы к действию бензина, смазочных масел и обладают высокой светостойкостью; диэлектрич. проницаемость 2,9 при 1 *Мгц*; тангенс угла диэлектрич. потерь 0,018 при 1 *Мгц*; уд. объемное

электрич. сопротивление 400 *Том·м* ($4\cdot10^{16}$ *ом·см*); электрич. прочность 24 *Мв/м* или *кв/мм*. Тройные сополимеры применяют в авто- и авиапром-сти, а также для производства электро- и радиодеталей. Их перерабатывают в основном литьем под давлением [200—220 °С; давление 120—150 *Мн/м*^{2} (1200—1500 *кгс/см*^{2})].

О сополимерах А. с винилхлоридом, винилиденхлоридом см. соответственно *Винилхлорида сополимеры*, *Винилиденхлорида сополимеры*.

Привитой сополимер А.— полиакриламид получен в конц. водном р-ре $NaClO_4$, индиферентном к передаче цепи, в присутствии инициирующей системы $(NH_4)_2S_2O_8+K_2S_2O_5$. Устранение конкурирующих реакций передачи цепи на растворитель — одно из важнейших условий синтеза привитых сополимеров. Полученные привитые сополимеры нерастворимы в воде и диметилформамиде. По сравнению с полиакрилонитрилом они обладают более высокой гигроскопичностью и способностью к окрашиванию кислотными красителями, благодаря чему их используют для получения волокон.

При полимеризации А. в присутствии полиакрилонитрила образуется разветвленный полиакрилонитрил.

Прививка А. к целлюлозе сообщает ей ряд ценных свойств; эту реакцию используют при получении модифицированных искусственных и хлопковых волокон.

Блоксополимер А.— метилметакрилат можно синтезировать полимеризацией А. в присутствии олигомеров метилметакрилата (степень полимеризации ~ 200), содержащих в качестве концевых групп остаток третичного амина, напр. $N(C_2H_5)_3$ — эффективного агента передачи цепи; инициатор — динитрил азодиизомасляной к-ты. Блоксополимеры набухают, но не растворяются в бензоле.

Прививку А. к полимерам в присутствии инициирующих окислительно-восстановительных систем, в к-рых восстановителем служит полимер, содержащий способные окисляться группы (—OH, —SH, —CHO и —NH_2), осуществляют при помощи нек-рых солей Ce^{4+}, Mn^{3+}, V^{5+}.

О привитых сополимерах А. с полистиролом и целлюлозой см. соответственно *Целлюлоза* и *Стирола сополимеры*.

Сополимеры А. с полиметилвинилкетоном образуются при облучении УФ-светом р-ра полимера в А. при 25 °С; выход сополимера, содержащего 54% А., ~200% по отношению к исходному полимеру.

Применяя в качестве фотосенсибилизатора антрахиноновые красители, А. можно привить к пленкам различных полимеров в среде, состоящей из 45% А., 45% диметилформамида и 10% воды (содержащей 10 *моль/м*^{3} красителя); продолжительность облучения на воздухе 24 *ч*. Используя радиационное инициирование, удается получить привитые сополимеры со значительным содержанием А.

Анионной полимеризацией в присутствии натрия или гидрида натрия получены привитые сополимеры А. с полибутадиеном или его сополимерами.

Прививка А. к полиэтилену снижает проницаемость растворителей и пахучих веществ на целый порядок, что очень важно при применении полиэтилена в качестве упаковочного материала — см. *Этилена сополимеры*.

Механохимич. синтезом, напр. обработкой на вальцах (пластикация), вибропомолом, действием ультразвука (20 *кгц* — 100 *Мгц*), получены нек-рые блоксополимеры А.

Для модификации сополимеров А. в их макромолекулы вводят компонент, напр. *п*-аминостирол, при диазотировании к-рого образуются диазогруппы; последующее азосочетание этих групп приводит к образованию нового сополимера, свойства к-рого резко отличаются от свойств исходного. Наиболее часто модификацию используют для получения продуктов, обладающих «естественной» прочной окраской, т. е. представляющих П., основная цепь к-рого содержит в качестве боковых групп молекулы красителя («полимерный краситель»). При применении в качестве азосоставляющих β-нафтола, β-нафтол-3,6-дисульфокислоты или α-нафтиламина получаются продукты, окрашенные в красный цвет; при использовании фенола — в желтый; салициловой к-ты — в оранжевый. Окрашенные сополимеры плохо растворимы в диметилформамиде (~1%); характеристич. вязкость [η] на 40—45% меньше, чем у П.; окраска начинает изменяться лишь при нагревании выше 250 °С. Модификацию можно осуществлять в гомогенных (напр., в р-ре) и гетерогенных условиях; последний метод применяют для получения «естественно» окрашенных волокон (см. *Модификация химических волокон*).

В результате обработки в гетерогенной среде диазотированного сополимера А. с *п*-аминостиролом и Cu_2Cl_2 (реакция Зандмейера) или $Cu_2Cl_2+SO_2$ (реакция Мейервейна) образуются сополимеры А. соответственно с *п*-хлорстиролом или *п*-стиролсульфохлоридом. Оба сополимера растворимы в диметилформамиде; сополимер с *п*-стиролсульфохлоридом обладает волокнообразующими свойствами, т. к. менее деструктирован.

Аминолизом эфирных групп в сополимерах А. (напр., с метилметакрилатом) моно-, диэтаноламином и др. аминами в диметилформамиде, содержащем этиленгликоль, получены волокнообразующие сополимеры А. с N-этанолметакриламидом.

Для придания высоких термич. свойств полимеры и сополимеры А. хелатируют. Группа —CN — слабый комплексообразователь. При обработке сополимеров А. с акриловой к-той уксуснокислыми солями Cu, Zn, Ni или Co получаются полимерные соли (превращается 20% всех карбоксильных групп) или хелатные соединения, характеризующиеся высокой термостойкостью.

Способность аминоакриловой к-ты образовывать устойчивые хелатные соединения при высоких темп-рах (100 °С) с рядом металлов использована в ее сополимерах с А., получаемых деацилированием при образовании хелатов сополимеров А.с α, N-ациламидоакриловой к-той (при комнатной темп-ре образуются полимерные соли). По степени влияния на термостойкость металлы располагаются в ряд Ni≥Zn>Co>Cu. При 300 °С деструкция Ni- и Zn-производных хелатов достигает 5%, а исходных сополимеров — 26%; первые начинают деструктироваться при 230—250 °С, а вторые — при 150 °С. Полученные производные окрашены (за исключением Zn-производных); в органич. растворителях не растворяются; их можно использовать для изготовления термостойких (~200 °С) волокон.

При гидролизе в кислой или щелочной среде сополимера А. с винилкапролактамом образуются продукты, содержащие в боковой цепи аминные и карбоксильные группы; при гидролизе сополимера А. с дикетеном получен сополимер, состав боковых цепей к-рого зависит от условий размыкания лактонного кольца.

Лит. Хэм Д., Сополимеризация, пер. с англ., М., 1971; Роговин З. А., Основы химии и технологии производства химических волокон, т. 2, 3 изд., М.— Л., 1965; Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М.— Л., 1966; Цереза Р., Блок- и привитые сополимеры, пер. с англ., М., 1964; Бёрлент У., Хофман А., Привитые и блок-сополимеры, пер. с англ., М., 1963; Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Кинетика радикальной полимеризации винильных соединений, пер. с англ., М., 1961; Роговин З. А., Химические превращения и модификация целлюлозы, М., 1967. *Е. С. Роскин.*

АКРОЛЕИНА ПОЛИМЕРЫ (polyacroleine, Polyakrolein, polyacroléine).

Акролеин (пропеналь, акрилальдегид) $CH_2=CH-CH=O$ — бесцветная легко воспламеняющаяся слезоточивая жидкость с резким запахом; т. пл. от —86,95 до —88° С; т. кип. 52,7° С (101,3 *кн/м*^{2}=760 *мм рт. ст.*);

d_4^{20} 0,8389; n_D^{20} 1,4013; динамич. вязкость 0,329 *мн*××*сек/м²*, или *спз* (20° С); ΔH°_{298}=—107 *кдж/моль* (—25,5 *ккал/моль*); уд. теплоемкость C_p=2,14 *кдж/моль* (0,511 *ккал/моль*) при 17—44° С; теплота испарения 28,3 *кдж/моль* (6,76 *ккал/моль*) при 101,3 *кн/м²* (1*ат*); теплота сгорания (*v*=const) 1,632—1,646 *кдж/моль* (389,8—393,14 *ккал/моль*); теплота полимеризации 80,0 *кдж/моль* (19,1 *ккал/моль*) при 74,5° С; давление пара в *кн/м²* (*мм рт. ст.*): 14,52 (108,9) при 5° С; 18,32 (137,4) при 10° С; 28,72 (215,4) при 20° С; 63,26 (474,5) при 40° С; 90,46 (678,5) при 50° С; $t_{кр}$ 237° С; $p_{кр}$=5,226 *Мн/м²* (53,30 *кгс/см²*). Растворимость А. в воде (по объему) 20,85% (20° С); растворимость воды в А. (по объему) 6,8% (20° С). А. образует азеотропы с водой и с метиловым спиртом, а также тройной азеотроп с 13,4% воды (по массе) и 0,9% CH_3OH (по массе), кипящий при 51,2° С. А. смешивается с многими органич. растворителями. Темп-ра вспышки —29° С; пределы взрывоопасных объемных концентраций в смеси с воздухом 2,8—31%.

На металлы А. не действует. А. вступает во все реакции, характерные для альдегидов; он образует продукты присоединения по двойной связи, а также реагирует одновременно по двум функциональным группам. А. проявляет свойства диена и диенофила. В отсутствие ингибиторов А. способен к взрывной самопроизвольной полимеризации. При самопроизвольной полимеризации (~20° С) А. образует нерастворимый и неплавкий порошкообразный продукт — дисакрил; полифенолы ингибируют полимеризацию. А. сополимеризуется с различными мономерами; константы сополимеризации приведены в таблице. Возможна поверхностная и объемная прививка А. на полимеры.

Константы сополимеризации акролеина (r_1) с нек-рыми мономерами (r_2).

Сомономер	Среда	r_1	r_2
Акриламид	H_2O	2,0	0,76
Акриламид	ДМФ *	1,69	0,21
Акрилонитрил	H_2O	1,09	0,77
Акрилонитрил	ДМФ *	1,60	0,52
Метакрилонитрил	Диоксан	0,72	1,20
Винилацетат	H_2O	3,3	0,1
Метилакрилат	H_2O	0,0	7,7
Метилметакрилат	H_2O	0,2	10,0
2-Винилпиридин	ДМФ *	4,0	0,0
Винилбутиловый эфир	—	10,0	0,07

* Диметилформамид.

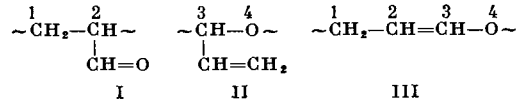
Константы Алфрея и Прайса, *Q* и *e*, для А. составляют 0,55 и 0,88 соответственно.

А. получают из формальдегида и ацетальдегида в паровой фазе при 280—300 °С над силикагелем, пропитанным р-ром Na_2SiO_3 (выход по ацетальдегиду 80%), а также каталитич. окислением пропилена кислородом или воздухом при нагревании. Примеси в А. (вода, альдегиды, ацетон, кислоты, спирты и др.) осложняют и даже делают невозможным проведение контролируемой полимеризации. А. очищают ректификацией и азеотропной перегонкой. А. высокой степени чистоты (99,99%) может быть получен вымораживанием следов влаги из осушенного обычным способом и перегнанного продукта. После этого проводят двухкратную переконденсацию в вакууме, чередующуюся с очисткой на молекулярных ситах.

Анализ А. предпочтительно осуществлять методом хроматографии, т. к. химич. методы не дают достаточно точных результатов.

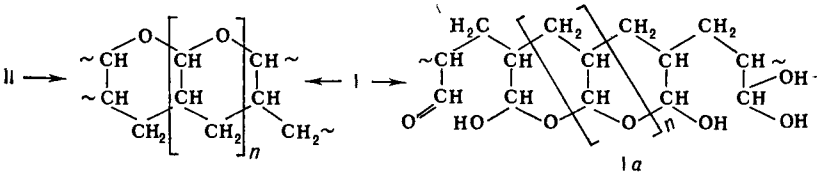
А. сильно раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей и обладает нек-рым токсическим действием; предельно допустимая концентрация в воздухе 0,7 *мг/м³*.

Полиакролеин (П.). Акролеин полимеризуется в присутствии как радикальных, так и ионных катализаторов. Структура П. зависит от механизма полимеризации. Так, А. может вступать в реакцию в положении 1,2, 3,4 или 1, 4; при этом образуются макромолекулы, состоящие из звеньев различного строения или из их комбинаций:



I II III

Реакционноспособные боковые группы структур I и II могут участвовать в реакциях внутримолекулярной полимеризации с образованием блоков так наз. *лестничных полимеров*:



Ia

или в межмолекулярной полимеризации с образованием пространственных структур. При полимеризации по радикальному механизму наиболее вероятно образование макромолекул из звеньев типа I с последующей циклизацией альдегидных групп и образованием звеньев I*a*. Возникновение межмолекулярных эфирных связей приводит к неплавким и нерастворимым сетчатым структурам. При разрыве этих связей полимер превращается в плавкий и растворимый продукт. Состав концевых групп П. не выяснен. Под действием ионных катализаторов происходит полимеризация и по карбонильным группам (звенья II), а также наблюдается образование лестничных и лактонных структур.

Мол. масса и свойства П. колеблются в довольно широких пределах; они зависят от способов получения и структуры макромолекул П. Мол. массы радикальных П. составляют $3\cdot10^3$—$1\cdot10^6$; плотность 1,32—1,37 *г/см³*; n_D^{20} 1,529. П. горит на воздухе, теплота сгорания 25,2 *Мдж/кг* (6 *ккал/г*).

П., полученный самопроизвольной полимеризацией или в присутствии окислительно-восстановительных систем, имеет относительно невысокую мол. массу и представляет собой белый или желтоватый порошок, спекающийся при 200—230°С в коричневую массу; в мономере и воде П. нерастворим, растворим в смеси вода — пиридин (35 : 65) и в водных р-рах SO_2 или $NaHSO_3$.

П., полученные анионной полимеризацией, растворимы в органич. растворителях; т. размяг. 90—150°С. Полимеризацией А. в массе в присутствии газообразного BF_3, следов оксима А. или водного аммиака получены стеклообразные П., электрич. и механич. свойства к-рых сравнимы со свойствами полиметилметакрилата.

Ниже приведены механич. и электрич. свойства стеклообразного П.:

Прочность, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
при изгибе	24 (240)
при растяжении	27,5 (275)
Модуль упругости, *Гн/м²* (*кгс/см²*)	3,87 (38 700)
Ударная вязкость, *кдж/м²* (*кгс·см/см²*)	1,8 (1,8)
Ударная вязкость по Виккерсу, *кдж/м²* (*кгс·см/см²*)	0,4 (0,4)
Твердость по Виккерсу, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	75 (750)
Уд. теплоемкость, *кдж/(кг К)*[*кал/(г·°С)*]	1,55 (0,37)
Коэфф. линейного термич. расширения, °С⁻¹	150 10^{-6}

Уд. объемное электрич. сопротивление, *Том м (ом см)*	$15(1,5\cdot10^{15})$
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, *Том(ом)*	$50\ (5\cdot10^{13})$
Относит. диэлектрич. проницаемость (800 *гц*)	4,9
Тангенс угла диэлектрич. потерь (800 *гц*)	0,01
Электрич. прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	64

П., макромолекулы к-рых содержат звенья структур I и I*а*, способны к *полимераналогичным превращениям* по альдегидным группам и с участием подвижного водорода у α-углеродного атома, что и было показано для П. низких мол. масс ($3\cdot10^4$); аналогичные реакции в несколько более жестких условиях проведены и для П. с высокой мол. массой ($\sim1\cdot10^6$).

Радикальную полимеризацию А. проводят в блоке, органич. растворителях, водных р-рах и чаще всего в водных эмульсиях. Лучший эмульгатор — водорастворимый аддукт П. с SO_2 ($П\cdot H_2SO_3$). Из окислительно-восстановительных инициаторов наиболее надежные результаты получены с $K_2S_2O_8+$ $+AgNO_3$. Полимеризацию проводят при 0—40°С и pH<8. Все компоненты должны быть тщательно очищены от кислорода. Выход 15—75%; мол. масса ~30 000. П. с мол. массой $1\cdot10^6$ получают, используя инициатор $П\cdot H_2SO_3$ в присутствии доноров кислорода.

Анионную полимеризацию А. проводят в блоке, водной среде или в органич. растворителях (тетрагидрофуран, бензол, толуол, эфир, гликоль, ацетонитрил) с катализаторами NaOH, K_2CO_3, металлич. Na, Na-нафталин, Na-нафтил, Na-тритил, пиперидин или др. (выход 20—100%). Растворители, катализаторы и темп-ра реакции влияют на структуру П.

При полимеризации А. в тетрагидрофуране и использовании Li^+, Na^+ или K^+ как противоионов константы скорости роста при 20°С равны соответственно 0,9; 39,6 или 39,8 *л/(моль·мин)*; а при—60°С и противоионах Na^+ или K^+— 0,4 или 5,0 *л/(моль·мин)*; энергия активации полимеризации А. в тетрагидрофуране с К-тритилом равна 5,4 *ккал/(моль·°С)*. Исследована кинетика полимеризации А. с Na-нафтилом.

Катионную полимеризацию А. проводят с $AlBr_3$, $BF_3\cdot O(C_2H_5)_2$ в блоке или р-ре при низких темп-рах. Лестничный полимер получен при использовании газообразного BF_3.

Анализ П. основан на определении содержания альдегидных групп реакцией с $NH_2OH\cdot HCl$ или с $C_6H_5NH—NH_2\cdot HCl$ и содержания двойных связей методом каталнтич. гидрирования в р-ре.

Применение. П.— исходный материал для получения разнообразных продуктов. Аддукты П. с H_2SO_3 или с $NaHSO_3$ — хорошие эмульгаторы и инициаторы полимеризации; их можно использовать также для модификации П. Натриевая соль продукта взаимодействия П. со щелочью обладает эмульгирующим действием, является структурирующим агентом для почв и м.б. использована как связующее; лактонное производное П. употребляют для улучшения свойств бумаги и текстильных изделий. Высушенные гелеобразные продукты обработки П. щелочью можно применять как загустители. Предложен простой способ получения и выделения этих продуктов действием спиртовой щелочи на П. в гетерогенных условиях.

Обработка пленок поливинилового спирта р-рами П. делает их поверхность нерастворимой. С помощью П. могут быть улучшены поверхностные свойства кожи, желатины, коллагена, повышена прочность бумаги. Предложено использовать П. как селективный комплексообразователь, напр., при извлечении ионов урана, тория и др. из разб. водных р-ров.

Лит. Schulz R., Cherdron H., Kern W., Makrom. Chem., 28, 197 (1958); Шостаковский М. Ф. [и др.], ДАН СССР, 162, № 1, 124 (1965); Schulz R. C. Angew. Chem., 76, № 9, 357 (1964); Андреева И. В., Котон М. М., Медведев Ю. В., Высокомол. соединения, А 11, № 6, 1269 (1969); Андреева И. В. [и др.], Радиохимия, 7, № 1, 83 (1965). *И. В. Андреева.*

АКТИВАТОРЫ ВУЛКАНИЗАЦИИ (vulcanization activators, Vulkanisationsaktivatoren, activateurs de vulcanisation)—компоненты резиновых смесей, повышающие эффективность структурирования каучуков при вулканизации. Применение А. в. в системах, содержащих *вулканизующие агенты* и *ускорители вулканизации*, позволяет повысить модуль, прочность при растяжении, сопротивление раздиру и динамич. свойства вулканизатов. А. в. используют гл. обр. при вулканизации каучуков серой и серусодержащими соединениями.

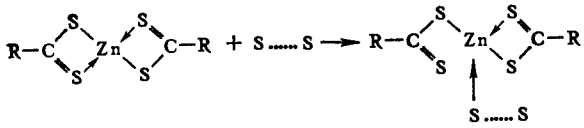
В качестве А. в. применяют окислы двухвалентных металлов (Zn, Mg, Ca, Cd), органич. основания (моно-, ди- и триэтаноламины), олеат дибутиламмония, тиомочевину, комплексы мочевины и жирных к-т, смесь этиленгликоля со стеаратом аммония и др. Наибольшее значение в пром-сти имеют окислы металлов и особенно окись цинка марки М-1, содержащая не менее 99,5% соединений Zn (в пересчете на ZnO) и не более 0,02% соединений Pb. С целью улучшения диспергирования ZnO в резиновых смесях в последнее время используют так наз. активированную ZnO, обработанную поверхностно-активными веществами. В резиновые смеси ZnO обычно вводят в следующих количествах (мас. ч. на 100 мас. ч. каучука): *цис*-1,4-бутадиеновые и бутадиен-стирольные каучуки — 3, изопреновые каучуки (натуральный и синтетич.)—5. В ряде случаев в качестве А. в. применяют одновременно окислы двух металлов, напр. ZnO+MgO, что позволяет улучшить нек-рые свойства резиновых смесей и вулканизатов (стойкость к *подвулканизации*, прочность связи в многослойных изделиях и др.). Характер и эффективность действия окислов металлов как А. в. определяются химич. природой каучука, типом ускорителя вулканизации и наполнителя, темп-рой вулканизации. Для нек-рых каучуков, напр. карбоксилатных и хлоропреновых, окислы металлов являются самостоятельными вулканизующими агентами.

Органич. А. в. находят ограниченное применение, гл. обр. для изготовления светлых резин, содержащих минеральные наполнители с низким значением pH. В резиновых смесях на основе натурального каучука эти А. в. менее эффективны, чем ZnO, однако позволяют проводить вулканизацию при темп-рах выше 143° С без ухудшения прочностных показателей вулканизатов. Существенный интерес представляет использование в качестве А. в. соединений типа тиомочевин, особенно для резиновых смесей, вулканизуемых малыми количествами элементарной серы (до 1,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука) или органич. дисульфидами (см. *Вулканизующие агенты*).

Механизм действия А. в. сложен и окончательно не выяснен. Наибольшее число работ в этой области посвящено изучению окислов металлов, особенно ZnO. Считают, что окислы металлов взаимодействуют с ускорителями вулканизации, способствуют ускорению реакции присоединения серы к каучуку. Основная функция А. в.— повышение частоты *вулканизационной сетки*.

В результате взаимодействия ускорителей вулканизации с ZnO образуются цинковые соли, по-видимому более реакционноспособные, чем исходные ускорители. Напр., при вулканизации каучука серой в присутствии ускорителя тетраметилтиурамдисульфида и ZnO дисульфид расщепляется под действием сероводорода с образованием сначала дитиокарбаминовой к-ты, а затем ее цинковой соли. Кроме того, ZnO может «поддерживать» необходимое для вулканизации оптимальное количество сероводорода. Цинковые соли дитиокарбаминовой к-ты — комплексные соединения, к-рые выполняют при вулканизации функции перенос-

чиков серы, присоединяя ее к атому Zn с образованием промежуточного соединения:



Распад промежуточного соединения сопровождается выделением активной серы, осуществляющей вулканизацию. Аналогично действует ZnO, по-видимому, и в случае систем, содержащих ускорители класса арилтиазолов (см. также *Вулканизация*).

Активирующее действие окислов металлов повышается в присутствии высших жирных к-т (стеариновой, олеиновой, пальмитиновой), особенно при использовании ускорителей вулканизации класса арилтиазолов. Основываясь на способности меркаптоарилтиазолов легко образовывать со стеаратом цинка соответствующие цинковые соли, стеариновую к-ту можно рассматривать как переносчик цинка. Высшие жирные к-ты являются также источником атомов водорода, к-рые принимают участие в протекающих при вулканизации радикальных реакциях; кроме того, такие к-ты действуют как диспергаторы ингредиентов резиновых смесей. Однако основная роль высших жирных к-т состоит в повышении эффективности ZnO в реакциях образования поперечных серных связей в вулканизате.

Влияние ZnO на реакцию присоединения серы к каучуку может быть связано с ее каталитич. действием, что подтверждается данными по изучению присоединения серы к низкомолекулярному 1,5-диену («модель» молекулы каучука) в системе, содержащей ZnO, стеариновую к-ту и 2-меркаптобензтиазол. Увеличение скорости присоединения серы в присутствии ZnO и стеариновой к-ты сопровождается также уменьшением количества образующихся циклич. сульфидов и возрастанием числа поперечных серных связей. По-видимому, в результате образования стеарата цинка связывается протон, присоединение к-рого к двойной связи 1,5-диена привело бы к возникновению циклических структур.

Непосредственное участие в реакциях, ведущих к сшиванию макромолекул каучука, является одним из основных актов в действии окислов металлов как А. в. В присутствии ускорителей вулканизации каучук достаточно интенсивно взаимодействует с серой при температурах вулканизации и в отсутствие А. в., однако с применением ZnO при одном и том же количестве связанной серы достигается значительно больший эффект структурирования (рис. 1). В системах, не содержащих А. в., сера присоединяется гл. обр. внутримолекулярно с образованием тиолов каучука. Способность окислов металлов взаимодействовать с тиолами обусловливает образование межмолекулярных серных связей. В отсутствие ZnO количество тиольных групп (—SH) при вулканизации не изменяется; с увеличением концентрации ZnO возрастают скорости реакций образования тиольных групп и их расхода в процессе вулканизации (рис. 2). По-видимому, в начальном периоде вулканизации А. в. способствуют образованию большего количества тиольных групп за счет отщепления водорода от макромолекул каучука, а в дальнейшем преобразуют внутримолекулярные серные связи в межмолекулярные. Чем больше содержание активатора в резиновой смеси, тем больше серы расходуется в начальной стадии вулканизации на образование тиольных групп. Этим объясняется уменьшение склонности резиновых смесей к подвулканизации с увеличением концентрации ZnO. Присутствие А. в. (напр., ZnO и стеариновой к-ты) обусловливает также преобразование полисульфидных поперечных связей, возникающих на ранних стадиях вулканизации, в свя́зи с меньшей степенью сульфидности; выделившаяся сера расходуется на образование дополнительных межмолекулярных серных связей в вулканизате.

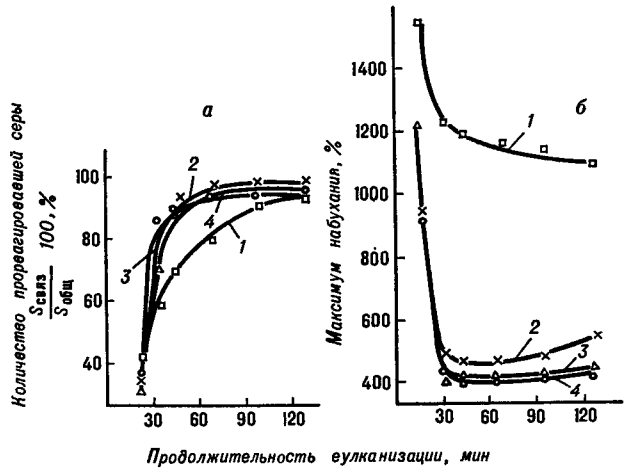


Рис. 1. Влияние ZnO на скорость присоединения серы (*а*) и максимум набухания вулканизатов (*б*) ненаполненных смесей на основе стереорегулярного изопренового каучука: *1* — без ZnO; *2*—1 мас. ч. ZnO; *3*—3 мас. ч. ZnO; *4*—5 мас. ч. ZnO.

Эффективность структурирования и характер вулканизационной сетки существенно зависят от типа окисла металла. Напр., по эффективности действия на

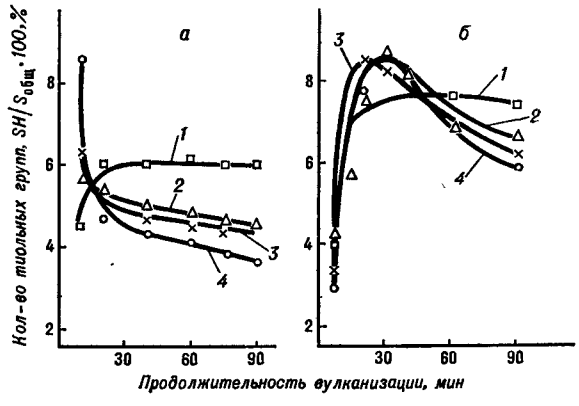


Рис. 2. Влияние ZnO на скорость образования и расхода групп —SH при вулканизации бутадиен-стирольного (*а*) и натурального (*б*) каучуков: *1* — без ZnO; *2*—1 мас. ч. ZnO; *3* — 3 мас. ч. ZnO; *4*—5 мас. ч. ZnO.

вулканизацию изопреновых каучуков окислы металлов располагаются в следующем порядке: BeO < MgO ≪ ≪ZnO < CdO. Существует соответствие между эффективностью этих окислов как А. в. и их каталитич. действием в реакциях дегидрирования углеводородов; соединения CdO и ZnO, обладающие бо́льшим каталитич. действием, чем BeO и MgO, способствуют реакциям отщепления водорода от макромолекул каучука, что приводит к образованию большего числа поперечных связей.

А. в. участвуют в ряде побочных реакций процесса вулканизации. Напр., при применении MgO или CaO отмечается сильная реверсия вулканизации натурального каучука, в присутствии ZnO реверсия выражена незначительно. Причина реверсии, в частности, при вулканизации тетраметилтиурамдисульфидом — раз-

ложение образующейся дитиокарбаминовой к-ты на продукты, к-рые инициируют термоокислительную деструкцию каучука. ZnO предотвращает реверсию, связывая к-ту в диметилдитиокарбамат цинка. Поэтому А. в. следует выбирать, исходя не только из их влияния на структурирование каучука,но и с учетом их участия в побочных реакциях, сопровождающих вулканизацию.

Лит.: Craig D., Rubb. Chem. Technol., **30**, № 5, 1291 (1957); Фельдштейн М. С., Орловский П. Н., Догадкин В. А., Науч. и рез., № 1, 22 (1957); № 12, 27 (1960); Фельдштейн М. С., Рахман М. З., Науч.и рез., № 2,15 (1968);№ 11, 13 (1968); Догадкин Б.А., Вениськ И., Колл. ж., **18**, в. 2, 167 (1956); Bateman L., Morre C. G., Porter M., J. Chem. Soc., **1958**, 2866; Milligan B., J. Chem. Soc. A, № 1, 34 (1966); Rubb. Chem. Technol., **39**, № 4, 1115 (1966); Фельдштейн М. С., Донская М. М., Журн. ВХО, **13**, № 1, 51 (1968).

М. С. Фельдштейн.

АКТИВНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ — см. *Наполнение.*

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА полимеров (acoustic properties, akustische Eigenschaften, propriétés acoustiques) — свойства, характеризующие процессы взаимодействия полимерных материалов с инфразвуковыми (частота колебаний $f \leqslant 20$ *гц*), звуковыми (20 *гц* $\leqslant f \leqslant 20$ *кгц*) и ультразвуковыми ($f \geqslant 20$ *кгц*) волнами. В отличие от *динамических свойств* полимеров, А. с. проявляются при малых амплитудах возмущения и в более широком диапазоне частот. Количественная оценка этих свойств дается акустич. характеристиками.

Акустические характеристики. Скорость распространения продольных звуковых волн (ЗВ) определяется по ф-ле: $c=\sqrt{K/\rho}$, где ρ — плотность, K — коэфф., учитывающий упругие свойства среды. В полимерных материалах, свойства к-рых отличаются от свойств идеально упругой среды, характер распространения ЗВ зависит не только от параметров K и ρ, но и от вязкости, вязкоупругости, пластичности, а также от степени структурной неоднородности полимеров и их композиций. Все это обусловливает процессы дисперсии, интерференции и рассеяния ЗВ, их преломление и отражение на границах, где физико-механич. свойства среды изменяются вследствие ее структурной неоднородности. В связи с этим для полимеров характерна зависимость c от длины ЗВ λ (геометрич. и физико-механич. дисперсия).

Геометрич. дисперсия связана только с влиянием геометрии полимерного образца-волновода на значение величины c и характеризуется отношением λ/d, где d — поперечное сечение волновода. Если λ значительно больше d, $K=H$ (H — динамич. модуль упругости) и $c=c_0$ (c_0 — скорость распространения ЗВ в стержне); если $\lambda/d \to 0$, то $K=\frac{H(1-\mu)}{(1+\mu)(1-2\mu)}$, где μ — коэфф. Пуассона, и $c \to c_\infty$ (c_∞ — скорость ЗВ в неограниченной среде).

Основные виды физико-механич. дисперсии — релаксационная, резонансная и темп-рная. В основе релаксационной дисперсии лежит установление равновесного состояния системы, к-рое требует определенной затраты времени. Для случая, когда время действия ЗВ T много больше времени релаксации τ среды, состояние последней остается практически равновесным. По мере уменьшения T равновесное состояние все более нарушается, а при $T<\tau$ вообще не наступает. Это приводит к увеличению эффективной упругости среды, а вместе с ней и c. Все реальные полимеры обладают спектром τ (см. *Релаксационный спектр*), что обусловливает непостоянство c, когда ЗВ изменяют свою частотную характеристику.

Аналогичные явления лежат в основе темп-рной дисперсии, к-рая определяется изменением условий обмена энергии между областями сжатий и растяжений вследствие наличия или отсутствия разности темп-р.

Резонансная дисперсия наблюдается в материалах (резонаторах), к-рые по физико-механич. свойствам отличаются от окружающей среды. В максимуме такая дисперсия проявляется при совпадении частотной характеристики ЗВ с собственной частотой резонаторов.

Дисперсия ЗВ обусловливает необходимость введения понятий фазовой $c_ф$ и групповой $c_{гр}$ скоростей. Скорость, с к-рой перемещается какая-нибудь определенная фаза колебаний, наз. фазовой и выражается соотношением:

$$\varphi=\frac{2\pi}{T}\left(t-\frac{x}{c_ф}\right),$$

где t — время; x — расстояние, пройденное бесконечной синусоидальной (монохроматической) звуковой волной. Групповая скорость — скорость распространения немонохроматич. группы (пакета) звуковых волн, частоты к-рых мало отличаются одна от другой. При физико-механич. дисперсии значения $c_ф$ и $c_{гр}$ не совпадают, причем в зависимости от знака производной $dc_ф/d\lambda$ групповая скорость может быть меньше или больше $c_ф$. Это соответствует случаям нормальной и аномальной дисперсии. Величину $c_{гр}$ можно определить по одно- или двухщуповой схемам. В последнем варианте (рис. 1) генератор ультразвуковых колебаний периодически запускается от генератора пусковых импульсов через каскад задержки и вырабатывает кратковременные радиоимпульсы (серии колебаний ультразвуковой или звуковой частоты), разделенные большими, по сравнению с длительностью импульса, интервалами времени (паузами). Щуп-излучатель преобразует электрич. колебания в механич. и через тонкий слой контактной смазки или непосредственно передает их в исследуемый материал. Затем механич. колебания исследуемой среды принимаются щупом-приемником, усиливаются импульсным усилителем и подаются на индикаторное устройство.

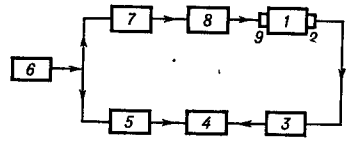


Рис. 1. Блок-схема импульсного измерительного прибора: *1* — образец; *2* — щуп-приемник; *3* — импульсный усилитель; *4* — индикаторное устройство; *5* — каскад задержки индикаторного устройства; *6*—генератор пусковых импульсов; *7*—каскад задержки генератора ультразвуковых колебаний; *8* — генератор ультразвуковых колебаний; *9* — щуп-излучатель.

Время прохождения ЗВ (от начала генерирования импульсов до принятия его переднего фронта) отсчитывается по шкале меток времени. Величину $c_{гр}$ рассчитывают по ур-нию: $c_{гр}=l/t$, где l — путь, пройденный ЗВ (акустич. база); $t=t_{пр}-\Delta t$; $t_{пр}$—время прохождения импульса ЗВ, отсчитываемое по шкале прибора; Δt — время прохождения ЗВ через контактный слой.

Величина $c_ф$ определяется аналогично при монохроматич. ЗВ или импульсно-фазовым методом. В случае стоячей ЗВ, возбуждаемой в жестком полимерном стержне диаметром d, при $\lambda/d \geqslant 3$ и $l/d \geqslant 3$ и использовании первой гармоники собственной частоты f_0 продольных колебаний образцов $c_ф=2\,lf_0$. Для определения f_0

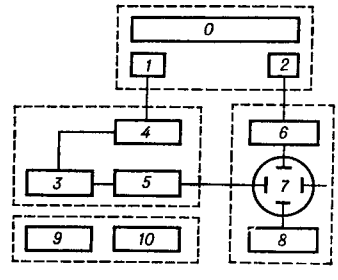


Рис. 2. Блок-схема аппаратуры для резонансных испытаний полимерных материалов: *0* — образец; *1* — возбудитель механич. колебаний; *2* — приемник механич. колебаний; *3* — задающий генератор; *4* — усилитель мощности; *5, 6* — усилители электроннолучевой трубки (по горизонтальной и вертикальной оси соответственно); *7* — электроннолучевая трубка; *8* — блок питания, *9* — контрольный вольтметр; *10* — блок питания низкого напряжения.

резонансным методом применяется аппаратура типа ИЧЗ-9 (рис. 2). Опоры размещаются в узловых точках (в местах нулевых амплитуд стоячей ЗВ), а возбудитель и приемник — в местах максимальных амплитуд. Плавно изменяя частоту генератора (возбудителя) и одновременно наблюдая по индикатору за изменением амплитуды ЗВ, легко отыскать амплитудный максимум A_{max} и по шкале генератора отсчитать соответствующую ему частоту собственных колебаний.

Для высокоэластичных полимерных материалов, сильно поглощающих ЗВ, этот метод недостаточно точен. В этом случае обычно применяют фазовый метод. Величину $c_ф$ вычисляют из соотношения

$$\frac{2\pi f}{c_ф}=\frac{1}{2l}\operatorname{Arc\,cos}\left[k^2-\sqrt{1-2k^2\cos 2\varphi+k^4}\right],$$

где k — отношение амплитуд A_x ЗВ в точках $x=0$ и $x=l$; φ —сдвиг фаз между ними; k и φ определяются с помощью автоматизированной электронно-акустич. установки, где отсчеты A_x и φ снимаются с самописцев. Для расчета $c_ф$ используют номограмму.

В твердых полимерах, кроме продольных ЗВ, могут распространяться поперечные (сдвиговые), поверхностные и др. волны (Релея, Лява, боковые волны Минтропа). Скорость распространения этих волн значительно меньше, чем у продольных, и экспериментально ее определить сложнее. В анизотропных полимерных материалах скорости распространения ЗВ различны в разных направлениях.

Удельное акустическое сопротивление (импеданс) ρc в *н·сек/м*³, или *дин·сек/см*³—акустич. аналог волнового сопротивления длинной телеграфной линии; характеризует способность материала воспринимать энергию от источника ЗВ и передавать ее в другую среду.

Коэфф. затухания α [*нп/см*] характеризует свойства полимерных материалов поглощать энергию ЗВ. При импульсном методе измерения (см. рис. 1) α определяется отношением $\alpha=\frac{1}{l}\ln\frac{A_0}{A_l}$, где A_0 и A_l— соответственно амплитуды ЗВ в точках $x=0$ и $x=l$. При фазовом методе измерений

$$\alpha_ф=\frac{1}{2l}\operatorname{Arc\,ch}\left[k^2+\sqrt{1-2k^2\cos 2\varphi+k^4}\right]$$

Для определения $\alpha_ф$ используют номограмму.

В неоднородных и наполненных полимерных материалах α слагается из собственного поглощения и потерь энергии ЗВ на рассеяние от структурных частиц и наполнителя. Если последние по упругим свойствам существенно отличаются от среды (матрицы), то потери на рассеяние могут играть доминирующую роль.

Коэфф. α в значительной степени зависит от f. Характер этой связи в свою очередь определяется физико-механич. и физико-химич. свойствами полимерных материалов. С частотной зависимостью α и физико-механич. дисперсией связано явление элевтероза — выпадение более высоких гармоник и расплыв импульса при прохождении немонохроматич. пакета ЗВ.

Если пренебречь рассеянием, коэфф. α можно связать с логарифмич. декрементом затухания δ соотношением $\alpha=\frac{\delta}{c}f$, к-рое следует рассматривать как качественную зависимость. Коэфф. δ определяется с помощью резонансного прибора (см. рис. 2) по ф-ле

$$\delta=\frac{\pi}{\sqrt{3}}\frac{f_2-f_1}{f_0},$$

где (f_2-f_1) — ширина амплитудного резонансного пика на уровне $A_{max}/2$; f_1 и f_2 — частоты колебаний, соответствующие амплитудам $A_{max}/2$ до и после резонанса.

Акустическая усталость — усталостное разрушение полимерных материалов под воздействием интенсивных акустич. колебаний. Критериями акустич. усталостного разрушения являются количественные изменения физико-механич. характеристик, их комбинаций или появление видимых дефектов и трещин.

Усталостные свойства материала характеризуются кривыми $\sigma—N$ типа Велера, где σ — циклич. напряжение, возникающее в опасном сечении при стоячих ЗВ, $N=ft$ — количество циклов колебаний.

Определение усталостных свойств полимерных материалов при акустич. нагружении производится с помощью автоматизированных электронно-акустич. установок.

Свойство полимерных изделий и конструкций поглощать энергию ЗВ характеризуется коэффициентом звукопоглощения $k_{з.п.}$ к-рый определяется из соотношения:

$$k_{з\,п}=I_{погл}/I_{пад}\approx 1-k_{з.о};\quad k_{з.о}=\frac{I_{отр}}{I_{пад}},$$

где $k_{з.о}$ — коэфф. звукоотражения; $I_{погл}$, $I_{пад}$ и $I_{отр}$— соответственно интенсивности поглощенного, падающего и отраженного звука.

Величина $k_{з.п}$ не является основной физико-механич. характеристикой полимерного материала, поскольку ее значение зависит не только от акустич. свойств самого материала (таких, как ρc, α и δ), но и от размеров, формы и способа крепления изделий и конструкций, а также их расположения и характера звукового поля.

Отношение $I_{пад}$ к интенсивности ЗВ, прошедшей через полимерный материал, наз. коэффициентом звукоизоляции $k_{з.и}$. Последний обратно пропорционален коэффициенту звукопроводности (звукопроницаемости) $k_{з.пр}$.

Коэфф. $k_{з.п}$, $k_{з\,о}$ и $k_{з\,пр}$ измеряются в специальных реверберационных камерах, акустич. трубах и гидроакустич. бассейнах.

Акустическая дефектоскопия в практике неразрушающих испытаний. Акустич. методы удобны при исследованиях зависимости физико-механич. свойств полимерных материалов от темп-ры, т. к. они позволяют определить релаксационные спектры и темп-рные области переходов из одного состояния в другое, а также от различных условий нагружения (растяжение, сжатие, всестороннее гидростатич.давление и др.) и воздействия различных агрессивных сред, технологич. факторов и др.

Особенно перспективно применение акустич. методов в практике неразрушающих испытаний полимерных материалов и контроля их качества в изделиях, заготовках и конструкциях непосредственно в производственных условиях. Акустич. методы позволяют оперативно обнаружить структурные изменения полимерных материалов, обусловливающие заметные изменения их эксплуатационных свойств, к-рые др. методами установить практически невозможно или затруднительно. Это обусловлено тем, что нек-рые характеристики А. с. (скорость и ее дисперсия, затухание и элевтероз) находятся в устойчивой функциональной связи с физико-механич. свойствами полимеров: динамич. модулями упругости и сдвига, комплексным коэфф. Пуассона, тангенсом угла механич. потерь, временем релаксации и его спектром. Кроме того, частотно-темп-рное изменение акустич. характеристик в ряде случаев тесно связано с диэлектрич. свойствами полимерных материалов.

Акустич. характеристики связаны с нек-рыми показателями качества полимерных материалов. Напр., величины f_0 и δ чувствительны к изменению состава исходного сырья и технологии изготовления полимерных материалов, что позволяет использовать эти показатели для выбора оптимальной технологии и контроля

качества заготовок. В стеклотекстолитах скорость распространения ЗВ зависит от правильности укладки слоев ткани (по основе и по утку), от относительного массового содержания связующего, его пористости и др.

Т. о., при определенных условиях и наличии заранее составленных тарировочных графиков определение акустич. свойств полимерных материалов непосредственно в изделиях с помощью соответствующей электронно-акустич. аппаратуры создает предпосылки для организации сплошного неразрушающего контроля качества полимерных изделий и конструкций.

Ультразвуковой метод дефектоскопии использует ЗВ высокой частоты (20 *кгц* — 25 *Мгц*). Известны два основных метода ультразвукового контроля — теневой (метод сквозного прозвучивания) и эхо-метод (метод отражения); имеются варианты иммерсионного и контактного ультразвукового методов, отличающиеся способом ввода ЗВ в исследуемый материал. При этом методе используется аппаратура, блок-схема к-рой аналогична схеме импульсного прибора для ультразвуковых испытаний полимерных материалов (см. рис. 1).

Метод собственных колебаний (звуковой метод) основан на использовании собственных частот (обычно первых гармоник) контролируемого изделия, определяемых с помощью резонансного прибора (см. рис. 2), но с бо́льшим усилением амплитуды возбуждения колебаний. Обычно этот метод применяют для контроля небольших изделий правильной формы (цилиндров, призм, колец, оболочек-труб, мембран, дисков и др.). Вариант этого метода — метод свободных колебаний — основан на ударном возбуждении контролируемого изделия и анализе характера его собственных колебаний.

Импедансный метод (метод реакции) основан на оценке механич. сопротивления контролируемого изделия в точке его контакта с датчиком, возбуждающим ЗВ; применяется для выявления дефектов в многослойных и составных конструкциях. При этом методе используются импедансные дефектоскопы.

Лит.: Бергман Л., Ультразвук, пер. с нем., 2 изд., М., 1957; Крылов Н. А., Калашников Б. А., Полищук А. М., Радиотехнические методы контроля качества железобетона, М.— Л., 1966; Латишенко В. А., Диагностика жесткости и прочности материалов, Рига, 1968, Уржумцев Ю. С., Скалозуб С. Л., Механ. полимеров, № 6, 911 (1966); Скалозуб С. Л., Уржумцев Ю. С., Механ. полимеров, № 1, 73 (1967); Уржумцев Ю. С., Механ. полимеров, № 3, 467 (1967), Клюкин И. И., Колесников А. Е., Акустические измерения в судостроении, Л., 1966, Неразрушающие испытания (Справочник), пер. с англ., кн. 2, М.— Л., 1965.

Ю. С. Уржумцев.

АЛЕКСАНДРОВА — ГУРЕВИЧА УРАВНЕНИЕ (Aleksandrov — Gurevich equation, Aleksandrov — Gurevitchsche Gleichung, équation d'Aleksandrov — Gurevich) — ур-ние, описывающее поведение упруго-пластич. тел и жидкостей:

$$\frac{d\sigma}{dt} = E\frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma}{\tau_0} e^{-\frac{U_0 - a\sigma}{kT}}, \qquad (1)$$

где σ — напряжение; ε — деформация; t — время; E — модуль упругости; U_0 — энергия активации релаксационного процесса; τ_0 и a — константы материала.

А.— Г. у. получается из обычного ур-ния упруго-вязкого тела (ур-ния Максвелла)

$$\frac{d\sigma}{dt} = E\frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma}{\tau}, \qquad (2)$$

если принять, что время релаксации зависит от напряжения:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - a\sigma}{kT}} \qquad (3)$$

А. — Г. у. описывает нелинейный релаксационный процесс превращения упругих деформаций в остаточные, идущий в теле, находящемся под действием механич. усилий. Для низкомолекулярных веществ (в том числе металлов) энергия активации релаксационного процесса U_0 соответствует энергии разрушения связей между соседними атомами (ионами). В случае полимерных материалов релаксационный процесс состоит в изменениях конформаций молекул и связан с разрывами большого числа межмолекулярных связей. Значения U_0 обычно находятся в пределах 80—300 *кдж/моль* (20—70 *ккал/моль*).

Ур-ния (1) и (3) удовлетворительно описывают поведение различных материалов (аморфных и кристаллич. полимеров, металлов и др.). Решив ур-ние (1) для разных режимов нагружения, напр. для конкретного $\varepsilon(t)$ [или $\sigma(t)$], можно получить выражение для $\sigma(t)$ [или, соответственно, для $\varepsilon(t)$]. В частности, для случая постоянного напряжения [$\sigma(t)=0$ при $t<0$; $\sigma(t)=\text{const}$ при $t\geqslant 0$] получается сильная (близкая к экспоненциальной) зависимость скорости деформации (ползучести) от напряжения. Для случая растяжения с постоянной скоростью v [$\varepsilon(t)=0$ при $t<0$; $\varepsilon(t)=vt$ при $t\geqslant 0$] характерна примерно логарифмич. зависимость предела текучести (для стеклообразных полимеров — предела вынужденной эластичности, см. *Высокоэластичность вынужденная*) от скорости растяжения. Сходные зависимости наблюдаются на опыте. Заметные отклонения поведения реального тела от А.— Г. у. появляются иногда из-за наличия в теле нескольких релаксационных механизмов, из-за изменения структуры и свойств материала при больших деформациях и т. д.

Впервые А.— Г. у. предложено для описания механич. свойств полимерных материалов А. П. Александровым в 1941, обобщено Г. И. Гуревичем на случай трехмерного напряженного состояния.

Лит. Александров А. П., в кн.: Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям, М.— Л., 1945, с. 49, Гуревич Г. И., О соотношении упругих и остаточных деформаций в общем случае однородного напряженного состояния, «Тр. Геофизич. ин-та АН СССР», № 21 (148), 47 (1953).

М. А. Мокульский.

АЛЕКСАНДРОВА — ЛАЗУРКИНА ЧАСТОТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЙ МЕТОД (Alexandrov — Lazurkin frequency-temperature method, Alexandrov — Lazurkin Frequenz-Temperatur-Methode, méthode fréquence-température d'Aleksandrov — Lazurkin) — метод исследования упругих и релаксационных свойств полимеров в блоке при периодич. синусоидальной нагрузке в широком интервале частот и темп-р. В отличие от резонансных, этот метод характерен тем, что высокоэластич. деформация полимера измеряется в области частот, лежащих значительно ниже собственной частоты образца, т. е. в условиях вынужденных колебаний вдали от резонансной области. При этом фазовые соотношения (отставание по фазе деформации от напряжения) определяются исключительно временем релаксации (или соответствующим спектром времен релаксации) и упругостью материала и не зависят от формы и размеров образца и его плотности. Благодаря этому из измерений легко найти время релаксации материала. Метод разработан в 1939 с целью исследований релаксационных свойств полимеров в высокоэластич. состоянии и природы *стеклования* полимеров. К этому времени были достигнуты крупные успехи в выяснении природы равновесной высокоэластич. деформации (см. *Высокоэластическое состояние*) и созданы основы кинетич. теории высокой эластичности. При этом было установлено, что высокоэластич. деформация обусловлена деформацией гибких макромолекул, а возникновение упругой силы при деформации и восстановление формы после разгрузки — результат теплового движения звеньев макромолекул. Однако все полученные закономерности относились к равновесным состояниям тела под на-

грузкой. Изучение временны́х закономерностей высокоэластич. деформации, начатое рядом исследователей как в режиме постоянного напряжения или деформации, так и в условиях периодич. нагрузки, свидетельствовало о первостепенной роли кинетики высокоэластич. деформации, релаксационных явлений в поведении полимерных материалов при механич. нагрузке и в процессе стеклования полимеров. О том же говорили результаты практич. испытаний резин и изделий на их основе. В зависимости от временно́го режима воздействия изменялось поведение материала. При неизменной темп-ре с увеличением скорости или повышением частоты воздействия можно было наблюдать как бы «затвердевание» материала. Для количественного исследования закономерностей *релаксационных явлений* в полимерах как в связи с изучением природы высокой эластичности, так и в связи с практич. запросами требовалась разработка новых методов. Одним из них и явился А.— Л. ч.-т. м. (1939). Большинство иллюстративных данных, а также рисунков настоящей статьи почерпнуто из работ Александрова и Лазуркина 1939 года. Данные о дальнейшем развитии метода основаны на литературе, список которой, по необходимости весьма неполный, приведен в конце настоящей статьи.

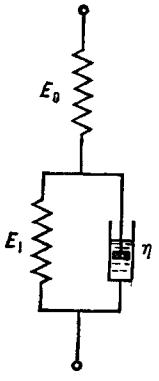


Рис. 1. Простейшая механич. модель полимера: E_0 — обычный модуль упругости; E_1 — высокоэластич. модуль; η — микровязкость.

Теоретические основы метода. Полная *деформация* полимера складывается из упругой и высокоэластич. деформаций и деформации течения. Обычно принимают, что макроскопич. вязкость полимера очень велика и течение отсутствует. Практически это означает, что рассматривается линейный полимер достаточно большой мол. массы или трехмерный полимер. Тогда вся деформация полимера складывается из упругой и высокоэластической. При дальнейшем рассмотрении можно воспользоваться простейшей моделью (рис. 1) высокоэластич. материала (см. *Модели релаксации механической*), предполагая, что образец подвергается однородной деформации растяжения или сжатия. Деформация модели под действием напряжения σ складывается из двух частей — упругой деформации $\varepsilon_0=\sigma/E_0$ и высокоэластич. ε_1, подчиняющейся дифференциальному ур-нию (t — время, E_1— модуль упругости):

$$\frac{d\varepsilon_1}{dt}+\frac{E_1}{\eta}\varepsilon_1=\frac{\sigma}{\eta} \qquad (1)$$

Если напряжение изменяется со временем по гармонич. закону (ω — частота колебаний)

$$\sigma=\sigma_0\cos\omega t \qquad (2)$$

то для полной деформации получается след. зависимость от времени:

$$\varepsilon=Ce^{-\frac{t}{\tau}}+\sigma_0\left\{\left(\frac{1}{E_0}+\frac{1}{E_1}\frac{1}{1+\omega^2\tau^2}\right)\cos\omega t+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{E_1}\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}\sin\omega t\right\} \qquad (3)$$

Первый, экспоненциальный член, в к-ром постоянная C зависит от начальных условий, отвечает неустановившейся, затухающей со временем части деформации, к-рую можно не рассматривать, если с начала опыта прошло достаточно большое время $t\gg\tau$. Величина $\tau=\eta/E_1$ наз. в р е м е н е м р е л а к с а ц и и (иногда ее наз. в р е м е н е м з а п а з д ы в а н и я, а временем релаксации наз. пропорциональную τ величину $\tau_1=\tau\frac{E_1}{E_1+E_0}$; подробнее см. *Релаксации время*). Вторая часть выражения (3), стоящая в фигурных скобках, отвечает установившимся стационарным колебаниям, к-рые и изучают на опыте. Они состоят из колебаний в фазе с напряжением (первый член) и колебаний, отстающих от напряжения по фазе на $\pi/2$ (второй член). Амплитуда деформации получается равной

$$\varepsilon_0=\sigma_0\sqrt{\left(\frac{1}{E_0}+\frac{1}{E_1}\cdot\frac{1}{1+\omega^2\tau^2}\right)^2+\frac{1}{E_1^2}\cdot\frac{\omega^2\tau^2}{(1+\omega^2\tau^2)^2}} \qquad (4)$$

При условии $E_0\gg E_1$, обычно справедливом, т. к. высокоэластич. модуль (см. *Модуль*) на 2—3 порядка меньше обычного модуля упругости, имеем

$$\varepsilon_0=\frac{\sigma_0}{E_1}\frac{1}{\sqrt{1+\omega^2\tau^2}} \qquad (5)$$

Поскольку податливость имеет смысл деформации при единичном напряжении, мы будем в дальнейшем динамич. податливость $D=\frac{\varepsilon_0}{\sigma_0}$, равную обратному динамич. модулю, наз. просто деформацией. Согласно ф-ле (3), эта деформация может быть разбита на 2 части — находящуюся в фазе с напряжением, т. наз. вещественную часть, и отстающую от него на $\pi/2$, т. наз. мнимую часть (т. к. в комплексном виде $D=D'-iD''$):

$$D'=\frac{1}{E_0}+\frac{1}{E_1}\frac{1}{1+\omega^2\tau^2}=D_0+\frac{D_1}{1+\omega^2\tau^2} \qquad (6)$$

$$D''=\frac{1}{E_1}\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}=D_1\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \qquad (7)$$

где $D_0=1/E_0$; $D_1=1/E_1$.

Измеряемая обычно на опыте абсолютная деформация равна

$$D=\sqrt{D'^2+D''^2} \qquad (8)$$

При условии $D_1\gg D_0$ имеем

$$D\cong\frac{D_1}{\sqrt{1+\omega^2\tau^2}} \qquad (9)$$

Угол сдвига фаз δ между D и D', т. е. между деформацией D и напряжением, определяется из ф-лы

$$\operatorname{tg}\delta=\frac{D''}{D'}=\frac{D_1\omega\tau}{D_1+D_0(1+\omega^2\tau^2)} \qquad (10)$$

Угол δ характеризует долю механич. энергии, переходящую в тепло, и наз. углом механич. потерь. При измерениях по А.—Л. ч.-т. м. исследуется зависимость деформации D от темп-ры и частоты и определяется время релаксации полимера τ и зависимость τ от темп-ры. На рис. 2 приведены расчетные кривые зависимости D от темп-ры при разных частотах, полученные по ф-ле (9) в предположении экспоненциальной зависимости времени релаксации от температуры. Верхняя пунктирная кривая отвечает температурной зависимости равновесной высокоэластич. деформации D_1. Точка на расчетных кривых, отвечающая значению $D=\frac{D_1}{2}$,

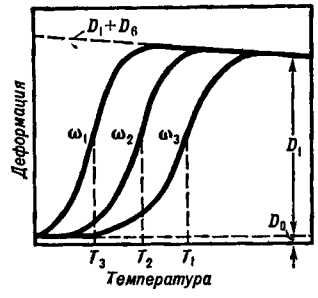
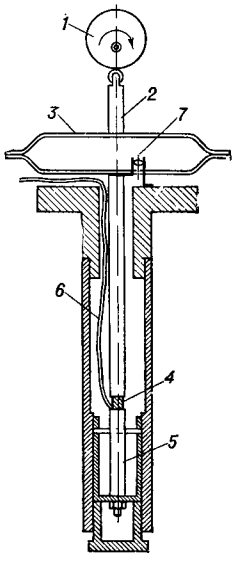


Рис. 2. Зависимости деформации от темп-ры, полученные по ф-ле (9) ($\omega_1<\omega_2<\omega_3$).

получается при условии $\omega\tau \cong \sqrt{3}$. Это позволяет определить время релаксации при нескольких темп-рах (на рис. 2 — T_1, T_2 и T_3; число таких темп-р равно числу использованных частот) из подобных кривых, полученных на опыте. Если поведение полимера не может быть удовлетворительно описано с помощью одного времени релаксации, измерения позволяют определить нек-рое эффективное, среднее время релаксации и его темп-рную зависимость, а также судить о характере набора времен релаксации.



Прибор Александрова — Гаева и его модификации. Для проведения исследований был сконструирован прибор, названный прибором Александрова — Гаева (рис. 3) Усилие, действующее на образец (цилиндрики диаметром 5—14 *мм* и высотой 1—10 *мм*), изменяется со временем по синусоидальному закону с частотой, к-рая может варьироваться от 1 до 2·10³

Рис. 3. Схема прибора Александрова — Гаева *1* — эксцентрик, *2* — шток, *3* — мягкая рессора, *4* — испытуемый образец, *5* — столик, *6* — термопара, *7* — зеркальце на призме.

циклов в минуту. Это достигается ступенчатым изменением частоты вращения эксцентрика *1* путем переключения редуктора, а также плавным изменением частоты вращения электродвигателя. При вращении эксцентрика шток *2* давит на мягкую рессору *3*, деформация к-рой определяет усилие, действующее на образец *4*. Жесткость рессоры *3* подобрана так, чтобы ее деформация была значительно больше амплитуды деформации образца и чтобы изменение последней (с частотой и темп-рой) мало сказывалось на амплитуде деформации пружины В этом случае амплитуду силы, действующей на образец, можно считать приблизительно постоянной (с точностью ~5%). Столик *5*, на к-ром лежит образец, может перемещаться в вертикальном направлении, при этом меняется начальный статич. поджим образца. Темп-ра в приборе может изменяться от —180 до +200 °С. Деформация образца измеряется с помощью зеркальца *7* по перемещению зайчика по шкале (на рисунке не показано). Амплитуда относительной деформации образцов полимеров зависит от их свойств и изменяется в пределах 0,5—20%. Прибор рассчитан на работу с высокоэластич. образцами, при затвердевании полимера деформация, измеряемая прибором, обращается практически в нуль. Прибор снабжен также приспособлением для измерения прогиба мембран из исследуемого материала в твердом состоянии, что позволяет исследовать релаксационные свойства полимеров в стеклообразном состоянии Кроме измерений в режиме колебаний, прибор позволяет проводить и статич. измерения — изучать кинетику установления деформации под действием постоянной силы. Это дает возможность установить способ перехода от статич. режима к динамич.

На базе прибора Александрова — Гаева в дальнейшем были сконструированы приборы, обладающие дополнительными возможностями измерений. Прибор НИИРП имеет два зеркальца, одно из к-рых измеряет деформацию, а другое — силу. При этом амплитуду силы можно плавно регулировать на ходу машины изменением эксцентриситета ролика, деформирующего рессору.

В частотном релаксометре, разработанном на базе прибора Александрова — Гаева, частотный диапазон измерений расширен до ~6 порядков, гл. обр. в сторону низких частот. Прибор снабжен фазометром для измерений механич. потерь Интервал темп-р, в к-ром производятся измерения, расширен, прибор снабжен приспособлением для измерений при деформации сдвига

С помощью этих приборов была проведена практич. разработка и внедрение в промышленную практику методов испытания резин на морозостойкость с учетом временного режима эксплуатации. Метод также эффективен для оценки теплостойкости пластмасс.

Температурно-частотная зависимость деформации. Для большого количества различных линейных и пространственных высокополимеров, находящихся в высокоэластич. состоянии, показано, что их поведение при механич. нагружении, частотно-темп-рные зависимости деформации и механич. потерь находятся в качественном согласии с предсказаниями, основанными на рассмотрении простейшей схемы полимера (см. рис. 1). Из рис. 4 и 5 видно, что общий характер кривых $D=f(T)$ при различных частотах совпадает с тем, к-рый вытекает из расчета (ср. рис. 2). Это подтверждает качественную правильность пред-

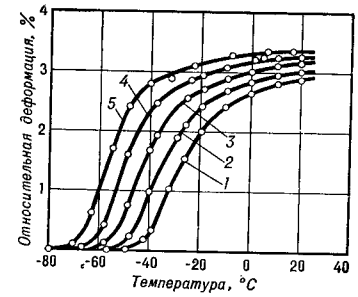


Рис. 4. Зависимость деформации резины (натуральный каучук, вулканизованный 3% серы) от темп-ры при различных частотах (в колебаниях 1 *мин*) *1* —1000, *2* — 100, *3*—10; *4*—1, кривая *5* снята статическим методом при времени действия силы 10 *мин*.

ставлений о релаксационной природе высокоэластич. деформации, протекающей во времени со скоростью, определяющейся микровязкостью полимера. Эта скорость резко возрастает при повышении темп-ры. При низкой темп-ре деформация, определяемая лишь обычной упругостью, очень мала и слабо зависит от темп-ры и частоты. При высокой темп-ре деформация, равная сумме упругой и высокоэластич. составляющих, велика и также мало зависит от частоты и темп-ры. В промежуточной области темп-р высокоэластич. деформация успевает развиться за период действия силы лишь частично, причем тем полнее, чем выше темп-ра и ниже частота (т. е. больше период). При этом наблюдаются сильные темп-рная и частотная зависимости (дисперсия) деформации.

Определение времени релаксации. Значение времени релаксации при различных темп-рах определяется из кривых, подобных изображенным на рис. 4 и 5 (по фор-

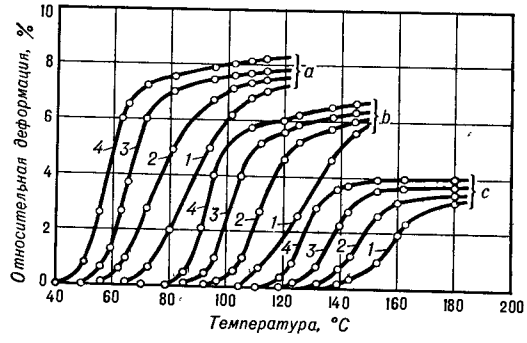


Рис. 5. Зависимость деформации полиметилметакрилата от темп-ры при различных частотах (в колебаниях в 1 *мин*) *1*—1000, *2*—100, *3*—10, *4*—1, *a* — 30% пластификатора (дибутилфталат), *b*—10% пластификатора, *c* — без пластификатора.

муле $\omega\tau \cong \sqrt{3}$ при $D=\frac{D_1}{2}$). Результаты такого определения для нек-рых полимеров приведены на рис. 6. Такая же зависимость τ от T (в К) получена и для ряда др. полимеров и может быть записана в виде

$$\tau = \tau_0 e^{U/RT} \qquad (11)$$

Измерения в более широком интервале темп-р (и, соответственно, в интервале частот, бо́льшем, чем 3 порядка) показывают, однако, что эта зависимость является приближенной и вместо прямых (см. рис. 6) получаются кривые с выпуклостью вниз. Это обычно трактуется как свидетельство того, что энергия активации высокоэластич. деформации U — величина, зависящая от темп-ры. При этом U нельзя вычислять из наклона прямых (см. рис. 6). Более правильно вычислять эту величину по ф-ле (11) в предположении, что τ_0

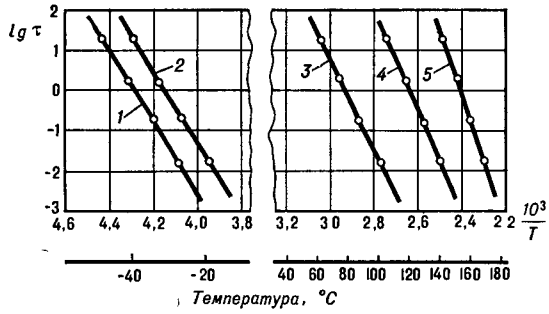


Рис. 6. Зависимость времени релаксации полимеров от темп-ры: *1*, *2* — резины соответственно из натурального и хлоропренового каучуков; *3*, *4*, *5* — полиметилметакрилат соответственно с 30 и 10% пластификатора и без него. Кроме основной шкалы $\frac{10^3}{T}$ (где T — абсолютная темп-ра в К), ниже приведена шкала темп-р в °С.

известно и близко по значению к τ_0 для жидкостей (~ 1 *псек*$=10^{-12}$ *сек*). Этот метод был впервые предложен для жидкостей. Ошибка в значении τ_0 даже на один-два порядка сравнительно мало влияет на результат вычисления U. Найденная таким образом энергия активации для резины из натурального каучука зависит от темп-ры: при увеличении последней от —50 до —20 °С она убывает от ~59 до 46 *кдж/моль* (11 *ккал/моль*). Для чистого полиметилметакрилата получается $U \cong 105$ *кдж/моль* (25 *ккал/моль*) при 130 °С. Т.о., измерения по А.—Л.ч.-т.м. позволяют по темп-рной зависимости времени релаксации оценить энергию активации высокоэластич. деформации.

Эквивалентность частоты и темп-ры. Из ф-л (4) и (9) видно, что деформация полимера при периодич. воздействии зависит лишь от произведения $\omega\tau$. Изменение одной из этих величин может быть компенсировано изменением другой. Поскольку τ— функция темп-ры, то же самое можно сказать относительно взаимозаменяемости частоты и темп-ры. Увеличение частоты в несколько раз эквивалентно понижению темп-ры на определенное количество градусов (см. рис. 4 и 5). На этом основан метод приведения, позволяющий на основе определения механич. свойств в сравнительно небольшом интервале частот, но при различных, достаточно сильно изменяющихся темп-рах предсказывать частотную зависимость этих свойств в очень широком интервале частот. Особенно важно, что этот метод применим и в случае, когда поведение полимера не может быть описано одним временем релаксации, а требует использования набора (распределения) времен релаксации. Правда, применимость метода приведения ограничивается условием, что темп-рная зависимость всех времен релаксации полимера должна быть одной и той же (подробнее см. *Релаксационные явления*).

Набор времен релаксации. Описание экспериментальных данных с помощью одного времени релаксации должно рассматриваться лишь как первое приближение; это вытекает из подробного анализа эксперимента, подобного изображенному на рис. 4 и 5. Прежде всего дисперсия, т. е. частотная зависимость деформации, сохраняется и при достаточно высоких темп-рах, когда она должна была бы отсутствовать у системы с одним временем релаксации (см. рис. 2), т. к. время релаксации с повышением темп-ры быстро убывает; член $\omega\tau$ значительно меньше 1 при всех частотах (использованных в опыте) и $D \cong D_1$ [ф-ла (9)]. Сохранение положительного знака темп-рной зависимости деформации в области высоких темп-р — рост деформации с темп-рой у трехмерных полимеров вместо ее уменьшения — также говорит о том, что ни на одной частоте не наблюдается равновесная высокоэластич. деформация, т. е. отставание деформации от напряжения еще сохраняется. Далее, если количественно сравнить форму кривой $D=f(T)$ с расчетной, подставив в ф-лу (9) найденную на опыте зависимость времени релаксации τ от темп-ры, то окажется, что экспериментальная кривая значительно шире теоретической. (Ширину области дисперсии ΔT можно определить так, как это сделано на рис. 7, проведя касательную к кривой в точке $D=D_1/2$ до пересечения с линиями $D=0$ и $D=D_1$ и определив расстояние между точками пересечения). Точно так же кривые частотной зависимости деформации при постоянной темп-ре оказываются значительно шире теоретических. Все это и нек-рые др. факты свидетельствуют, что полимеры обладают широким набором времен релаксации и время релаксации τ, определяемое из опытных кривых по способу, описанному выше, должно рассматриваться лишь как среднее, или эффективное, время релаксации.

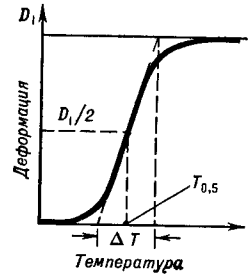


Рис. 7. Определение ширины области дисперсии ΔT и темп-ры половинной деформации $T_{0,5}$.

Связь статич. и динамич. измерений. С А.—Л. ч.-т. м. тесно связан вопрос о способе перехода от данных динамич. измерений к статич. и наоборот, т. е. вопрос о том, как на основании динамич. измерений предсказать ход кривых $D(T)$ в условиях постоянного напряжения, действующего на образец в течение заданного времени. На рис. 4 кривая *5* получена в условиях статич. нагружения при воздействии силы (в каждой температурной точке) в течение 10 *мин*. Она укладывается в одно семейство с динамич. кривыми, если приписать ей эквивалентную частоту $\omega=1/t$. Точки в координатах $\lg t=f(1/T_{0,5})$ при данном режиме укладываются на одну прямую; здесь t — время воздействия при статич. режиме или $1/\omega$ при динамич., $T_{0,5}$— абсолютная темп-ра половинной деформации в К ($D=D_1/2$). Пользуясь этим правилом, можно производить соответствующие пересчеты. Так, для резин из натурального и хлоропренового каучуков была найдена эмпирич. ф-ла:

$$\lg \frac{t_0}{t} = B\left(\frac{10^3}{T^0_{0,5}} - \frac{10^3}{T_{0,5}}\right) \qquad (12)$$

где B — постоянная, равная 8,2.

Зная $T^0_{0,5}$ при t_0 (или при частоте $\omega_0=1/t_0$), можно вычислить $T_{0,5}$ для t (или при частоте $\omega=1/t$). Подобная же ф-ла справедлива и для др. полимеров в интервале времен от миллисекунд (*мсек*) до десятков *мин*, но для каждого материала из опыта должна быть заранее определена постоянная B. Кривые типа кривой *5* на рис. 4, получаемые при статич. воздействии постоянной силы в течение заданного стандартного времени, получили в дальнейшем название т е р м о м е х а н и ч е с к и х к р и в ы х (см. *Термомеханическое исследование*) и оказались весьма удобными для наблюдения изменений физич. состояния и свойств полимеров с темп-рой. А.—Л. ч.-т. м., по существу, заключается в получении и исследовании термомеханич. кривых при разных, достаточно сильно различающихся временных режимах.

Наблюдение стеклования и кристаллизации. Как следует из кривых рис. 4 и 5 и подобных им, полученных для др. полимеров, способность к высокоэластич. деформации теряется у данного полимера при различных темп-рах в зависимости от частоты (времени) воздействия силы. Чем больше время воздействия или ниже частота, тем ниже темп-ра потери эластичности [определяемая, напр., экстраполяцией восходящей вет-

ви кривой $D(T)$ к нулевой деформации]. Аналогичная зависимость существует для *стеклования* полимеров при различных скоростях охлаждения, причем стеклование приводит к потере высокоэластич. свойств. Следует отличать истинное стеклование от потери эластичности при высокой скорости или частоте воздействия (см. *Высокоэластическое состояние*). Анализ этого вопроса проведен Г. М. Бартеневым. Им же предложены термины «структурное стеклование» и «механическое стеклование», подчеркивающие разграничение этих двух явлений. Измерение деформации при достаточно больших временах воздействия (порядка минут) или при соответствующих низких частотах — один из наиболее удобных методов определения темп-ры стеклования полимеров.

При использовании в приборе Александрова — Гаева приспособления для работы с твердыми образцами измерение динамич. деформации может служить для обнаружения точек перехода (размораживания движений отдельных групп) и в стеклообразном состоянии.

Динамич. измерения на нескольких частотах — очень удобный способ отличить стеклование от кристаллизации. И в том и в другом случае с понижением темп-ры наблюдается падение деформации. Но при стекловании наблюдается рост дисперсии, а при кристаллизации дисперсия падает и кривые на всех частотах идут близко, почти сливаясь одна с другой. А.—Л. ч.-т. м. позволяет изучать также кинетику кристаллизационных явлений в полимерах.

Механические потери. Эти потери определяются углом потерь и зависят от внутреннего трения и микровязкости полимера. Они тем больше, чем больше дисперсия деформации, и, в принципе, могут быть вычислены, если частотная зависимость деформации известна в достаточно широком интервале частот. Из теории следует, что tg δ [ф-ла (10)] проходит через максимум при условии $\omega\tau \cong \sqrt{\frac{D_1}{D_0}}$, т. е. при $\tau \cong \frac{\sqrt{D_1/D_0}}{\omega}$, превышающем то значение τ, при к-ром наблюдается половинная деформация. При исследовании темп-рной зависимости деформации и потерь максимум tgδ должен наблюдаться при более низкой темп-ре, чем точка половинной деформации. Это подтверждается опытом. Так, для резины из натурального каучука, для к-рой $T_{0,5}$ на частоте 2000 циклов в 1 *мин* равна —27 °С, максимум tgδ, измеренного на приборе Корнфельда, наблюдается при —35 °С. При этом угол потерь δ в максимуме очень велик и может приближаться к π/2. Схематически зависимость механич. потерь от темп-ры изображена на рис. 8. В связи с сохранением дисперсии при сравнительно высоких темп-рах tgδ также не стремится к нулю, а сохраняет обычно относительно высокое значение (порядка нескольких десятых) и определяет тепловыделение и, в большой степени, долговечность таких изделий, как автомобильные шины. При низких темп-рах tgδ стремится к очень малым значениям, так как релаксационная высокоэластич. деформация практически отсутствует.

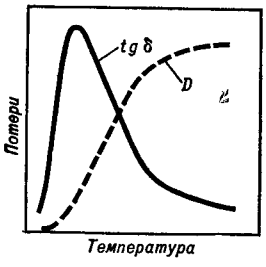


Рис. 8. Зависимость механич. потерь (сплошная кривая) и деформации (пунктир) от темп-ры.

Связь механич. и электрич. релаксационных явлений. А.—Л. ч.-т.м.позволяет сравнивать механич. и электрич. релаксационные явления в полимерах путем измерения деформации (податливости) и механич. потерь, с одной стороны, и диэлектрич. проницаемости и диэлектрич. потерь — с другой. Дипольно-эластич. потери (см. *Диэлектрические свойства*) проходят через максимум примерно при той же темп-ре, что и механич. (при измерениях на одинаковых частотах), т. е. времена релаксации их близки; энергии активации дипольно-эластич. поляризации и высокой эластичности также близки одна к другой. По-видимому, аналогичное положение справедливо и для дипольно-групповых потерь (и дисперсии) при сравнении их с кинетич. переходами, наблюдаемыми в стеклообразном состоянии.

Общность закономерностей дипольной поляризации и высокоэластич. деформации полимеров обусловлена тем, что в обоих случаях происходят процессы ориентации кинетич. единиц полимерных цепей (сегментов, боковых групп и т. п.), скорость к-рых контролируется микровязкостью полимера, т. е. межмолекулярными взаимодействиями (между цепями) или ближними взаимодействиями (внутри полимерных цепей).

Применение частотно-температурного метода. Этот метод, как и вообще исследования полимеров в динамич. режиме, применяют гл. обр. для испытаний резин на упругость и механич. потери и для измерения морозостойкости резин при динамич. воздействиях. Механич. свойства резин при динамич. режиме работы и их частотная зависимость определяют долговечность таких изделий, как шины, амортизаторы и др. При наличии методов определения этих свойств задача далее сводится к установлению связи их с характеристиками изделий, определяющими их эксплуатационные свойства, к выяснению связей между составом резин и их динамич. свойствами и к разработке оптимальных рецептур. А.—Л. ч.-т. м. используется как один из методов определения упруго-гистерезисных свойств резин и их связи с рецептурными факторами.

О важности динамич. измерений при определении морозостойкости резин можно заключить из раздела «Наблюдение стеклования и кристаллизации». Ниже приведены значения $T_{0,5}$ (темп-ра, при к-рой коэфф. морозостойкости равен 0,5) при различных частотах (циклах в 1 *мин*) для резины из натурального каучука:

Частота	$T_{0,5}$, °С
1	—48
10	—40
100	—32
1000	—24

(При статич. воздействии в течение 10 *мин* $T_{0,5}$ составляет —55 °С).

Аналогичная зависимость наблюдается и для др. резин. При изменении частоты на 3—4 порядка $T_{0,5}$ изменяется на 25—30 °С. Статич. измерения не характеризуют морозостойкость в вибрационном или ударном режиме; требуется применение специальных методов испытания. В этом отношении исследования в режиме синусоидальных гармонич. колебаний ценны не только своей относительной простотой, удобством и легкостью воспроизведения, но и универсальностью, т. к. любой не гармонич. режим воздействия может быть представлен как результат суперпозиции синусоидальных составляющих различной частоты и амплитуды.

Лит.: Александров А. П., Лазуркин Ю. С., ЖТФ, 9, в. 14, 1249 (1939); Лазуркин Ю. С., там же, 9, в. 14, 1261 (1939); Кобеко П. П., Кувшинский Е. В., Гуревич Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., № 3, 329 (1937), Резниковский М. М., Лукомская А. И., Механические испытания каучука и резины, 2 изд., М., 1968; Бартенев Г. М. [и др.], Резина — конструкционный материал современного машиностроения. Сб. статей, М., 1967; Кобеко П. П., Аморфные вещества, М., 1952; Тобольский А., Свойства и структура полимеров, пер. с англ., М., 1964; Ферри Дж., Вязкоупругие свойства полимеров, пер. с англ., М., 1963; Бартенев Г. М., ДАН СССР, 110, в. 4, 805 (1965); его же, в кн.: Стеклообразное состояние. Тр. 3-го Всес. совещ., Ленинград 16—20 ноября, 1959 г., М.—Л., 1960, с. 147; Трелоар Л., Физика упругости каучука, пер. с англ., М., 1953; Алфрей Т., Механические свойства высокополимеров, пер. с англ., М., 1952. *Ю. С. Лазуркин.*

АЛКИДНО-АКРИЛОВЫЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ — см. *Алкидные лаки и эмали.*

АЛКИДНО-СТИРОЛЬНЫЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ—см. *Алкидные лаки и эмали.*

АЛКИДНЫЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ (alkyd varnishes and enamels, Alkydlacke und Emaillen, vernis et émaux alkyds).

Алкидные лаки (А. л.) — р-ры алкидных смол (иногда в смеси с полимерами или олигомерами др. типов) в летучих органич. растворителях: уайт-спирите, ксилоле, сольвент-нафте или их смесях.

В качестве пленкообразующих для А. л. на основе только одной смолы используют высыхающие (немодифицированные или модифицированные в процессе синтеза) *алкидные смолы.* Сиккативами для таких лаков служат нафтенаты, резинаты и линолеаты металлов переменной валентности. Оптимальное содержание отдельных металлов определяют эмпирически. Наиболее часто применяют смесь, содержащую (концентрация по массе в % на сухую смолу): Co — 0,01; Pb—0,24; Mn — 0,12. Сиккативы выполняют функцию ускорителей распада гидроперекисей, образующихся в результате присоединения кислорода воздуха по месту α-метиленовых групп к молекулам смол. Пленкообразование протекает после улетучивания растворителей в результате окислительно-полимеризационных процессов.

Для изготовления А. л. на основе смесей смол применяют не только высыхающие, но и невысыхающие алкидные смолы. Отверждаются такие лаки гл. обр. в результате поликонденсации между алкидной смолой и другими смолами за счет содержащихся в них реакционноспособных групп. Поэтому в эти А. л. не вводят сиккативы. Сочетание алкидных смол с феноло-формальдегидными повышает твердость пленки, ее стойкость к воде и щелочам, но ухудшает светостойкость. Добавка кремнийорганич. полимеров повышает термостойкость покрытия. Наибольшее применение получили лаки на основе смесей алкидных смол с частично бутанолизированными мочевино- и меламино-формальдегидными смолами. Пленки на основе этих смесей более светлые и обладают повышенными твердостью, блеском, водо- и атмосферостойкостью. При этом меламинные смолы значительно превосходят мочевинные. Иногда применяют смесь этих смол. Содержание амино-формальдегидных смол в А. л. колеблется от 10 до 50% от массы алкидной смолы. Чем больше введено амино-формальдегидной смолы в А. л., тем выше твердость и блеск пленки, но тем ниже ее эластичность. Отверждение алкидно-аминных лаков происходит в результате взаимодействия гидроксильных групп алкидной смолы с метилольными и бутоксильными группами амино-формальдегидной смолы при повышенной темп-ре (110—120°C) или только с метилольными группами при комнатной темп-ре в присутствии катализаторов— сильных к-т (HCl, H_2SO_4, HNO_3).

Для изготовления А. л. кислотного отверждения применяют амино-формальдегидные смолы с наиболее низкой степенью этерификации бутанолом, содержащие благодаря этому бóльшее число активных метилольных групп. После добавления к-ты к алкидно-аминному лаку указанная реакция конденсации может происходить не только в лаковой пленке, но и в массе лака при его хранении, вызывая увеличение его вязкости вплоть до желатинизации. Т. обр., в отличие от алкидных лаков, рабочие р-ры алкидно-аминных лаков кислотного отверждения имеют ограниченную жизнеспособность — обычно до 8 ч. Поэтому кислотный отвердитель (3,5—7,0%-ный р-р указанных к-т в бутаноле) вводят в лак непосредственно перед употреблением. Т.к. сильные минеральные к-ты корродируют черные металлы, цинк и его сплавы, такие лаки применяют только для отделки изделий из дерева.

Технология изготовления А. л. всех типов включает растворение алкидной смолы, добавку сиккативов или смешение с р-рами других смол. Затем А. л. корректируют («ставят на тип») по сухому остатку (т. е. по содержанию пленкообразующего) и вязкости, добавляя смолу или растворитель. Готовые А. л. фильтруют и сливают в тару. Растворение и смешение производят в аппаратах с мешалками. А. л.— огнеопасные жидкости, требующие спец. условий хранения. А. л. наносят всеми обычными методами (см. *Лакокрасочные покрытия*).

А. л. делят на две группы: т о в а р н ы е («готовые»), к-рые применяют непосредственно для нанесения покрытий, и п о л у ф а б р и к а т н ы е, используемые для изготовления алкидных грунтов и эмалей, а также лаков, грунтов и эмалей на основе нитроцеллюлозы, хлорсодержащих полимеров и др. Товарные А. л. предназначаются гл. обр. для защитно-декоративных прозрачных покрытий по дереву и различным металлам. Иногда для повышения блеска эмалевых покрытий их лакируют А. л. (глифталевыми при эксплуатации изделия внутри помещения и пентафталевыми — в атмосферных условиях). Можно также добавлять А. л. в эмали перед нанесением последнего слоя. Разнообразие типов А. л. позволяет получать на их основе покрытия с различными свойствами (табл.1).

Алкидные эмали (А. э.) — суспензии пигментов и наполнителей в полуфабрикатных алкидных лаках. А. э. в зависимости от типа пленкообразующего имеют след. обозначения: ГФ — на основе глифталевых смол, ПФ — пентафталевых, МС — алкидно-стирольных, АС — алкидно-акриловых, МЧ, МЛ, ФА, КО — на основе смесей алкидной смолы соответственно с мочевино-, меламино-, феноло-формальдегидными смолами и кремнийорганич. полимерами.

А. э. на одних и тех же пигментах по возрастающей атмосферостойкости и сохранности блеска покрытия можно расположить в след. ряд: МС→ГФ→ПФ→МЧ→→АС→МЛ. Природа и структура пигментов оказывают влияние на укрывистость А. э., их атмосферостойкость и стойкость к облучению УФ-светом (см. также *Пигменты лакокрасочных материалов*). Поэтому, напр., в А. э. для атмосферостойких покрытий применяют TiO_2 рутильной модификации, для покрытий, эксплуатируемых внутри помещения,— TiO_2 анатазной модификации или цинковые белила. Наполнители (тальк, магнезия и др.) вводят в эмали для придания специальных свойств покрытию или самим А. э., напр. для получения матовых покрытий внутренних поверхностей оптич. приборов или для приготовления тиксотропных А. э. Последние можно наносить одним толстым слоем даже на вертикальные поверхности (см. также *Наполнители лакокрасочных материалов*).

Содержание пигментов в А. э. колеблется в широких пределах — от 20 до 100% (от массы сухой смолы). В светлые А. э. для достижения удовлетворительной укрывистости вводят больше пигментов, чем в А. э. темных цветов. Для получения покрытия с наибольшим блеском количество пигментов должно быть минимальным. А. э. приготовляют, диспергируя пигменты в алкидных лаках на краскотерочных машинах, шаровых, бисерных и песочных мельницах (подробно см. *Краски*). Во всех случаях полученные перетертые пасты пигментов поступают в смеситель, в к-ром А. э. корректируют по рецептуре (добавляют сиккативы, лаки, отдельные смолы), цвету (колеруют подцветочными пастами) и вязкости (добавляют растворители). Готовые А. э. тщательно перемешивают, очищают от возможных механич. загрязнений, крупных частиц пигментов и гелеобразных частиц смол и затем сливают в тару. А. э. огнеопасны и хранятся так же, как и алкидные лаки. А. э. наносят на предварительно загрунтованные и в отдельных случаях зашпатлеванные поверхности всеми обычными методами.

А. э. предназначаются для укрывистой, т. е. непрозрачной, отделки изделий из металла, дерева и др. материалов с целью защиты их от разрушения (металла —

Таблица 1. Виды покрытий, получаемых на основе различных товарных алкидных лаков

Наиболее характерные свойства покрытий	Защищаемый материал (изделие)	Смолы, входящие в состав лака	Темп-ра сушки, °С
Антикоррозионные	Анодированный алюминий (крупногабаритные детали, напр в самолетостроении)	Пентафталевая высыхающая немодифицированная	~20
»	Анодированный алюминий (мелкие детали, напр. в приборостроении)	Глифталевые (высыхающая средней жирности и невысыхающая тощая), меламино-формальдегидная	⩾120
»	Сталь, алюминий, магниевые сплавы	Глифталевая высыхающая средней жирности *	⩾120
Свето- и атмосферостойкие	Никелированная и хромированная сталь	Алкидно-акриловая	80—100
Электроизоляционные	Металлы и сплавы (детали и обмотки электрич. аппаратов, трансформаторов)	Глифталевая высыхающая средней жирности, меламино-формальдегидная	⩾120
Термостойкие, выдерживающие кратковременное воздействие темп-р до 200° С	Сталь, алюминий и др. металлы и сплавы	Алкидно-стирольная, полифенилсилоксановая	⩾120
Термостойкие (выдерживающие кратковременное воздействие температур 450—500° С)	Сталь, алюминий и др. металлы и сплавы	Глифталевая высыхающая средней жирности; полифенилсилоксановая *	⩾120
Тепло- и морозостойкие	Дерево (сидения в вагонах городского и железнодорожного транспорта)	Пентафталевая высыхающая тощая, модифицированная канифолью	~20
Прочные к истиранию, водостойкие	Дерево (паркетные полы)	Пентафталевая высыхающая на основе жирных к-т, напр таллового масла	~20
Прочные к истиранию, стойкие к воде и р-рам моющих средств	Дерево (паркетные полы)	Глифталевая высыхающая средней жирности, карбамидная **	~20
Прочные к истиранию, морозостойкие (—20° С)	Дерево (лыжи, деревянная решетчатая мебель)	То же	~20
Тропикостойкие	Дерево (ящики для приборов)	Алкидно-стирольная	~20
Атмосферостойкие, высокоглянцевые	Покрытия по алкидно аминным эмалям при окраске велосипедов и др	Глифталевые (высыхающая средней жирности и невысыхающая тощая), меламино-формальдегидная	⩾120

* В смеси с алюминиевой пудрой. ** Кислотного отверждения.

Таблица 2. Виды покрытий, получаемых на основе различных алкидных эмалей

Наиболее характерные свойства покрытия	Область применения (окрашиваемые изделия)	Лак, входящий в состав эмали	Темп-ра сушки, °С
Атмосферо-, свето-, тропикостойкие, высокоглянцевые	Кузова легковых и кабины грузовых автомобилей, автобусы, приборы и др.	Алкидно-меламинный	⩾ 120
Атмосферо-, свето-, тропикостойкие, глянцевые	Тракторы, сельскохозяйственные машины	Алкидно-акриловый	80—100
Атмосферостойкие высокоглянцевые	Велосипеды, мотоциклы и др	Алкидно-меламино-карбамидный	⩾ 120
Атмосферостойкие, глянцевые	Кабины грузовых автомобилей, эксплуатируемых в умеренном климате	Алкидно-карбамидный	⩾ 120
То же	Тракторы и сельскохозяйственные машины, эксплуатируемые в умеренном климате	Пентафталевый	80—100
То же	Вагоны метро, троллейбусы, крупногабаритные приборы	То же	~20
Атмосферостойкие, глянцевые, белого цвета	Корпуса холодильников, эксплуатируемых в атмосферных условиях	Алкидно-эпоксидно-меламинный	⩾ 120
Атмосферо-, свето-, тропикостойкие, с декоративным «молотковым» узором	Различные приборы	Алкидно-меламинный с добавкой силиконового жира	⩾ 120
Атмосферо-, свето-, тропикостойкие, с декоративным узором («шагрень»)	То же	Алкидно-меламинный (с тальком в качестве структурирующей добавки)	⩾ 120
Атмосферостойкие, глянцевые	Для окраски вертикальных поверхностей строительных сооружений	Алкидный с полиамидом или бентонитом в качестве структурирующих добавок	~20
Водостойкие, полуглянцевые, белого цвета	Корпуса домашних холодильников и стиральных машин	Алкидно-меламинный (с TiO_2 анатазной модификации)	⩾ 120
Низкий коэффициент отражения, черные глубокоматовые	Внутренние поверхности оптических приборов	Алкидно-карбамидный (с наполнителем)	⩾ 120
Водостойкие, черные, высокоглянцевые	Детали шасси автомобилей	Алкидно-стирольный	~20
Стойкие внутри помещения, глянцевые	Предметы домашнего обихода	Глифталевый, пентафталевый (с ZnO)	~20
Морозо- и водостойкие, полуглянцевые	Лыжи, деревянная мебель	Алкидно-карбамидный кислотного отверждения	~20
Водостойкие, препятствующие распространению огня, глянцевые	Надводные части речных и морских судов	Алкидный на основе хлорэндикового ангидрида	~20

от коррозии, дерева — от гниения) и придания им красивого внешнего вида. Выбор того или иного типа А. э. для получения покрытия зависит гл. обр. от условий эксплуатации и вида изделий (табл. 2, стр. 73—74), а также от методов нанесения и условий сушки покрытия.

Объем произ-ва А. э. в СССР и за рубежом составляет ок. 70% от общего производства всех видов эмалей. Широкий диапазон пленкообразующих свойств А. э., сравнительная дешевизна и доступность сырья, а также высокая технологичность обеспечат А. э. длительное сохранение высокого удельного веса в общем потреблении лакокрасочных материалов. Основная тенденция современной лакокрасочной пром-сти — снижение расхода органических растворителей — применительно к А. э. реализуется с помощью создания новых типов алкидных смол: водоразбавляемых, особенно наносимых методом электрофреза, в к-рых взамен органич. растворителей применяют воду (см. *Водоразбавляемые грунтовки и эмали*), и порошковых материалов, применение к-рых позволяет полностью исключить растворители из состава А. э. (см. *Порошковые краски*). Кроме того, перспективы развития алкидных лаков и эмалей предусматривают расширение их ассортимента благодаря применению новых видов сырья. Так, смолы, синтезированные на основе синтетич. насыщенных жирных к-т α-разветвленного строения, полиолов неопентильной структуры, а также изофталевой к-ты, позволяют получать А. э. горячей сушки с повышенными атмосферостойкостью и адгезией. Алкидные смолы на основе неполных аллиловых эфиров полиолов и сополимеры алкидных смол с различными акрилатами обеспечивают значительное ускорение высыхания эмалей в естественных условиях.

Лит.: Киселев В. С., Олифа и лаки, Л., 1935, с. 308; Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, Л., 1955, с. 152; Беляева К. П., Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, **12**, № 4, 370 (1967); Казин А. Д., Лебит И. П., Пучкова М. И., Промышленное применение алкидных лакокрасочных материалов, М., 1970; Беляева К. П., Тодорова Т. В., Штанько Н. Г., Лакокрасочные материалы для отделки изделий из дерева, М., 1971.

К. П. Беляева.

АЛКИДНЫЕ СМОЛЫ (alkyd resins, Alkydharze, résines alkyds) — продукты взаимодействия многоосновных к-т, многоатомных спиртов и одноосновных высших жирных к-т. Последние вводят в реакцию в виде индивидуальных органич. соединений или в составе растительных масел. Наиболее широко распространены А. с., получаемые из фталевой к-ты, используемой в виде ее ангидрида, и глицерина (глифталевые А. с.) или пентаэритрита (пентафталевые А. с.).

Классификация алкидных смол

А. с., содержащие только указанные выше компоненты, наз. немодифицированными (по существовавшей ранее классификации такие А. с. наз. модифицированными по сравнению с полиэфирными смолами, синтезированными без одноосновных жирных к-т). Для придания нек-рых специфич. свойств, а также из экономич. соображений А. с. подвергают химич. модификации, вводя в их состав дополнительные компоненты, напр. канифоль, бензойную к-ту, эпоксидную смолу. Такие А. с. наз. модифицированными. По способности к высыханию А. с. подразделяют на две основные группы. Высыхающие А. с. содержат непредельные одноосновные жирные к-ты, входящие в состав высыхающих (льняное, тунговое, ойтисиковое и дегидратированное касторовое) или полувысыхающих (подсолнечное, соевое) масел. Такие А. с. в тонком слое в результате окисления и полимеризации отверждаются прямо на воздухе или в процессе сушки (60—80 °С): кислород воздуха присоединяется по месту α-метиленовых групп в молекулах А. с., образуя гидроперекиси, к-рые служат инициаторами полимеризации. Для ускорения распада перекисей к А. с. добавляют *сиккативы* — соли металлов переменной валентности, напр. Pb, Mn, Co. Высыхающие А. с. применяют в качестве самостоятельных пленкообразователей при изготовлении лаков, грунтов и эмалей. Невысыхающие А. с. содержат насыщенные или имеющие только одну двойную связь в молекуле одноосновные жирные к-ты, входящие в состав невысыхающих масел (кокосовое, сырое касторовое). Эти А. с. в тонком слое не отверждаются даже при горячей сушке (выше 120 °С). Поэтому их нельзя использовать в качестве самостоятельных пленкообразователей. Невысыхающие А. с. наиболее часто применяют в сочетании с нитроцеллюлозой или с амино-формальдегидными смолами в лаках и эмалях воздушной и горячей сушки соответственно.

Ряд др. свойств А. с. зависит не только от типа масла, входящего в их состав, но и от его количества. Так, с уменьшением содержания масла в А. с. повышаются твердость, светостойкость и улучшается блеск пленки, но увеличивается ее хрупкость, ухудшаются растворимость А. с. в уайт-спирите, рóзлив (способность растекаться), особенно при нанесении кистью, и уменьшается сухой остаток А. с. при рабочей вязкости р-ра, т. е. толщина наносимого слоя. Поэтому в зависимости от содержания масла А. с. характеризуют по жирности, подразделяя на следующие подгруппы (в скобках указано содержание масла в % по массе): сверхтощие (до 34), тощие (35—45), средние (46—55), жирные (56—70) и очень жирные (более 70). Жирность выражают также процентным содержанием жирных к-т. Для пересчета используют ф-лы: $A = B \cdot 1{,}049$; $B = A \cdot 0{,}953$, где A и B — содержание соответственно масла и жирных к-т (в %). А. с. обычно характеризуют одновременно по двум показателям, напр. «жирная высыхающая А. с.» или «тощая невысыхающая А. с.». Если последняя изготовлена на основе сырого касторового масла, то вместо термина «невысыхающая» используется термин «резиловая».

Свойства алкидных смол

А. с.— высоковязкие липкие сравнительно низкомолекулярные продукты поликонденсации мол. массы 1500—5000. А. с. производят в виде 40—60%-ных р-ров в органич. растворителях: ароматических (толуол, ксилол, сольвент-нафта), алифатических (уайт-спирит) или в их смесях. Для улучшения рóзлива вводят добавки, снижающие поверхностное натяжение (бутанол) и замедляющие испарение растворителей из пленки (этил- и бутилцеллозольв, этилцеллозольвацетат). Р-ры А. с. в зависимости от их состава, типа растворителя и концентрации имеют следующие показатели: плотность 0,9—1,05 *г/см*³, динамич. вязкость 150—1000 *мн·сек/м*², или *спз*; цвет от светло-до темно-желтого. Темп-ра вспышки р-ров А. с. ~40 °С, темп-ра самовоспл. 250—500 °С. Поэтому их хранят при 18—25 °С в условиях, исключающих прямое попадание солнечных лучей. Пониженные темп-ры, особенно ниже 0 °С, нежелательны, т. к. при этом значительно увеличивается вязкость р-ров А. с. и затрудняются выгрузка их из тары и транспортировка по трубопроводам.

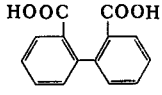
Исходные вещества для синтеза алкидных смол

Многоатомные спирты. Кроме глицерина и пентаэритрита, применяют триметилолпропан (этриол), триметилолэтан (метриол), ксилит и др. Функциональность и структура многоатомного спирта существенно влияют на свойства А. с. Так, пентафталевые смолы отличаются от глифталевых более высокой мол. массой и большей степенью разветвленности. Это обеспечивает более быстрое высыхание А. с., даже полученных на полувысыхающих маслах, с образованием пленок, характеризующихся повышенной твердостью, водо- и

атмосферостойкостью. Чтобы показать влияние строения полиола, можно сравнить свойства фталевых А. с. на основе полиолов с одинаковым числом групп —ОН в молекуле: глицерина, триметилолпропана и триметилолэтана (последние два соединения получают конденсацией формальдегида с масляным и пропионовым альдегидами соответственно). Пленки метриольных и этриольных А. с. обладают повышенной твердостью и эластичностью и более длительно сохраняют блеск. Это объясняется неопентильным строением первичных триолов, обеспечивающим более регулярную структуру А. с. и меньшую их деструкцию при светостарении.

Многоосновные к-ты. Кроме дешевого фталевого ангидрида, наиболее широко применяемого при синтезе всех типов А. с., используют также изофталевую к-ту. На основе последней получают быстровысыхающие смолы, образующие пленки, к-рые характеризуются повышенной твердостью и теплостойкостью, а также увеличенным сроком службы в различных климатич. условиях. Строение изофталевой к-ты исключает возможность образования ангидрида и внутримолекулярных циклов при полиэтерификации (полиэфиры на основе изофталевой к-ты более устойчивы к термодеструкции, чем полиэфиры на основе фталевой к-ты). Поэтому, несмотря на наличие одинакового числа групп —COOH, изофталевая к-та отличается от фталевой большей функциональностью, а следовательно, А. с. на основе изофталевой к-ты синтезируют с повышенным содержанием масла. На практике А. с. на основе глицерина и изофталевой к-ты получают с той же жирностью (60—65%), что и пентафталевые.

В небольших количествах применяют терефталевую к-ту в виде диметиловых эфиров. Замена фталевого ангидрида дифеновой к-той



, получаемой окислением фенантрена, обеспечивает повышенную твердость пленок А. с., синтезированных с повышенным содержанием одноосновных жирных к-т, по сравнению с твердостью пленок А. с. на основе фталевой к-ты. Для интенсификации синтеза А. с. 10—15 мол. % фталевого ангидрида заменяют малеиновым. Благодаря наличию двойной связи малеиновый ангидрид не только этерифицируется, но и присоединяется по двойным связям жирных к-т, что обусловливает также улучшение цвета смолы. А. с. на основе хлорэндикового ангидрида образуют пленки, обладающие пониженной горючестью. См. также *Кислоты карбоновые и их производные*

Масла растительные. Степень непредельности и расположение двойных связей в жирных к-тах, входящих в состав растительных масел, влияют на скорость высыхания А. с. и способность пленок сохранять блеск. В ряду тунговое (ойтисиковое)→льняное→дегидратированное касторовое→соевое→подсолнечное→касторовое сырое→кокосовое снижается скорость высыхания А. с., ухудшается и менее длительно сохраняется блеск пленок. Светостойкость пленок А. с. на основе указанных масел в данном ряду возрастает. Поэтому в зависимости от требуемых свойств А. с. синтезируют на основе различных масел. Напр., если высыхающие А. с. предназначены для изготовления материалов для подготовительных слоев (грунты, шпатлевки), не подвергающихся действию УФ-света, то применяют льняное или тунговое масло, а при изготовлении эмалей для атмосферостойких покрытий — дегидратированное касторовое, соевое или подсолнечное. См. также *Масла растительные.*

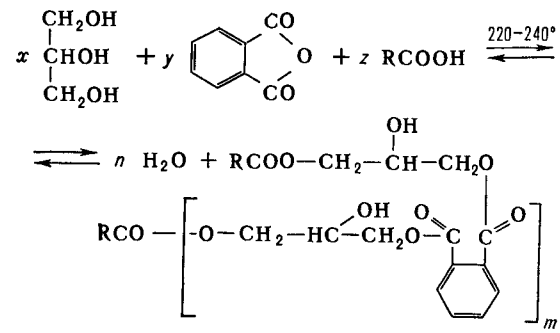
Заменители масел. Вместо растительных масел для синтеза отдельных типов А. с. применяют жирные к-ты таллового масла — отхода целлюлозно-бум. пром-сти, или синтетич. насыщенные одноосновные жирные к-ты. Жирные к-ты таллового масла получают ректификацией последнего; они содержат в основном олеиновую и линолевую к-ты, соотношение между к-рыми зависит от природы древесины и района ее произрастания. Отечественные жирные к-ты таллового масла, производимые в северных районах, содержат до 70% линолевой к-ты. Поэтому для синтеза высыхающих А. с. жирные к-ты таллового масла — высококачественное и одновременно дешевое сырье.

Синтетич. насыщенные одноосновные жирные к-ты с линейной цепью (фракции C_{10}— C_{13} и C_{10}— C_{16}), получаемые окислением парафина, применяют вместо кокосового и сырого касторового масел для синтеза невысыхающих А. с., к-рые в сочетании с меламиноформальдегидными смолами образуют пленки, обладающие высокой светостойкостью в атмосферных условиях и устойчивостью при горячей сушке. Однако адгезия таких А. с. несколько пониженная, в связи с чем их применяют в смеси со смолами на основе касторового масла.

Синтетич. насыщенные одноосновные жирные к-ты с разветвленной цепью у α-углеродного атома получают оксосинтезом из олефинов, окиси углерода и воды, а также др. методами и применяют для синтеза невысыхающих А. с., отличающихся от смол на основе синтетич. насыщенных одноосновных жирных к-т с линейной цепью высокой адгезией. Следовательно, такие А. с. можно применять без добавок маслосодержащих смол. Недостаток жирных к-т с α-разветвленной цепью — трудность этерификации в принятых для синтеза А. с. условиях. Поэтому их вводят в реакцию в виде глицидиловых эфиров.

Получение алкидных смол

Химизм процесса. Основная реакция при синтезе А. с.— полиэтерификация, напр. в случае синтеза глифталевой смолы:



где R — алкил; $m>2$. При синтезе жирных и очень жирных А. с. протекает также полимеризация по двойным связям одноосновных жирных к-т. Степень полимеризации зависит от числа и расположения двойных связей и достигает наибольшего значения при применении к-т с тремя сопряженными двойными связями (входят в состав тунгового и ойтисикового масел). При синтезе А. с. в условиях сравнительно высоких темп-р (260—280 °С) происходят побочные реакции: деструкция полиолов и образование простых эфиров полиолов.

Пленкообразующие свойства А. с. зависят гл. обр. от степени полиэтерификации, к-рая, в свою очередь, определяется избытком одного из многофункциональных реагентов. Избыток многоосновной к-ты нежелателен, т. к. наличие свободных групп —COOH исключает возможность применения А. с. в сочетании с пигментами основного характера, напр. с окисью цинка. В этом случае

образуются цинковые мыла, не растворимые в органич. растворителях, применяемых для растворения А. с. В результате этого значительно возрастают вязкости грунтов и эмалей (вплоть до желатинизации). Кроме того, пленки А. с. с цинковыми мылами становятся матовыми. На практике всегда применяют избыток многоатомного спирта, к-рый характеризуют избытком групп —ОН в рецептуре А. с. и вычисляют по ф-ле:

$$C = [(E_с/E_к) - 1] \cdot 100$$

где C — избыток групп —ОН (в %); $E_к$— сумма эквивалентных масс к-т (многоосновных и одноосновных) в рецептуре А. с.; $E_с$— сумма эквивалентных масс многоатомных спиртов в рецептуре А. с.

Пример расчета для А. с., синтезируемой по рецептуре (концентрация в % по массе) подсолнечное масло (64,0), фталевый ангидрид (23,8), пентаэритрит (12,2), эквивалентные массы фталевого ангидрида и пентаэритрита соответственно равны 148/2=74 и 136/4=36. В соответствии с рецептурой.

$$E_к = 23{,}8:74 = 0{,}3216$$

$$E_с = 12{,}2:34 = 0{,}3588$$

$$C = \left[\left(\frac{0{,}3588}{0{,}3216}\right) - 1\right] \cdot 100 = 11{,}5\%$$

При наличии большого избытка гидрофильных групп —ОН в А. с. водостойкость пленок ухудшается. Поэтому при синтезе высыхающих А. с., применяемых в качестве самостоятельных пленкообразующих, избыток групп —ОН в рецептуре не должен превышать 20%. В А. с., предназначенных для модификации полиорганоалкоксисилоксанами или для сочетания с амино-формальдегидными смолами, избыток групп —ОН специально увеличивают до 30—40%. Максимальная степень полиэтерификации характеризуется максимальной мол. массой при условии наиболее полного использования реакционноспособных групп (—СООН) в молекулах исходных компонентов. Макс. степень полиэтерификации (P) можно рассчитать для любой рецептуры А. с. по ур-нию Карозерса, исходя из средней функциональности (Φ), равной числу функциональных групп, приходящихся на 1 *моль* реакционной смеси в момент желатинизации А. с.: $P = 2/\Phi$.

Пример расчета P для А. с., синтезируемой по рецептуре (в *моль*) фталевый ангидрид (2), глицерин (2), жирные к-ты (1). В соответствии с рецептурой:

$$\Phi = \frac{2\ 2 + 2\ 3 + 1\ 1}{5} = 2{,}2$$

Тогда $P = 2/2{,}2 = 0{,}909$, или 90,9%. Т. обр., максимальная мол. масса, т. е. желатинизация, будет достигнута тогда, когда прореагирует только 90,9% функциональных групп.

Степень полиэтерификации возрастает при уменьшении Φ, т. е. с увеличением содержания монофункционального компонента — жирных к-т. Так, при увеличении содержания последних до 1,5 *моль*:

$$\Phi = \frac{2\ 2 + 2\ 3 + 1{,}5\ 1}{5{,}5} = 2{,}09; \quad P = 2/2{,}09 = 0{,}957 = 95{,}7\%$$

Следовательно, изменением содержания одноосновных жирных к-т (агент обрыва цепи) можно регулировать степень полиэтерификации. Т. обр., при синтезе А. с. из фталевого ангидрида с увеличением функциональности полиола следует увеличить жирность А. с. На практике, если глифталевые смолы на основе трехфункционального глицерина можно синтезировать с жирностью до 50%, то жирность пентафталевых смол на основе четырехфункционального пентаэритрита увеличивают минимум до 60%. Степень полиэтерификации при производстве А. с. контролируют по двум показателям: 1) *кислотному числу*, характеризующему число непрореагировавших групп —СООН (кислотное число выражают в *мг* КОН на 1 *г* смолы) и 2) вязкости р-ра А. с., характеризующей в определенной мере их мол. массу.

Технология. В зависимости от применяемых исходных веществ А. с. синтезируют жирнокислотным методом (на основе жирных к-т, выделенных из растительных масел) или алкоголизным и ацидолизным методами (на основе нерасщепленных растительных масел). При получении А. с. жирнокислотным методом процесс проводят в одну стадию при 220—240 °С и одновременной загрузке всех компонентов. Преимущества этого метода — одностадийность, отсутствие потерь полиолов, возможность применения любых полиолов и даже полного исключения глицерина, проведение синтеза при сравнительно низких темп-рах, в результате чего получаются светлые А. с., и, что особенно важно, получение близких по составу отдельных партий смол при промышленном выпуске. При алкоголизном, или моноглицеридном, методе процесс проводят в две стадии. Вначале масла подвергают алкоголизу в присутствии 0,05-0,1% (от массы масла) щелочных катализаторов (KOH, NaOH, Na_2CO_3) при 240—245° С в случае использования глицерина или при 255—260°С в случае пентаэритрита. Затем полученную смесь неполных эфиров жирных к-т и полиолов этерифицируют фталевым ангидридом при 240—260 °С. Ацидолизный метод — также двухстадийный процесс с предварительной переэтерификацией масел изофталевой к-той при 260—270 °С и с последующей этерификацией полученных смешанных кислых полиэфиров изофталевой и жирных к-т полиолами при 240—260 °С. Ацидолизным методом А. с. из фталевой к-ты не получают, т. к. она легко отщепляет воду и переходит в ангидрид.

Наибольшее распространение получил метод алкоголиза. По сравнению с жирнокислотным он имеет следующие преимущества: отсутствие потерь масла при выделении жирных к-т, возможность применения для транспортировки и хранения нерасщепленных масел трубопроводов и емкостей из малолегированных сталей. Емкости же для хранения жирных к-т изготовляют из алюминия или кислотостойкой нержавеющей стали. Кроме того, эти к-ты необходимо хранить под азотом или CO_2, т. к. они значительно быстрее окисляются, чем масла. Недостатки метода алкоголиза: двухстадийность, необходимость проведения процесса при высоких темп-рах, при к-рых А. с. темнеют; большой расход полиолов вследствие их потерь при переэтерификации. Потери глицерина возрастают пропорционально содержанию в нем воды, а пентаэритрита — пропорционально содержанию формиата кальция. Поэтому глицерин должен содержать не более 2% воды, а пентаэритрит — не более 0,03% золы.

Выделяющуюся при полиэтерификации воду в производстве А. с. удаляют двумя способами: 1) способом сплавления, или блочным способом, т. е. барботированием азота или двуокиси углерода через реакционную смесь со скоростью 0,04—3,0 $м^3/мин$ на 1 $м^3$ смолы; 2) азеотропным, т. е. отгонкой воды в виде азеотропной смеси с растворителем (обычно ксилолом). Этот метод заключается в том, что на стадии полиэтерификации (переэтерификацию методами алкоголиза или ацидолиза проводят без растворителя) добавляют ксилол, к-рый в виде азеотропа с водой испаряется из реактора, проходит через холодильник, конденсируется и поступает в разделительный сосуд. Отстоявшийся от воды ксилол возвращается в реактор, и цикл повторяется. На практике применяют 3% ксилола от массы реакционной смеси. Это количество определяет темп-ру кипения азеотропной смеси, а следовательно, и темп-ру синтеза до 250—260 °С. При увеличении количества вводимого ксилола, напр. до 7%, темп-ра кипения азеотропной смеси снижается до 204—210 °С, что дает возможность осуществить достаточно полную полиэтерификацию. Содержание воды в возвратном ксилоле должно быть минимальным, а растворимость в нем фталевого ангидрида максимальной, что достигается поддержанием оптималь-

ной темп-ры охлаждающей воды в конденсаторе (30—40 °С). В этих условиях в 100 *мл* ксилола растворяются 2,6 *г* фталевого ангидрида и только 0,06 *г* воды. Азеотропный способ по сравнению с блочным имеет следующие преимущества: значительно меньшее количество сточных вод, более светлый цвет А. с. (при синтезе из очищенных масел и полиолов), большой выход А. с. благодаря сокращению потерь фталевого ангидрида, легкая чистка реактора. Недостатки этого способа: более дорогое аппаратурное оформление, значительно бóльшая длительность процесса при синтезе жирных А. с. и более сложный контроль, прежде всего баланса ксилола и скорости его циркуляции (количество возвратного ксилола в начале и конце процесса должно быть 0,5—1,0 и 2,5—3,0 *кг/мин* на 1 $м^3$ А. с. соответственно). Кроме того, необходимо следить за чистотой трубок конденсатора и герметичностью реактора. По количеству выделившейся реакционной воды рассчитывают теоретич. выход А. с. Поскольку при синтезе А. с. применяют избыток полиола, то реакционную воду рассчитывают по рецептурным количествам фталевого ангидрида и жирных к-т. Так, при взаимодействии с полиолом 1% фталевого ангидрида выделяется 0,12% воды, а при реакции 1% жирных к-т —0,064%. При синтезе А. с. на основе нерасщепленных масел учитывают воду, выделяемую только при реакции фталевого ангидрида с полиолом.

Модификация алкидных смол

Химич. модификацию осуществляют в процессе синтеза А. с. двумя различными способами.

1. Заменяют часть основных исходных компонентов в рецептуре А. с. (наиболее часто жирные к-ты — до 30 мол. %) одноосновными ароматич. к-тами (канифолью, бензойной к-той и ее производными), а также молочной к-той. При замене части фталевого ангидрида диизоцианатами получают модифицированные А. с., наз. уралкидами.

2. Используют реакционноспособные группы в готовых А. с. (—ОН или —СООН) для сополиконденсации с соединениями, содержащими соответственно алкоксильные группы, напр. с полиорганоалкоксисилоксанами, или эпоксидные группы, напр. с эпоксидными смолами. Используют также двойные связи жирных к-т для сополимеризации с различными виниловыми мономерами, напр. со стиролом, акрилатами или метакрилатами. Обычно вводят 10—40% модификатора от массы А. с. Влияние отдельных модификаторов на свойства А. с. показано в табл. 1.

Помимо химич. модификации А. с. в процессе синтеза, свойства пленок А. с. изменяют смешением р-ров А. с. с др. пленкообразователями на холоду. В зависимости от химич. состава и строения последних изменение свойств пленок м. б. обусловлено двумя причинами. Непосредственно в пленке после окраски могут протекать химич. реакции. Напр., при применении смесей А. с. с частично бутанолизированными амино-формальдегидными смолами при 110—120 °С или на воздухе в присутствии кислотных катализаторов (HCl, HNO_3, H_2SO_4) группы —ОН смолы взаимодействуют с метилольными и бутоксильными группами аминосмол с образованием необратимой пленки трехмерного полимера. Возможно также аддитивное изменение свойств с сохранением обратимости пленки, напр. при применении смесей А. с. с нитроцеллюлозой или лаковыми хлорсодержащими полимерами. Влияние отдельных пленкообразователей на свойства А. с. показано в табл. 2.

Водоразбавляемые алкидные смолы

А. с., разбавляемые водой,— низкомолекулярные форконденсаты, содержащие большое число свободных групп —СООН и —ОН. Первые группы образуют с нейтрализующими агентами — летучими основаниями (аминами, аммиаком) — водорастворимые соли, что обеспечивает растворимость этих смол в воде; вторые обеспечивают достаточную гидрофильность смолы для стабилизации ее водных р-ров. Водоразбавляемость А. с. зависит от равномерности распределения групп —СООН и—ОН в макромолекуле, от жирности А. с. и степени непредельности жирных к-т, а также от состава применяемых растворителей и нейтрализующих агентов. Наиболее высокая водоразбавляемость присуща тощим А. с., полученным из тримеллитового ангидрида, неопентилгликоля и жирных к-т дегидратированного касторового масла. Лучший растворитель — бутилцеллозольв. В водоразбавляемых А. с. содержится высокий избыток групп —ОН(40—60%); реакцию получения этих смол прекращают при высоком кислотном числе (50—100 *мг* КОН на 1 *г*). Обычные А. с., растворимые в органич. растворителях, производят с кислотными числами не более 20 *мг* КОН на 1 *г*.

Необратимая пленка из водоразбавляемых А. с. образуется в результате протекания следующих реакций непосредственно в покрытии: 1) разложение водорастворимых солей (аммиачных или аминных); 2) дополнительная полиэтерификация с наиболее полным использованием групп —СООН и —ОН; 3) окисление

Таблица 1. Сравнительная оценка алкидных смол, подвергнутых химической модификации, и немодифицированных алкидных смол

Модификатор	Способ введения модификатора	Преимущества	Недостатки
Канифоль	Вместо части масла при синтезе А. с.	Ускоряется высыхание, повышается твердость, снижается стоимость	Ухудшается атмосферостойкость
Бензойная к-та и ее производные	То же	Улучшаются противокоррозионные свойства и адгезия, снижается стоимость	Повышается расход полиолов, ухудшается растворимость в уайт-спирите
Низкомолекулярные эпоксидные смолы	Использование групп —СООН готовой А. с	Ускоряется высыхание, повышается химич. стойкость	Ухудшается светостойкость; меление
Полиорганоалкоксисилоксаны	Использование групп —ОН готовой А. с. или продукта алкоголиза	Улучшаются водо- и атмосферостойкость	Повышается стоимость
Диизоцианаты ароматические	То же	Ускоряется высыхание, повышаются водостойкость и прочность к истиранию	Ухудшается светостойкость; токсичность в производстве А с.
Стабилизованные алкоголяты Al	Использование групп —ОН готовой А. с	Улучшаются водо- и атмосферостойкость	Ухудшается стабильность, меньший блеск
Стирол	Использование двойных связей	Ускоряется высыхание, более светлый цвет, снижается стоимость	Ухудшаются адгезия и атмосферостойкость
Эфиры метакриловой к-ты	То же	Ускоряется высыхание, более светлый цвет, повышаются свето- и атмосферостойкость	Ухудшается растворимость в уайт-спирите

Таблица 2. Сравнительная оценка алкидных смол, модифицированных различными пленкообразователями, и немодифицированных алкидных смол

Пленкообразователь	Преимущества	Недостатки
Нитроцеллюлоза	Ускоряется высыхание, повышается твердость, улучшается блеск	Уменьшается сухой остаток при рабочей вязкости, ухудшаются эластичность и атмосферостойкость
Меламино-формальдегидные смолы (частично бутанолизированные)	Улучшаются цвет, блеск и светостойкость, повышаются твердость, тепло-, водо- и атмосферостойкость	Уменьшаются эластичность и адгезия, повышается стоимость
Феноло-формальдегидные смолы	Повышаются твердость и устойчивость к действию воды и щелочей	Снижается светостойкость, повышается стоимость
Хлоркаучук	Ускоряется высыхание, повышаются твердость, химич. стойкость и прочность к истиранию	Снижается устойчивость к действию растворителей
Перхлорвиниловые смолы	Ускоряется высыхание, повышаются твердость и атмосферостойкость	Уменьшается сухой остаток при рабочей вязкости

и полимеризация по двойным связям жирных к-т. Указанные реакции, особенно первые две, протекают при повышенных темп-рах. Поэтому материалы на основе водоразбавляемых А. с. применяют только в условиях горячей сушки (выше 150 °С).

Основные преимущества водоразбавляемых А. с.— замена органич. растворителей водой, в результате чего устраняется возможность возникновения пожара и снижается токсичность. Поэтому, несмотря на сравнительно более высокую стоимость, водоразбавляемые А. с. находят все большее применение и гл. обр. при нанесении методами окунания и струйного облива.

С 1965 получил распространение принципиально новый метод окраски с помощью электрофореза, к-рый удалось осуществить только при применении водоразбавляемых поликонденсационных смол. Экономичность метода и высокое качество покрытий (равнотолщинность и отсутствие пористости) обусловливают широкое развитие производства водоразбавляемых А. с. и реализацию одной из основных тенденций современной лакокрасочной пром-сти — снижение непроизводительного расхода органич. растворителей при окраске.

Несмотря на систематич. расширение ассортимента синтетич. лаковых смол, производство А. с. сохраняет

Таблица 3. Отечественные немодифицированные алкидные смолы на основе фталевой к-ты

Полиол	Масло	Жирность	Области применения
		Высыхающие смолы	
Глицерин	Дегидратированное касторовое масло (ДКМ)	Тощие	В сочетании с аминными смолами в эмалях горячей и низкотемпературной сушки, в том числе для окраски автомобилей
»	»	Средние	В сочетании с карбамидными смолами в лаках воздушной сушки по дереву, отверждающихся в присутствии кислых катализаторов (для лыж, решетчатой мебели)
»	»	Жирные	В сочетании с хлорсодержащими полимерами в эмалях воздушной сушки для атмосферостойких покрытий
»	Льняное	Средние	Б сочетании с нитроцеллюлозой в мебельных лаках воздушной сушки; с полиэфиракрилатами в эмалях для окраски швейных машин (сушка при 80 °С)
»	Смесь льняного с тунговым или ДКМ	»	Б грунтах и шпатлевках горячей сушки; в сочетании с фенольными смолами в электроизоляционных лаках
»	Льняное, подсолнечное, жирные к-ты таллового масла	Жирные	В эмалях широкого потребления, наносимых кистью
Триметилолпропан (этриол)	ДКМ	Сверхтощие	В сочетании с амино-формальдегидными смолами в эмалях горячей и низкотемпературной сушки, в том числе для окраски автомобилей
То же	Льняное	Тощие	В сочетании с нитроцеллюлозой в лаках и эмалях воздушной сушки
Пентаэритрит	Льняное, соевое, подсолнечное, жирные к-ты таллового масла	Жирные	В лаках и эмалях воздушной и низкотемпературной сушки для атмосферостойких покрытий
»	Соевое, подсолнечное	Жирные (на хлорэндиковом ангидриде)	В эмалях воздушной сушки пониженной горючести для окраски судов
		Невысыхающие смолы	
Глицерин	Касторовое	Тощие	В сочетании с амино-формальдегидными смолами в лаках и эмалях горячей сушки для окраски приборов, холодильников, велосипедов; в сочетании с нитроцеллюлозой в эмалях воздушной сушки, в том числе для окраски автомобилей
Этриол	»	»	То же
Глицерин	Синтетич. жирные к-ты	»	В сочетании с амино-формальдегидными смолами в эмалях горячей сушки
Этриол	То же	Сверхтощие	То же
		Водоразбавляемые смолы	
Пентаэритрит	Льняное	Средние	В сочетании с карбамидными смолами в водоразбавляемых грунтах горячей сушки (170 °С), наносимых методами окунания и струйного облива
»	Льняное, содержащее малеиновый ангидрид	Очень жирные	В сочетании с фенольными смолами в эмалях горячей сушки (180 °С), наносимых методами окунания и электрофореза

Таблица 4. Отечественные модифицированные высыхающие алкидные смолы на основе фталевой кислоты

Модификатор	Полиол	Масло	Жирность	Области применения
Канифоль	Глицерин	Льняное, подсолнечное	Сверхтощие	В сочетании с карбамидными смолами в эмалях горячей сушки для окраски деталей автомобилей
»	»	»	Средние	В эмалях широкого потребления
»	Пентаэритрит	»	»	В эмалях низкотемпературной сушки для окраски тракторов и сельскохозяйственных машин
»	»	Жирные к-ты таллового масла	»	В лаках воздушной сушки по дереву
Бензойная к-та	Глицерин	Льняное	Тощие	В грунтах горячей сушки с повышенной коррозионной стойкостью
Эпоксидная смола	»	Смесь льняного с тунговым	»	В сочетании с фенольными и эпоксидными смолами в кислотостойких лаках для тары, используемой для консервирования
Стирол	»	»	»	В быстровысыхающих эмалях для окраски деталей шасси автомобилей
Метил- и бутилметакрилаты	»	»	»	В эмалях воздушной и низкотемпературной сушки для окраски изделий, эксплуатируемых в условиях тропического климата

высокий уд. вес как в отечественной, так и в зарубежной лакокрасочной пром-сти и составляет ок. 60% от всех видов поликонденсационных смол. Основной ассортимент отечественных А. с. приведен в табл. 3 и 4.

А. с. впервые синтезированы в 1929; водоразбавляемые А. с.— в 1957.

Лит.: Лубман А. М., Хим. наука и пром-сть, 4, № 3, 313 (1959), Encyclopedia of polymer science and technology, v. 1, N. Y.—[a.o.], 1964, p. 663; Беляева К. П., Журн. ВХО, 12, № 4, 370 (1967), Паттон Т. К., Технология алкидных смол, пер. с англ., М., 1970, Соломон Д. Г., Химия органических пленкообразователей, пер. с английского, М., 1971

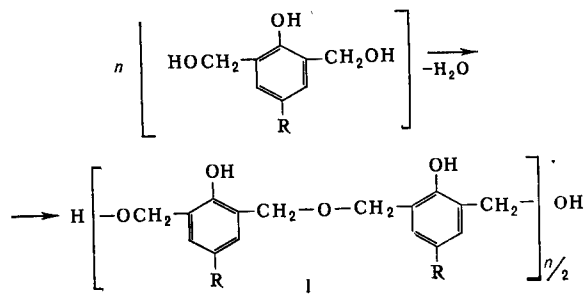
К. П. Беляева.

АЛКИЛ(АРИЛ) ФЕНОЛО - ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ [alkyl(aryl)phenol-formaldehyde resins, Alkyl-(Aryl)phenol-Formaldehyd-Harze, résines alkyl(aryl)-phénol-formaldéhyde] — продукты поликонденсации алкил- или арилфенолов (иногда их смесей) с формальдегидом. А.-ф. с.— прозрачные, обычно светло-желтые вещества, хорошо растворимые в кетонах, сложных эфирах, спиртах и т. д. Наличие алкильного или арильного заместителя в фенольном ядре обусловливает совместимость А.-ф. с. с маслами и алкидными смолами без добавок канифоли или др. натуральных смол, к-рые необходимо вводить в *феноло-формальдегидные смолы* на основе незамещенного фенола, когда их совмещают с указанными в-вами. А.-ф. с. называют «стопроцентными смолами», или альбертолями.

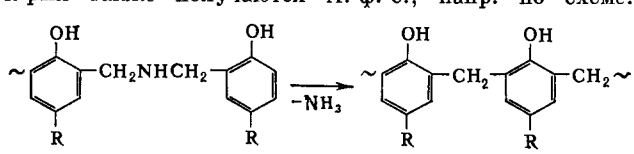
Ассортимент промышленных А.-ф. с. невелик и ограничен смолами на основе крезолов, *п-трет*-бутил-, *п*-амил-, *п*-октил- и *п*-(α, α′-диметилбензил)фенолов.

Алкилфенолы получают в технике реакцией фенолов со спиртами и олефинами в присутствии H_2SO_4, $AlCl_3$, H_3PO_4 и др. протонных и апротонных к-т, а также некрых ионообменных смол и др. *п*-(α,α′-Диметилбензил)-фенол — побочный продукт при получении фенола и ацетона из кумола.

Способы получения А.-ф. с. и обычных феноло-формальдегидных смол во многом сходны. Природа фенола, катализатора и соотношение реагирующих веществ оказывают существенное влияние на механизм и скорость реакции, а также на строение образующихся продуктов. При поликонденсации в кислых средах и избытке фенола получают новолачные А.-ф. с. Наибольшее практич. значение приобрели резольные А.-ф. с., получаемые в присутствии щелочного катализатора и избытка формальдегида. На первой стадии реакции фенола с формальдегидом образуются фенолоспирты; при этом *м*-замещенные фенолы более реакционноспособны, чем *о*- и *п*-замещенные. При использовании фенолов с длинными алкильными цепями в *о*- или *п*-положениях необходимо длительное нагревание при высокой темп-ре в растворителе, образующем гомогенную систему. На второй стадии происходит поликонденсация фенолоспиртов. Строение образующихся соединений довольно сложно и зависит от темп-ры реакции и природы катализатора. При низких темп-рах (~70° С) в нейтральных или щелочных средах образуются продукты (I) с большим количеством эфирных связей:



При нагревании продукта I до 160—180° С происходит дальнейшая поликонденсация не только за счет свободных метилольных групп, но и благодаря разложению простых эфирных связей (с выделением CH_2O). При наличии в смолах свободных *орто*- и *пара*-положений и (или) реакционноспособных групп выделяющийся CH_2O может участвовать в образовании дополнительных связей. При проведении реакции в присутствии аммиака образуются аминометиленфенолы, при разложении к-рых также получаются А.-ф. с., напр. по схеме:



При повышенных темп-рах (>160—180° С) А.-ф. с. претерпевают сложные превращения, к-рые еще недостаточно изучены; еще менее изучены процессы, протекающие при совмещении А.-ф. с. с синтетич. и природными полимерами.

А.-ф. с. модифицируют алкидными и кумароно-инденовыми смолами, хлоркаучуками, этилцеллюлозой, нефтяными смолами. Для этого смесь компонентов нагревают при 180—230°С до образования однородного расплава. Кроме того, применяют эпоксидированные эпихлоргидрином А.-ф. с.

А.-ф. с. используют весьма ограниченно. Гораздо шире применяют модифицированные А.-ф. с., особенно в лакокрасочной пром-сти; на их основе изготовляют лаки, грунты и эмали, к-рые могут высыхать на воздухе и образовывать покрытия, обладающие значительной прочностью, твердостью и эластичностью, стойкостью к химич. реагентам, растворителям и воде.

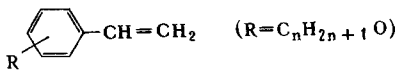
Лит.. Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 2 изд., М.— Л., 1966, Мещерякова З. М., Остроумова Л. Е., Хим. наука и пром-сть, 4, № 3, 346 (1959), Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, 2 изд., Л., 1955; Martin R. W., The chemistry of phenolic resins, N Y — L., 1956. *В. А. Сергеев.*

АЛКИЛСТИРОЛОВ ПОЛИМЕРЫ — см. *Стирола производных полимеры.*

АЛКОГОЛИЗ полимеров — см. *Обменные реакции.*

АЛКОКСИСТИРОЛОВ ПОЛИМЕРЫ (polyalkoxystyrenes, Polyalkoxystyrole, polyalkoxystyrolènes)

Алкоксистиролы (А.). Известно более 25 А. общей формулы:



Простейшие А.— метоксистиролы ($R=CH_3O$): монозамещенные (2-, 3-, 4-); дизамещенные (2,5-, 2,6-, 3,4-) и тризамещенный (2,3,4-). Синтезированы монозамещенные алкоксистиролы от $R=C_2H_5O$ до $R=C_9H_{19}O$ и алкоксиметилстиролы с $R=C_nH_{2n+1}OCH_2$ (до $n=6$).

А.— бесцветные жидкости с характерным запахом стирола, растворимые в органич. растворителях. Их физич. свойства приведены в таблице.

Полиалкоксистиролы (П.). Все А. легко полимеризуются по радикальному механизму с инициаторами и без них под действием УФ-облучения. 2,6-Диметоксистирол, 2,3,4-триметоксистирол и др. полимеризуются уже при получении, очистке и хранении. 4-Метоксистирол заполимеризован по катионному механизму: 1) с I_2 в р-ре (в $C_2H_4Cl_2$ при наложении сильного электрич. поля; в CH_2Cl_2 при —78° С под действием γ-излучения), 2) под действием $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при темп-рах от —20 до —78°С. На модифицированных катализаторах Фриделя—Крафтса при —78°С получены поли-4- и поли-2-метоксистиролы. Изучена сополимеризация 3- и 4-метоксистиролов со стиролом α-метил-, 4-метил- и 4-хлорстиролами, метилметакрилатом; менее подробно исследовалась сополимеризация с диенами.

Ионно-координационной полимеризацией получены стереорегулярные поли-2-метоксистиролы со значением характеристич. вязкости $[\eta]=0{,}09—0{,}16$ *дл/г* (при 30° С, в толуоле); синтезированный в тех же условиях поли-4-метоксистирол аморфен.

П., полученные радикальной полимеризацией,— бесцветные прозрачные термопластичные полимеры, растворимые в ароматич. и хлорированных углеводородах и не растворимые в петролейном эфире и низших спиртах. Такие П. аморфны, их физич. характеристики приведены в таблице.

Найдены константы K и α ур-ния Марка — Хувинка: $[\eta]=KM^{\alpha}$ (M — мол. масса) для р-ров поли-2- и поли-4-метоксистиролов, полученных по катионному механизму: для поли-2-метоксистирола $K=6{,}40\cdot10^{-5}$, $\alpha=0{,}71$ (в толуоле, 30° С) и $K=1{,}86\cdot10^{-4}$, $\alpha=0{,}59$ (в метилэтилкетоне, 30° С); для поли-4-метоксистирола соответственно $K=5{,}28\cdot10^{-5}$, $\alpha=0{,}73$ и $K=3{,}75\cdot10^{-5}$, $\alpha=0{,}73$. Молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) поли-4-метоксистиролов, полученных в различных условиях катионной полимеризации, близко к 2.

Для поли-4-метоксистирола исследована деструкция под действием γ-излучения; определены дипольные моменты мономерных звеньев ($\mu=1{,}21D$) и его сополимеров со стиролом.

Физические свойства алкоксистиролов и их полимеров

Мономер	Свойства мономера: Темп-ра кипения, °С/*мм рт. ст.* (1 *мм рт. ст.* = 133,322 *н/м²*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Свойства полимера: Темп-ра размягчения в капилляре, °С	Теплостойкость по Вика, °С	Темп-ра стеклования, °С	Характеристич вязкость (20°С), *дл/г* (растворитель)
2-Метоксистирол	62/3; 85/6	1,5580	1,0034	125—130	106	86	0,71 (бензол)
3-Метоксистирол	67/3/; 71/5	1,5540	0,9919	235—240	97	—	0,42 (бензол)
4-Метоксистирол	63/3/; 105/20	1,5585	0,9956	124—129	109	89	1,10 (бензол)
2,5-Диметоксистирол	113/5	1,5584	1,0622	—	98	—	0,70 (бензол)
2,6-Диметоксистирол	92/6/	—	1,0145 *	—	78—82 **	—	~3000 ***
3,4-Диметоксистирол	110—111/20	1,5720	1,0780	185—188	93	—	3,3 (бензол)
2,3,4-Триметоксистирол	105/1, 108/20	1,5465	1,0964 *	—	107	—	3,1 (бензол)
2-Этоксистирол	112—113/27	1,5468	0,9914	—	—	83	—
4-Этоксистирол	99—100/11	1,5475	0,9940	—	—	86	—
2-*н*-Пропоксистирол	105—107/13	1,5344	0,9803	—	—	73	—
4-*н*-Пропоксистирол	110—111/3	1,5422	0,9710	—	—	70	—
2-*н*-Бутоксистирол	120—122/3	1,5318	0,9551	—	—	46	—
4-*н*-Бутоксистирол	129—130/14; 156—157/45	1,5354	0,9533	—	—	47	—
2-*изо*-Амилоксистирол	126—129/14	1,5250	0,9506	—	—	57	—
4-*изо*-Амилоксистирол	161—163/45	1,5252	0,9800	—	—	57	—
2-*н*-Октилоксистирол	135—137/3	1,5089	0,9332	—	—	12	—
2-*н*-Нонилоксистирол	175—177/3	1,5104	0,9296	—	—	6	—
4-Метоксиметилстирол	78—79/5	1,5410	0,9726	200—209	—	—	0,35 (толуол)
4-Этоксиметилстирол	80—82/4	1,5295	0,9566	130—160	—	—	0,34 (толуол)
4-*н*-Пропоксиметилстирол	87—88/3	1,5240	0,9462	170—180	—	—	0,26 (толуол)
4-*н*-Бутоксиметилстирол	99—100/4	1,5195	0,9401	195—205	—	—	0,26 (толуол)
4-*изо*-Бутоксиметилстирол	111—113/8	1,5179	—	—	—	—	—
4-*н*-Амилоксиметилстирол	107—108/2	1,5135	0,9298	180—250	—	—	0,24 (толуол)
4-*н*-Гексилоксиметилстирол	124—126/3	1,5126	0,9300	Каучукообразный продукт	—	—	0,34 (толуол)

* d_{20}^{20}; ** Метод не указан, *** Степень полимеризации.

А. синтезируют 4 способами: 1) дегидратацией алкоксизамещенных фенилметилкарбинолов; 2) медленной перегонкой соответствующих коричных к-т с хинолином в присутствии безводной сернокислой меди; 3) хлорэтилированием анизола и др. с последующим отщеплением HCl; 4) взаимодействием β-бромэтилбензилхлорида со спиртовыми р-рами КОН.

Сополимеры метоксистиролов с диенами могут найти применение как исходные материалы для получения нерастворимых ионнообменных смол.

Лит.: Колесников Г. С., Погосян Г. М., Изв. АН СССР ОХН, № 2, 227 (1958), № 11, 20298 (1962), ЖОХ, 27, в. 11, 3009 (1957), Frank R. L., [a o.], J. Amer Chem. Soc., 68, 1365 (1946), Kotera Akira [a.o.], Bull. Chem. Soc Japan, 39, № 4, 750 (1966); Walling C., Wolfstirn K., J. Amer. Chem.Soc.,69, № 4, 852 (1947), Котон М. М., Хим. пром-сть, № 6, 1 (1961).

А. Ф. Докукина.

АЛЛЕНА ПОЛИМЕРЫ (polyallenes, Polyallene, polyallènes)

Аллен (А.) $CH_2{=}C{=}CH_2$ — газ, т. пл.— 136° С, т. кип. —34,5° С; d_4^{-34} 0,6629; n_D^{-34} 1,4169. А. легко изомеризуется в метилацетилен и полимеризуется с большей скоростью, чем диены с сопряженными связями. Получают А. дегалогенированием или дегидрогалогенированием соответствующих галогензамещенных, напр. по реакции $CH_2{=}CCl{-}CH_2Cl \xrightarrow{Zn} A$., а также пиролизом изобутилена, пропилена и т. п.

Полиаллены (П.). Структура П. определяется способом их получения и не во всех случаях установлена. П. существуют как в аморфном состоянии, так и в трех кристаллических модификациях, две из к-рых метастабильны. Кристаллич. П. малорастворимы в обычных органич. растворителях при 20° С, при повышении темп-ры растворимость увеличивается, однако при этом могут протекать различные реакции. П., полученный в присутствии комплекса карбонила никеля с фосфином, бесцветен, прозрачен и хрупок; прочность при растяжении 8 *Мн/м²* (80 *кгс/см²*), темп-ра плавления кристаллич. модификации ок. 120° С.

П. окисляются воздухом и изомеризуются к-тами с образованием цепей с сопряженными связями:

$$(-\overset{\overset{\displaystyle CH_2}{\|}}{C}-CH_2-)_n \longrightarrow (-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{=}CH-)_n$$

Термич. полимеризация А., впервые исследованная С. В. Лебедевым в 1918, приводит к получению циклических олигомеров.

При действии на А. $(NH_4)_2S_2O_8$ образуется каучукоподобный продукт высокой мол. массы. Фотокаталитич. и радиационной полимеризацией в газовой фазе были получены белый твердый продукт и бурая вязкая масса. На катализаторах Циглера — Натта, напр. $TiCl_4+Al(C_2H_5)_3$, под давлением 7,2 *Мн/м²* (72 *кгс/см²*) получаются высокомолекулярные П. нерегулярного строения. Полимеризация А. на π-комплексных металлоорганич. катализаторах дает твердые бесцветные продукты с т. пл. 60—61° С. Эти П. растворимы в бензоле, толуоле, сероуглероде, хлороформе и мало растворимы в спирте, ацетоне, *н*-гексане; они имеют линейное строение, отвечающее, по-видимому, 1,2-присоединению: $[-CH_2-C(=CH_2)-]_n$.

А. сополимеризуется с этиленом, пропиленом, стиролом и винилхлоридом.

Лит.: Лебедев С. В., ЖРФХО, 45, в. 6, 1249 (1913), Гапон Е. Н., ЖОХ, 1. в. 6, 770 (1931); Blomquist A. T., Verdol J. A., J. Am. Chem. Soc., 78, № 1, 109 (1956), Heisig G. B., там же, 53, № 9, 3245 (1931), Baker W. P., J. Polymer Sci., 1, № 2, 655 (1963), Otsuka S. [a.o.], J. Am. Chem. Soc., 87, № 13, 3017 (1965), Англ. пат. № 776326 (1957).

А. М. Сладков.

АЛЛИЛОВОГО СПИРТА ПОЛИМЕРЫ — см. *Аллиловых соединений полимеры.*

АЛЛИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИМЕРЫ (polymers of allylic compounds, Polymere von Allylverbindungen, polymères des composés allyliques)— продукты полимеризации органических соединений, содержащих в молекуле аллильную группу $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}$, а также продукты их сополимеризации с другими мономерами.

Мономеры

Свойства нек-рых аллиловых мономеров (А. м.) приведены в табл. 1.

Аллиловые соединения, особенно простейшие, обладают высокой токсичностью. Пары аллилового спирта, аллилгалогенидов, аллиламина, аллилформиата и др. сильно раздражают слизистую оболочку глаз и носа, вызывают конъюнктивит, к-рый может перейти в хроническую форму, действуют на центральную нервную систему и на почки, при попадании в кровь резко повышают проницаемость капилляров для жидкой части крови, вызывают раздражение кожи. Нетоксичны аллиловые эфиры многоатомных спиртов, напр. моноаллиловый эфир глицерина.

Полимеризацию А. м. проводят в присутствии радикальных инициаторов, катализаторов Фриделя — Крафтса, Циглера — Натта и под влиянием γ-облучения. При свободнорадикальной полимеризации обычно применяют перекись бензоила. Однако в случае нек-рых А. м., содержащих азот или фосфор, перекись бензоила не вызывает полимеризации, т.к.,по-видимому,

Таблица 1. Свойства аллиловых мономеров

Соединение	Темп-ра кипения, °С/*мм рт. ст.* (1 *мм·рт. ст.* = 133,322 *н/м²*)	d_4^{20}	n_D^{20}
Аллиловый спирт $CH_2{=}CHCH_2OH$	96,9/760	0,8520	1,4133
Аллилхлорид $CH_2{=}CHCH_2Cl$	44,96/760	0,9376	1,4122 *
Аллилбензол $CH_2{=}CHCH_2C_6H_5$	156—157/760	0,8939	1,5129
Аллиламин $CH_2{=}CHCH_2NH_2$	53,2/760	0,761	1,4194***
Аллилацетат $CH_2{=}CHCH_2OCOCH_3$	53—54/124 104/762	0,928	1,4045
Диаллилфталат $(CH_2{=}CHCH_2OCO)_2C_6H_4$	157—165/4	1,12	1,518 *
Диаллилмалеат $(CH_2{=}CHCH_2OCOCH{:})_2$	112/4	1,076	1,4664
Диаллиламин $(CH_2{=}CHCH_2)_2NH$	110,4/760	0,7874	—
Триаллилфосфит $(CH_2{=}CHCH_2O)_3P$	70/0,5	—	1,459
Триаллилфосфат $(CH_2{=}CHCH_2O)_3PO$	78/0,5	1,0815	1,449
Триаллилцианурат $(CH_2{=}CHCH_2O)_3C_3N_3$	140/0,5	1,1133**	1,5049 *
Триаллилизоцианурат $(CH_2{=}CHCH_2)_3C_3O_3N_3$	126/0,3	1,1720**	1,5115 *
Диэтиленгликоль-*бис*- (аллилкарбонат) $[CH_2{=}CHCH_2OC(O)OCH_2CH_2]_2O$	160/2	1,143	1,4503
Аллилглицидиловый эфир $CH_2{=}CHCH_2OCH_2CHCH_2O$	153,9/760	0,9698	1,4348
α-Аллилглицериновый эфир $CH_2{=}CHCH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$	84,5/1	1,0679	1,4627
Моноаллиловый эфир триметилолпропана $CH_2{=}CHCH_2OCH_2C(CH_2OH)_2C_2H_5$	265/760	1,020	1,4650
Моноаллиловый эфир триметилолэтана $CH_2{=}CHCH_2OCH_2C(CH_2OH)_2CH_3$	140/13	—	1,4628

* 25 °С. ** 30 °С *** 23 °С.

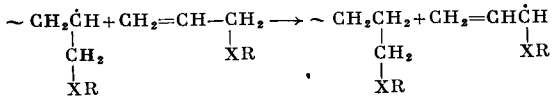
кислород присоединяется к атомам азота или фосфора, имеющим неподеленную пару электронов:

$$C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}OO\underset{\underset{O}{\|}}{C}C_6H_5 + R_3P: \longrightarrow R_3P{=}O + (C_6H_5CO)_2O$$

Катализаторы Фриделя — Крафтса, напр. эфират трехфтористого бора, вызывают полимеризацию эфирной аллильной группы в аллиловых замещенных фенола и не затрагивают аллильную группу, связанную с бензольным ядром через атом углерода.

Применение катализаторов Циглера — Натта позволяет получать аллиловые полимеры высокой мол. массы, напр. полиаллилбензол мол. массы 30 000—80 000. Кристаллич. полимеры получены из аллилксилолов и аллилметакрилата.

Для радикальной полимеризации А. м. характерны те же элементарные акты, что и для виниловых мономеров, однако передача цепи на мономер приводит не только к гибели растущего радикала, но и к прекращению цепной реакции, т. к. образовавшийся мономерный радикал стабилизируется за счет резонансных структур и не способен инициировать полимеризацию:



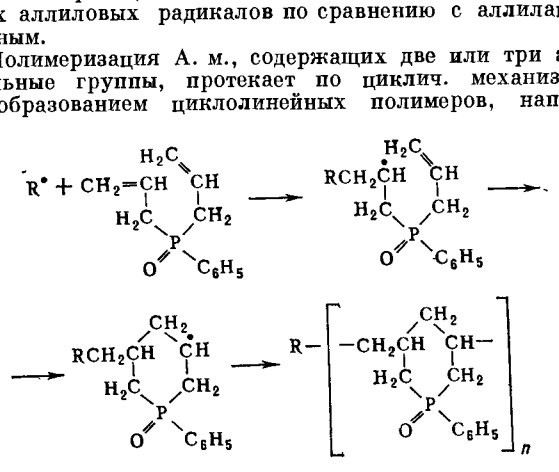
$$CH_2{=}CH\dot{C}HXR \rightleftarrows \dot{C}H_2CH{=}CHXR$$

Эта т. наз. деградационная передача цепи на мономер — главная причина низкой мол. массы аллиловых полимеров. Этим же объясняется ингибирующее действие аллилового спирта на полимеризацию др. мономеров.

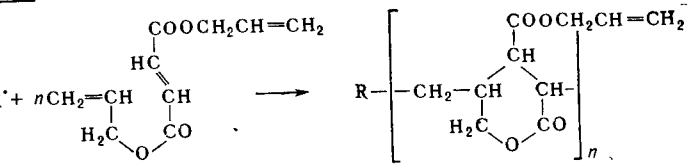
Отношение расхода мономера к количеству распавшейся перекиси бензоила величина постоянная. Это значит, что при полимеризации А. м. скорости роста и обрыва цепи близки.

Наряду с деградационной передачей существует эффективная передача, после к-рой сохраняется возможность продолжения цепной реакции. Для аллилацетата эффективная передача цепи составляет 24% от числа всех актов передачи, в то время как для аллилхлорида и аллилхлорацетата — 65—86%, что объясняется большей реакционной способностью галогенсодержащих аллиловых радикалов по сравнению с аллилацетатным.

Полимеризация А. м., содержащих две или три аллильные группы, протекает по циклич. механизму с образованием циклолинейных полимеров, напр.:



Под действием γ-излучения или катализаторов Циглера — Натта аналогично полимеризуются диаллилсиланы и диаллилгидридсиланы, а также соли N,N-диаллиламинов, диаллилбораты, диаллилфталат и др. По аналогичной схеме циклолинейные полимеры получаются также при взаимодействии между аллильной и винильной группами, если конформация молекулы мономера благоприятна для образования пяти- или шестичленного цикла, напр. в случае диаллилмалеината:



Полимеризацию мономеров такого типа можно рассматривать как сополимеризацию чередующихся аллиловых и малеиновых звеньев, в результате к-рой образуются циклосополимеры сравнительно высокой мол. массы (напр., полимоноаллилмалеинат — 15 000, полимоноаллилцитраконат — 48 000).

В результате полимеризации А. м. под действием γ-излучения получают полимеры высокой мол. массы. Для нек-рых А. м. это единственный способ получения их полимеров. Радиационная полимеризация А. м. подробно изучена на примере аллилового спирта.

В сополимеризации А. м. участвуют менее активно, чем большинство виниловых мономеров. В большинстве случаев константы сополимеризации А. м. равны нулю или существенно меньше констант сополимеризации виниловых мономеров. Вследствие этого А. м. входят в молекулы сополимера только в виде единичных звеньев, поэтому содержание А. м. в сополимере не может превышать 50 мол. %. Химич. строение А. м. не оказывает существенного влияния на их активность при сополимеризации.

Полимеры

Сополимеры А. м. находят широкое практич. применение. Сополимеры винилхлорида с 0,005—0,3% диаллиловых эфиров дикарбоновых к-т имеют более высокие мол. массы, чем поливинилхлорид; их механич. показатели на 4—10% выше. Сополимеры винилхлорида с небольшими количествами N,N′-диаллилпиперидина, N-метилдиаллиламина или аллил-β-(аллилокси)пропионата обладают высокими диэлектрич. показателями; их используют для изоляции электрич. кабелей. Сополимеры аллилпроизводных циануровой и изоциануровой к-т с различными мономерами обладают высокой термостойкостью. Волокна из сополимера акрилонитрила и аллилового спирта имеют модуль 4,5 *Гн/м²* (450 *кгс/мм²*), а после облучения ^{60}Co — 6 *Гн/м²* (600 *кгс/мм²*). Линзы с хорошими оптич. свойствами получают из сополимеров диэтиленгликоль-*бис*-(аллилкарбоната) с диаллилфталатом и дибутилмалеинатом. Сополимеры аллилглицидилового эфира с эфирами метакриловой к-ты применяют в качестве лаковых покрытий, обладающих высокой прочностью на удар (5 *Мн/м²*, или 50 *кгс/см²*), твердостью, хорошей водо- и химстойкостью.

Полиаллиловый спирт (П. с.) получен восстановлением поли-*н*-бутилакрилата литийалюминийгидридом в сухом тетрагидрофуране; мол. масса 15 900; $[\eta]=0{,}436$ *дл/г* (в диметилсульфоксиде). П. с. низкой мол. массы получают полимеризацией аллилового спирта в присутствии большого количества перекиси бензоила. П. с. средней степени полимеризации $\overline{P}$, равной 20, растворим в воде, метаноле и др. органич. растворителях. При $\overline{P}=200$ полимер ограниченно растворим в воде, но хорошо — в метаноле, а при $\overline{P}=400$ — лишь в смеси конц. соляной к-ты с метанолом или диоксаном.

Полимер со степенью полимеризации 370 получен облучением аллилового спирта γ-лучами ^{60}Co. Радиационной полимеризацией можно также получить поли-

мер с $\bar{P}=10^3-10^4$. П. с.— разветвленный полимер, имеющий низкую характеристич. вязкость [1—10 *мл/г* в смеси (1 : 1) CH_3OH и 2н. HCl]. Полимер термостоек, термопластичен, при нагревании прессуется в пленки и легко образует нити из расплава.

П. с. с $\bar{P}\approx 10^3$ получают также радикальной полимеризацией аллилового спирта в присутствии неорганич. комплексообразователей (солей металлов I—III групп, напр. $CaCl_2$, $ZnCl_2$, LiCl, неорганич. к-т, напр., H_3PO_4, HCl); молярное соотношение комплексообразователь : мономер = 0,1 — 1,0. Комплексообразователь способствует существенному увеличению скорости процесса и мол. массы П. с.

Полидиаллилфталат получают полимеризацией и сополимеризацией диаллиловых эфиров фталевой и изофталевой к-т. Процесс проводят в две стадии. Сначала в присутствии перекисных инициаторов получают линейный форполимер в виде белого порошка, растворимого в обычных органич. растворителях. Затем ненасыщенные форполимеры в присутствии перекисных катализаторов отверждаются с образованием высокосшитых, термо- и химстойких продуктов с высокими диэлектрич. свойствами. Свойства литьевого полидиаллилизофталата, к-рые приведены ниже, как правило, несколько лучше, чем у полимеров *орто*-изомера.

Плотность при 25 °С, *г/см³*	1,264
Показатель преломления n_D^{25}	1,569
Прочность, *Мн/м²(кгс/см²)*	
при растяжении	30(300)
при изгибе	52—58(520—580)
Модуль упругости при изгибе, *Гн/м² (кгс/см²)*	3,5(0,35 10^5)
Твердость по Роквеллу	М 119—М 121
Водопоглощение за 24 ч при 25 °С, %	0,1
Диэлектрич проницаемость	
при 60 *гц*	3,4
при 1 *Мгц*	3,2
Тангенс угла диэлектрич потерь	
при 60 *гц*	0,008
при 1 *Мгц*	0,009
Уд. объемное электрич. сопротивление при 25 °С, *Том·м (ом см)*	3900 (3,9 10^{17})
Уд. поверхностное электрич. сопротивление при 25 °С, *Том(ом)*	8400 (8,4·10^{15})
Электрич. прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	17,2
Дугостойкость, *сек*	123—128

Диаллилфталаты широко используются вместо стирола в смесях с ненасыщенными олигомерами для повышения термостойкости.

Политриаллилцианурат получают полимеризацией триаллилового эфира циануровой к-ты в присутствии радикальных инициаторов. Гомополимер— бесцветный стеклоподобный материал.

Триаллилцианурат используют и для сополимеризации, гл. обр. в сочетании с ненасыщенными олигоэфирами. Эти композиции применяют как связующие для стеклопластиков, обладающих хорошими диэлектрич. показателями при высоких темп-рах и устойчивостью свойств при эксплуатации.

Полиаллилхлорид. При полимеризации $CH_2{=}CHCH_2Cl$ в присутствии катализаторов Циглера—Натта [напр., $(C_2H_5)_3Al+TiCl_4$] получен светло-желтый полимер, содержащий двойные связи, образовавшиеся в процессе полимеризации вследствие отщепления HCl от полимерной молекулы. Полимеризация происходит, по-видимому, по катионному механизму. Под влиянием γ-облучения из аллилхлорида образуются низкомолекулярные продукты.

Фосфорсодержащие аллиловые полимеры представляют интерес как негорючие или самозатухающие материалы. Полимеризационная способность фосфорсодержащих А. м. определяется стерич. факторами и природой заместителей. В связи с этим различают мономеры: а) образующие твердые полимеры (диаллилфосфит, диаллилфенилфосфонат, диаллил-2-метил-1-пропенилфосфонат и диаллилфенилфосфат); б) образующие эластичные полимеры (диаллилциклогексилфосфонат, диаллилметилфосфонат, диаллил-1-бутилфосфонат и диаллил-β-стирилфосфонат); в) не полимеризующиеся или образующие жидкие полимеры(*o,o'*-диаллилфенилфосфонтиоат, аллилдиэтилфосфат, диэтил-N,N-диаллиламидофосфат, диаллил-N,N-диметилфосфорамидат). Очевидно наличие связи P — N и P — S ингибирует полимеризацию соответствующего мономера. Фосфорсодержащие аллиловые мономеры, в отличие от др. аллиловых мономеров, полимеризуются быстрее в присутствии кислорода воздуха, чем в атмосфере азота.

Фосфорсодержащие аллиловые полимеры используют как пластификаторы, сшивающие агенты, огнестойкие покрытия и т. п. Фосфорсодержащие А. м. добавляют как *антипирены* в связующие для стекловолокнистых армированных материалов.

Полимеры простых аллиловых эфиров получают полимеризацией соответствующих мономеров в присутствии кислорода; нафтенат или линолеат кобальта ускоряют реакцию. Под влиянием радикальных инициаторов простые аллиловые эфиры, как правило, не полимеризуются, однако вступают в сополимеризацию. Сополимер аллилглицидилового эфира с винилацетатом (мол. масса ~ 5000) применяют в качестве покрытий; сополимер триаллилглицеринового эфира и винилхлорида используют для изоляции подземных кабелей; высокомолекулярный сополимер акрилонитрила и моноаллилового эфира этиленгликоля образует пленки и хорошо окрашиваемые волокна. В качестве лаковых покрытий холодной сушки нашли применение сополимеры полиалкиленмалеинатов с аллиловыми эфирами глицерина, триметилолпропана, пентаэритрита, а также с олигоэфирами, получаемыми из дикарбоновых к-т и моноаллилового эфира глицерина. Сополимеры полиалкиленмалеинатов и полиаллилглицеринфталатов предложено использовать как высокопрочное связующее для армированных пластиков.

Полиаллиламины низкой мол. массы получают полимеризацией соответствующих мономеров до невысокой степени превращения в присутствии радикальных инициаторов. Полидиаллиламины хорошо растворимы в большинстве органич. растворителей и нерастворимы в петролейном эфире. Радикальная полимеризация диаллиламидов к-т протекает по меж- и внутримолекулярному механизму с образованием циклич. структур поли-(N-ацилпиперидинов).

Моно-, ди- и триаллиламины образуют твердые полимеры (выход ~ 100%) в присутствии тетрафторгидразина при 50—150 °С.

Сополимеры триаллиламина с акриловой к-той предложено использовать как загустители латексных красок; волокна из сополимера диаллиламина с акрилонитрилом лучше окрашиваются, чем полиакрилонитрильные волокна; сополимер диаллиламина со стиролом или бутадиеном — отвердитель для эпоксидных смол.

Лит.: Володина В. И., Тарасов А. И., Спасский С. С., Усп. химии, **39**, в.2, 276 (1970); Encyclopedia of polymer science and technology, v. 1, N. Y.— [a.o.], 1964; Raech H., Allylic resins and monomers, N. Y.— L., 1965; Laible R. C., Chem. Revs, 58, № 5, 807 (1958); Burnett L. S., в кн.: Modern plastics encyclopedia, issue for 1963, v. 40, № 1a, N. Y.— Chicago, 1962.

А. И. Тарасов.

АЛЛИЛХЛОРИДА ПОЛИМЕРЫ — см. *Аллиловых соединений полимеры.*

π-АЛЛИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ — см. *Катализаторы полимеризации, Диенов полимеризация.*

АЛФИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ (alfin catalysts, Alfin-Katalisatoren, alfin-catalyseurs) — трехкомпонентные катализаторы полимеризации, состоящие из алкил-, алкенил- или арилнатрия, алкоголята натрия (преимущественно вторичного спирта) и неорганич. компонента (обычно галоидной соли).

А. к. активны в полимеризации и сополимеризации нек-рых углеводородных мономеров винилового и дие-

нового рядов, отличающихся повышенной плотностью электронов у π-связи (стирол и нек-рые его производные, бутадиен, изопрен). Этилен под действием А. к. полимеризуется при 0 °С до полимера с мол. массой 20 000. А. к. применяют в виде суспензии в мономере или в его углеводородном р-ре. Их отличие от других натрийорганич. катализаторов или от обычных гомогенных катализаторов типа алкил(арил)металла состоит в значительно больших скоростях полимеризации, очень высокой избирательности в отношении мономеров (напр., бутадиен полимеризуется в 40—70 раз быстрее изопрена и в 4 раза быстрее стирола) и в большей стереоспецифичности при полимеризации.

В присутствии А. к. образуются полимеры бутадиена и изопрена с высоким (до 75%) содержанием звеньев *транс*-1,4, изотактич. полистирол, аморфный непосредственно после получения, но кристаллизующийся при термич. обработке в растворителях («отжиг»). Состав А. к. определяет содержание *транс*-1,4-звеньев и соотношение *транс*-1,4- и 1,2-звеньев в полибутадиене, а также содержание изотактич. последовательности звеньев в полистироле. Как правило, А. к., стереоспецифичные для полимеризации бутадиена, не пригодны для синтеза изотактич. полистирола и наоборот. Под действием А. к. образуются полимеры с мол. массой 10^6—10^7. Добавка к этим катализаторам частично гидрированных углеводородов (напр., 1,4-дигидробензола) позволяет регулировать значение мол. массы полимеров.

Простейший способ получений А. к. включает три последовательных процесса, проводимых в углеводородной среде (обычно в пентане) и атмосфере инертного газа:

а) Взаимодействие хлористого амила с Na при температурах от —10 до 25 °С:

$$2Na + C_5H_{11}Cl \longrightarrow NaCl\ C_5H_{11}Na$$

б) Полученную реакционную смесь обрабатывают изопропиловым спиртом в количестве, отвечающем $^1/_2$ образовавшегося амилнатрия:

$$C_3H_7OH + NaCl\ C_5H_{11}Na \longrightarrow C_3H_7ONa\ NaCl + C_5H_{12}$$

в) В реактор, где содержится непрореагировавший амилнатрий в смеси с сильно диспергированным изопропилатом натрия, вводят пропилен:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + C_5H_{11}Na\ NaCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Na\ NaCl + C_5H_{12}$$

Возможно применение калия вместо натрия в одном из компонентов катализатора (в алкоголяте или в неорганич. соли), но не в обоих одновременно.

При формировании А. к. существуют определенные ограничения. Активные А. к. образуются только при участии галоидной соли щелочного металла с межатомным расстоянием l (в *нм*) в пределах $0{,}275 \leqslant l \leqslant 0{,}372$ [1 *нм*=10 Å]. Соответственно возрастает и активность солей в ряду: KCl<NaBr<KBr<NaCl.

Соли Li и F или менее активны (LiI, CsF), или неактивны вообще. Карбонаты, цианиды и тиоцианиды Na и K вполне пригодны для приготовления А. к. Важно подчеркнуть, что А. к. эффективны лишь при участии всех трех компонентов.

Существенно состояние неорганич. компонента. Так, соли, полученные по реакции Вюрца, образуют очень активный катализатор, в то время как гранулированные соли металлов (хлористый натрий) малоактивны.

Структура А. к. и детальный механизм их действия точно не установлены. Наиболее вероятно, что А. к.— катализаторы координационно-ионного типа. Полимеризация под действием А. к. подчиняется в общем тем же основным закономерностям, что и полимеризация с участием *Циглера — Натта катализаторов* (первый порядок по мономеру; ухудшение стереоспецифичности в эфирных средах; увеличение количества А. к. в системе повышает скорость процесса, не снижая мол. массы образующегося полимера; более активные типы катализаторов приводят к бóльшим скоростям конверсии и дают полимеры с бóльшими мол. массами и т. д.).

А. к. были открыты А. Мортоном в 1947. Однако появление гораздо более эффективных катализаторов Циглера — Натта и литиевых катализаторов оттеснило А. к. на второй план. Найденные в последнее время пути регулирования молекулярной массы образующегося полимера с помощью добавок частично гидрированных ароматич. углеводородов вновь возродили интерес к А. к., к-рые применяют в пром-сти для получения *бутадиена сополимеров*.

Лит. Гейлорд Н., Марк Г., Линейные и стереорегулярные полимеры, пер. с англ., М., 1962, с 242, Кристаллические полиолефины, т. 1, Синтез, пер. с англ., под ред. Р. А. Раффа и К. В. Дака, М., 1970, с 74, 215; Hansley V. L., Greenberg H., Rubber Age, 94, № 1, 87 (1963), Morton A. A., в кн. Encyclopedia of polymer science and technology, v. 1, N. Y — [a.o.], 1964, p. 629.

К. С. Минскер.

АЛЬГИНАТНОЕ ВОЛОКНО, альгиновое волокно (alginate fibre, Alginatfaser, fibre d'alginate) — искусственное волокно, получаемое из альгината натрия. Последний выделяют из бурых морских водорослей. А. в. формуют из 8—9%-ного р-ра альгината натрия, в к-рый добавляют бактерицидные вещества, на прядильной машине, применяемой для производства *вискозных волокон* («мокрый» метод формования). Осадительной ванной служит 1 н. р-р $CaCl_2$. Полученное волокно состоит из альгината кальция. А. в. замасливают, сушат и наматывают на бобины. Из отходов, образующихся при формовании, выделяют альгинат натрия, к-рый возвращают в производство.

Прочность А. в. в сухом состоянии не ниже, чем у вискозного волокна. Прочность мокрого А. в. значительно меньше. А. в. негорюче и приятно на ощупь. Специфич. свойство этого волокна — растворимость в слабощелочных р-рах мыла, что препятствует его использованию для изготовления текстильных изделий, подвергающихся стирке. А. в. применяют для изготовления нетоксичной хирургич. марли и ваты, к-рые обладают кровеостанавливающим свойством, а в сочетании с другими волокнами — при производстве гипюра, ажурных шерстяных изделий, ткани типа «астраханская мерлушка» и т. д.

Промышленный выпуск А. в. был освоен в 1939—40 в Великобритании, к-рая является единственной страной, производящей А. в.

Лит. Монкрифф Р. У., Химические волокна, пер. с англ., М., 1964.

АЛЬДЕГИДОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (polymerization of aldehydes, Polymerisation von Aldehyden, polymérisation des aldéhydes). Альдегиды (А.) полимеризуются вследствие разрыва π-связи карбонильной группы, образуя линейные гетероцепные полимеры полиацетальной структуры (см. *Альдегидов полимеры*). Двойная связь в карбонильной группе сильно поляризована вследствие индуктивного эффекта, приводящего к смещению π-электронной пары в сторону атома кислорода. Поэтому А. легко полимеризуются под действием как анионных, так и катионных инициаторов. В то же время источники свободных радикалов в обычных условиях не инициируют полимеризацию А. Присоединение свободного радикала к карбонильной группе протекает значительно труднее, чем к C=C связи, из-за более высокой энергии активации первого процесса (табл. 1).

Таблица 1. Тепловые эффекты и энергии активации реакций присоединения свободных радикалов

Реакция	Тепловой эффект $-\Delta H$, *кдж/моль* (*ккал/моль*)	Энергия активации ΔE, *кдж/моль* (*ккал/моль*)
$\dot{H} + CH_2{=}CH_2$	159 (38)	8,4—16,7 (2—4)
$\dot{C}H_3 + CH_2{=}O$	54,4 (13)	29,3 (7)
$\dot{C}H_3 + CH_3CHO$	42,0 (10)	28,5 (6,8)

Реакции замещения у карбонильной группы идут легко — с большим тепловым эффектом и низкой энергией активации (2,1—16,7 *кдж/моль*, или 0,5—4,0 *ккал/моль*); поэтому конкуренция реакций присоединения свободного радикала к двойной связи А. и замещения приводит к доминированию последнего процесса. Инверсию этих реакций и, следовательно, полимеризацию А. по свободнорадикальному механизму можно наблюдать только при повышенных темп-рах и под высоким давлением.

Введение электронодонорных заместителей в молекулу А. в α-положении по отношению к карбонильной группе приводит к уменьшению реакционной способности, к-рая падает в ряду: H—CO—H, R—CO—H, R—CO—R. В этом же ряду понижается устойчивость образующихся полиацетальных цепей. Введение электроноакцепторных заместителей (фтор, хлор) приводит к образованию более устойчивых ацетальных связей в макромолекулах.

Термодинамика полимеризации. Нек-рые данные по термодинамике полимеризации А. приведены в табл. 2.

Таблица 2. Термодинамические константы полимеризации альдегидов и этилена при 25° С

Мономер	Условия полимеризации (фазовое состояние мономера и полимера)	$-\Delta H_p^0$, *кдж/моль* (*ккал/моль*)	$-\Delta S_p^0$, *кдж/(моль К)* [*ккал/(моль К)*]	$T_{пр}$, °С
C_2H_4	газ — газообразный полимер *	93,4 (22,3)	142 [34,0]	419
CH_2O	газ — кристаллич. полимер	69,9 (16,7)	178 [42,6]	119
CH_3CHO	жидкость — кристаллич. полимер	46,1 (11,0)	176 [42]	—10
То же	жидкость—аморфный полимер	28,5 (6,8)	115 [27,5]	—26
CF_3CHO	жидкость — твердый полимер	64,5 (15,4)	187 [44,6]	73
CCl_3CHO	жидкость — твердый полимер	68,7 (16,4)	172 [44,1]	98

* Гипотетич состояние вещества; понятие о таком состоянии используется при термодинамич. расчетах.

Предельная темп-ра полимеризации $T_{пр}$, т. е. темп-ра, при к-рой свободная энергия процесса равна нулю, зависит от концентрации мономера и вычисляется (в К) по ф-ле:

$$T_{пр} = \frac{\Delta H_p^0}{\Delta S_p^0 + R \ln [M]}$$

где ΔS_p^0 — изменение энтропии, *дж/(моль·К)*, при концентрации мономера 1 *моль/м³*, $[M]$ — концентрация мономера, *моль/м³* (или термодинамич. активность мономера, если реакция проводится в р-ре), R — газовая постоянная. Для А. характерны низкие значения $T_{пр}$, что предопределяет относительно малую устойчивость полимеров А. При термич. деструкции полимеров А. в основном выделяются соответствующие мономеры. Полиацетальдегид и полимеры высших А. быстро разлагаются уже при комнатной темп-ре. Полиформальдегид несколько более устойчив, но выше 100 °С разлагается с заметной скоростью.

Ионная полимеризация. Механизм этого процесса весьма специфичен и отличается от механизма ионной полимеризации виниловых соединений. Предполагается, что в случае полимеризации А. обычно не происходит гибели кинетич. цепи вследствие обрыва на примесях, реакций с противоионом или спонтанных реакций изомеризации полимерного активного центра. Степень конверсии мономера может не достигать 100%, но это обычно связано с термодинамикой процесса (достижение равновесия) или с диффузионными затруднениями. Т. обр., можно говорить о «непогибающих» в кинетич. смысле активных центрах, к-рые отличаются от т. наз. *«живущих» полимеров*, получаемых при анионной полимеризации виниловых соединений в апротонных растворителях. Отличие касается нелинейной зависимости мол. массы от степени конверсии мономера и других параметров процесса, связанных с размером полимерных цепей, что обусловлено передачей цепи на примеси. При анионной полимеризации А. передатчиками цепи являются низкомолекулярные вещества полярной структуры (вода, спирты, органич. к-ты и др.), а при катионной полимеризации, кроме того, простые и сложные эфиры, ацетали, лактоны и др. При катионном инициировании следует учитывать *передачу цепи* с разрывом на «готовые» полимерные молекулы вследствие легкого разрыва ацетальных связей в макромолекулах под действием электрофильных агентов. В этом случае не меняется число частиц в системе, т. е. среднечисловая мол. масса, однако происходит «перераспределение» длин макромолекул, что обусловливает наиболее вероятное *молекулярно-массовое распределение* $[M_w/M_n = 2]$.

Влияние растворителя на скорость ионной полимеризации А. обусловлено изменением диэлектрич. проницаемости среды и специфич. сольватацией активного центра. Характер этих изменений, по-видимому, аналогичен закономерностям, наблюдаемым при ионной полимеризации виниловых соединений. Поскольку А. по своим свойствам значительно отличаются друг от друга (особенно это касается двух первых членов гомологич. ряда), кинетика и механизм их полимеризации даже на одинаковых каталитич. системах существенно различаются.

Стереоспецифическая полимеризация. Если в качестве катализатора полимеризации А. использовать металлоорганич. соединения или алкоголяты щелочных металлов, получаются кристаллич. полиальдегиды изотактич. структуры. Подробнее всего изучено каталитич. действие триэтилалюминия, модифицированного спиртами, аминами, солями или др. соединениями (наибольший эффект дает модификация соединениями с третичной алкоксильной группой или аминогруппой). Синдиотактич. полиальдегиды до сих пор неизвестны.

Радиационная полимеризация. Полимеризация формальдегида и ацетальдегида, инициированная γ-излучением, протекает в жидкой и твердой фазах. Природа активного центра при полимеризации формальдегида зависит от типа растворителя: в массе и в р-рах толуола и метиленхлорида реакция протекает по катионному механизму, в р-ре диэтилового эфира — по анионному. Механизм полимеризации ацетальдегида не ясен; реакция ингибируется бензохиноном, что заставляет предполагать свободнорадикальный механизм. Формальдегид в твердом состоянии (ниже —118 °С) полимеризуется с более высокими скоростями, чем в жидкой фазе. Энергия активации процесса в твердой фазе равна 0, в жидкой — 9,63 *кдж/моль* (—2,3 *ккал/моль*). Пост-полимеризацию формальдегида наблюдали на образцах, облученных при —196 °С. Полагают, что механизм реакции при темп-рах выше —150 °С аналогичен механизму реакции в жидкой фазе. Для низкотемпературной полимеризации предложен механизм, отличающийся от обычного ионного: излучение переводит формальдегид в возбужденное состояние $H_2C^+—O^-$ благодаря чему инициируется полимеризация.

Полимеризация в твердой фазе. Твердофазная полимеризация А. существенно отличается от жидкофазной. Скорость процесса определяется дефектностью кристаллич. решетки и размерами кристаллов: чем крупнее кристаллы, тем выше скорость реакции. Добавки обусловливают появление дефектов решетки, что, в свою очередь, приводит к обрыву реакционных цепей и падению мол. массы образующегося полимера.

Вследствие ограниченной подвижности молекул добавок реакции роста цепи в твердой фазе доминируют над реакциями передачи; в тех случаях, когда дефектность кристаллов невелика, могут образовываться продукты с очень высокой мол. массой. Ацетальдегид может полимеризоваться при кристаллизации (—123,5 °С), причем процесс происходит на поверхности раздела твердой (кристаллич.) и жидкой фаз. Катализатором является надуксусная к-та, образующаяся при облучении мономера Уф-светом в присутствии кислорода. Интересно отметить, что полимеризация кристаллич. ацетальдегида, инициированная надуксусной к-той или ионизирующим облучением, приводит к образованию атактич. полимера. В то же время инициирование металлич. натрием или магнием приводит к образованию изотактич. структуры.

Сополимеризация. Ацетальдегид сополимеризуется с высшими А. под действием катионных катализаторов. Образуются каучукоподобные полимеры, причем активность высших А. всегда ниже, чем у ацетальдегида. Кристаллич. сополимер образуется в широком интервале состава мономерной смеси на стереоспецифич. катализаторах, напр. диэтилалюминийдифениламиде. Строение сополимеров формальдегида и ацетальдегида зависит от типа применяемого катализатора. Сополимеры линейной полиацетальной структуры получены на катионных катализаторах. Применение металлалкилов приводит к образованию эластомеров или сшитых продуктов. Сополимеризация галогенсодержащих А. с формальдегидом и ацетальдегидом происходит при низких темп-рах в присутствии ионных катализаторов. Указанные сомономеры обладают сопоставимой реакционной способностью, поэтому возможны широкие пределы изменения соотношений мономеров и составов продуктов. Сополимеризация формальдегида с виниловыми соединениями инициируется катионными катализаторами или γ-излучением в жидкой фазе. Образуются сравнительно низкомолекулярные продукты. Высшие А. дают только блоксополимеры с виниловыми соединениями. Реакция катализируется металлалкилами и комплексом металл-нафталин. В присутствии катализаторов катионного типа (BF_3 и его комплексы, $SnCl_4$, карбониевые соли на основе BF_3, $SnCl_4$, SbF_5 и др.) безводный формальдегид легко сополимеризуется с эпоксидными соединениями, циклич. ацеталями и эфирами, образуя статистич. сополимеры высокой мол. массы. Сопряжение карбональной группы с ароматич. соединениями (бензальдегид) приводит к резкому возрастанию активности мономера при катионной сополимеризации.

Альдольная поликонденсация. Особый случай образования полимеров из А.— реакция типа альдольной конденсации. Из формальдегида по реакции этого типа образуются продукты след. структуры:

$$\left[-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\right]_n$$

напр. оксиальдегиды, оксикетоны и сахара. Степень полимеризации этих продуктов весьма низкая. Реакция протекает при нагревании формальдегида в водных р-рах, содержащих щелочной катализатор. Альдольная конденсация ацетальдегида происходит в присутствии анионных катализаторов (триэтиламин) и приводит к образованию низкомолекулярных полимерных продуктов, имеющих структуру *поливинилового спирта*.

Лит.: Фурукава Дж., Саегуса Т., Полимеризация альдегидов и окисей, пер. с англ., М., 1965; Ениколопян Н. С., Вольфсон С. А., Химия и технология полиформальдегида, М., 1968.

Н. С. Ениколопян, С. А. Вольфсон.

АЛЬДЕГИДОВ ПОЛИМЕРЫ (polymers of aldehydes, Polymere von Aldehyden, polymères des aldéhydes) — высокомолекулярные соединения, образующиеся полимеризацией альдегидов с раскрытием карбонильной связи:

$$H-[-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-O-]_n-OH \quad (R=H,\ \text{алкил или арил})$$

Получены полимеры из ∾ 20 альдегидов. В качестве мономеров широко используют формальдегид, ацетальдегид, акролеин (см. *Полиметиленоксид*, *Акролеина полимеры*, *Ацетальдегида полимеры*). О механизмах полимеризации альдегидов см. *Альдегидов полимеризация*.

В зависимости от типа катализаторов полимеризации образуются атактич. или стереорегулярные кристаллизующиеся А. п. Аморфные полимеры при обычных условиях являются эластомерами; кристаллич. А. п. плавятся выше 100 °С (т. пл. полиацетальдегида 165 °С; полипропионового альдегида 185 °С; полибутиральдегида 225 °С; поливалерианового альдегида 155 °С). Разделение аморфного и кристаллич. полимеров основано на их различной растворимости. Так, кристаллич. полибутиральдегид растворим в дибутиловом эфире, бензоле и не растворим в кипящем ацетоне, диэтиловом эфире, в к-рых хорошо растворяется аморфный полимер.

Недостаток всех А. п.— склонность к деполимеризации и окислительной деструкции. С увеличением мол. массы заместителей в боковых цепях устойчивость к деструкции снижается. Связь С — О в А. п. поддается гидролизу и ацидолизу. Низкую термич. стабильность А. п. удается существенно повысить: 1) путем блокирования концевых гидроксильных групп макромолекул (напр., метилированием или ацетилированием); 2) получением сополимеров альдегидов с циклич. эфирами, ацеталями или эпоксисоединениями. Однако модифицированные таким образом А. п. неустойчивы к термоокислительной деструкции. Поэтому в них добавляют антиоксиданты (ароматич. амины или фенолы) и вещества, способные связывать выделяющиеся при деструкции альдегиды. Для получения трехмерных А. п. альдегиды сополимеризуют с диальдегидами или с ненасыщенными альдегидами — акролеином, кротоновым альдегидом (см. *Диальдегидов полимеры*). Из всех А. п. в промышленном масштабе пока производят только полиформальдегид.

Лит.: Фурукава Дж., Саегуса Т., Полимеризация альдегидов и окисей, пер. с англ., М., 1965; Вогл, Хим. и технол. полимеров, № 1, 101 (1967); Росен, там же, № 1, 105 (1967); Walker J. F., Formaldehyde, 3 ed., N. Y.— L., 1964.

В. С. Пшежецкий.

АЛЬДЕГИДЫ (aldehydes, Aldehyden, aldéhydes)— класс органич. соединений, содержащих карбонильную группу $>C=O$, связанную с атомом водорода и углеводородным радикалом. А. широко используют для получения полимеров, а также вспомогательных материалов в производстве пластмасс.

Свойства А., наиболее широко применяемых в производстве полимерных материалов, приведены в таблице.

А. весьма реакционноспособны. Преобладающий тип реакций — присоединение по двойной связи карбонила, к-рое иногда завершается замещением кислорода. Поляризация π-связи между углеродом и кислородом карбонильной группы определяет порядок присоединения к А. полярных реагентов.

При восстановлении А. образуют первичные спирты; при действии кислорода воздуха или др. окислителей легко дают карбоновые к-ты с тем же числом атомов углерода в молекуле. Самоокисление-самовосстановление (диспропорционирование) А. приводит к спиртам и к-там (реакция Канниццаро) или сложным эфирам (реакция Тищенко).

При конденсации нек-рых А. образуются альдоли (альдольная конденсация), напр.:

$$2CH_3C\begin{matrix}/^{O}\\ \backslash_{H}\end{matrix} \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2C\begin{matrix}/^{O}\\ \backslash_{H}\end{matrix}$$

В результате альдольной конденсации и реакции Канниццаро из ацетальдегида и формальдегида образуется пентаэритрит:

$$CH_3CHO + 4CH_2O + \frac{1}{2}\,Ca(OH_2) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C(CH_2OH)_4 + \frac{1}{2}\,Ca(OOCH)_2$$

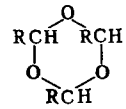
Со спиртами в присутствии минеральных к-т А. образуют ацетали:

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>C=O + 2HOR \longrightarrow \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OR \\ OR \end{matrix} + H_2O$$

Эта реакция лежит в основе промышленного получения *ацеталей поливинилового спирта.*

А. легко реагируют с соединениями, содержащими подвижные атомы водорода (фенолами, аминами, амидами, нек-рыми углеводородами и др.). Наибольшее практич. значение имеют продукты взаимодействия указанных соединений с альдегидами — *аминоальдегидные смолы, феноло-альдегидные смолы, углеводород-формальдегидные смолы.*

Об образовании полимеров А. в результате полимеризации и альдольной конденсации см. *Альдегидов полимеризация.* В присутствии следов к-т нек-рые А. образуют циклич. олигомеры, напр. тримеры:



С р-ром бисульфита натрия А. дают кристаллич. осадок $RCH(OH)SO_2ONa$; этой реакцией пользуются для отделения А. от примесей. Свободный А. можно получить из бисульфитного соединения действием на него р-ра к-ты или щелочи, а также из соответствующих альдоксимов $RCH{=}NOH$ или гидразонов $RCH{=}N{-}NHR'$. С аммиаком А. дают альдимины

$$RCH{=}O + NH_3 \longrightarrow RCH(OH)NH_2 \longrightarrow RCH{=}NH + H_2O$$

к-рые, тримеризуясь, образуют т. н. альдегидаммиаки. С формальдегидом аммиак образует гексаметилентетрамин (уротропин), к-рый используют для отверждения феноло-формальдегидных смол и для их синтеза.

Главная роль в произ-ве высокомолекулярных соединений принадлежит формальдегиду, к-рый применяют обычно в виде водного р-ра — формалина. Подробно о свойствах и методах получения формальдегида, ацетальдегида и акролеина см. соответственно *Поли-*

Физические свойства альдегидов

Название и формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Динамич. вязкость, *мн сек/м²*, или *спз*	Поверхностное натяжение, *мн/м*, или *дин/см*	c_p, *кдж/(кг·К)* [*кал/(г·°С)*]	Теплота образования, *кдж/моль* (*ккал/моль*)	Теплота сгорания, *кдж/моль* (*ккал/моль*)	Теплота испарения, *кдж/кг* (*кал/г*) (при темп-ре кипения)	Растворители	Температура самовоспламенения, °С	Пределы взрывоопасных объемных концентраций в воздухе, %
Формальдегид CH_2O	—118	—19,2	0,8153 (—20°С)	—	—	—	1,10 [0,262] [газ]	—116 (—27,7) [газ]	561,4 (134,1) [газ]	777,4 (185,7)	вода, спирт, ацетон, эфир, бензол, хлороформ	430	7,0—72,0
Ацетальдегид CH_3CHO	—123,5	20,16	0,7834	1,3311	0,22 (20 °С)	21,2	2,18 [0,520] [газ]	—166,5 (—39,76) [газ]	1169 (279,2) [жидк.]	570,2 (136,2)	вода, спирт, эфир, бензол	156	4,0—57,0
Пропионовый альдегид CH_3CH_2CHO	—81	47,9	0,8066	1,3636	0,41 (20 °С)	—	2,19 [0,522] [0 °С]	—383,1 (—49,15) [газ]	1818 (434,2) [жидк.]	—	вода (20) *, спирт, эфир	—	—
н-Масляный альдегид $CH_3(CH_2)_2CHO$	—97,1	74,78	0,8016	1,3795	0,433 (20 °С)	29,9 (24 °С)	2,12 [0,507]	—212,4 (—52,40) [газ]	2480 (592,4)	437,1 (104,4)	вода (38) *, спирт, эфир	230	2,5
Акролеин $CH_2{=}CHCHO$	—87,0	52,7	0,8410	1,4013	—	—	2,14 [0,511]	—85,83 (—20,50) [газ]	1631 (389,5) [жидк.]	443,4 (129,8)	вода (40) *, спирт, эфир	277	2,8—31,0
Кротоновый альдегид $CH_3CH{=}CHCHO$	—74	104—5	0,858 (16 °С)	1,4373	—	—	2,93 [0,7]	—	2270 (542,1) [жидк.]	515 (123)	вода (18) *, спирт, эфир, бензол	—	2,12—15,5
Альдоль $CH_3CH(OH)CH_2CHO$	—	83**	1,1094 (16 °С)	1,4610	—	—	—	—	2289 (546,6) [жидк.]	—	вода, спирт, эфир	—	—
Пропиоловый альдегид $CH{\equiv}CCHO$	—	61	0,9152	1,4070	—	—	—	—	—	—	вода	—	—
Хлораль CCl_3CHO	—57,5	97,75	1,5121	1,4557	—	25,34	1,05 [0,250]	—214 (—51,1) [жидк.]	—	226 (54)	горячие вода, спирт, эфир	—	—
Фурфурол C_4H_3OCHO	—36,5	161,7	1,1598	1,5261	1,49 (25 °С)	43,5	1,74 [0,416]	—206 (—49,2) [жидк.]	2343 (559,5) [жидк.]	450,1 (107,5)	вода (83) *, спирт, эфир	260	1,84—3,4
Бензальдегид C_6H_5CHO	—26	179	1,046	1,5450	1,39 (25 °С)	40,04	1,79 [0,428]	88,89 (21,23) [жидк.]	3522 (841,3) [жидк.]	362 (86,5)	вода (0,33) *, спирт, эфир, бензол, хлороформ, жидкий аммиак	180	1,31
Глиоксаль CHO CHO	15	50,4	1,14	1,3626	—	—	—	—350 (—83,7) [тв.]	—	—	вода, спирт, эфир	—	—

* Растворимость в *г* на 100 *мл* воды. ** При 20 *мм рт. ст.*

метиленоксид, Ацетальдегида полимеры, Акролеина полимеры.

Наиболее общие и простые методы количественного определения А. заключаются в следующем. 1) Окисление А. окисью серебра до к-ты, количество к-рой находят титрованием, окисление можно производить перекисью водорода в щелочной среде с последующим титрованием избытка щелочи или р-ром иода в водном р-ре иодистого калия с последующим титрованием избытка I тиосульфатом. Этот метод применяют для определения А. в присутствии кетонов. 2) Конденсация А. с димедоном, кол-во образовавшегося кристаллич. осадка определяют взвешиванием или титрованием его спиртового р-ра щелочью. 3) Образование α-оксисульфоновых к-т при взаимодействии А. с сульфитом натрия. Выделяющуюся щелочь оттитровывают. 4) Взаимодействие А. с $NH_2OH \cdot HCl$ и титрование выделившегося HCl. 5) Образование устойчивых к окислителям α-оксисульфокислот при взаимодействии А. с $NaHSO_3$, избыток бисульфита м. б определен иодометрически.

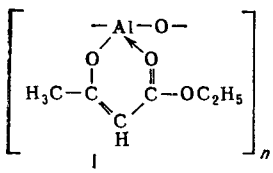
А. являются наркотиками и раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. С увеличением числа углеродных атомов в молекуле наркотич. действие паров А. усиливается, а раздражающее ослабевает. Непредельные А. обладают более сильным раздражающим действием, чем насыщенные. При попадании на кожу А. вызывают жжение, иногда воспалительные явления. *Д. Г. Вальковский, С. П. Круковский.*

АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ (aluminium-containing polymers, aluminiumhaltige Polymere, polymères contenant d'aluminium) — высокомолекулярные соединения, содержащие в главной цепи атомы алюминия, чередующиеся с атомами отрицательно поляризующихся элементов (O или N). Наиболее подробно изучены полиорганоалюмоксаны, содержащие в главной цепи группировку Al—O—Al, полиалюмоорганосилоксаны (Al—O—Si) и полиалюмоорганофосфинаты (Al—O—P).

Полиорганоалюмоксаны (алуконы) получают регулируемым гидролизом алкоголятов алюминия:

$$Al(OR)_3 + (n+1)H_2O \longrightarrow RO[-Al(OR)O-]_nH + 2nROH$$

Т. к. все алкоксильные группы, связанные с атомом алюминия, гидролизуются примерно с одинаковой скоростью, образующиеся полимеры имеют, как правило, разветвленное строение. Эти полимеры мало устойчивы к действию воды, к-рая вызывает отщепление содержащейся в боковых цепях полимера алкоксильной группы и приводит к образованию нерастворимых полимеров. Большой интерес представляют А. п. структуры I, получаемые гидролизом таких алкоголятов Al, в к-рых одна из алкоксильных групп имеет внутрикомплексную связь с атомом Al или менее склонна к гидролизу в связи с пространственными затруднениями. Полимеры I получают гидролизом алкоголятов алюминия, предварительно обработанных ацетоуксусным эфиром или ацетилацетоном.



I

Полиорганоалюмоксаны получают также гидролизом триалкилсилоксидиалкоксиалюминия:

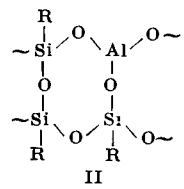
$$nR_3SiOAl(OR')_2 + (n+1)H_2O \longrightarrow R'O[Al(OSiR_3)O]_nH + 2nR'OH$$

Эти А. п.— вязкие жидкости или твердые низкоплавкие продукты, используемые гл. обр. для модификации и сокращения времени отверждения феноло-формальдегидных, эпоксидных смол или масляных лаков. Их действие основано на реакции алкоксильных групп, содержащихся в А. п., с OH-группами модифицируемого полимера. Полиорганоалюмоксаны используют для приготовления лаков, образующих термостойкие покрытия.

Полиалюмоорганосилоксаны получают: 1) совместным гидролизом органохлорсиланов и солей Al в щелочной среде:

$$nR_2SiCl_2 + mAlCl_3 + H_2O \xrightarrow{NaOH}$$
$$\longrightarrow HO[-R_2SiO-]_n-[-AlO_{1,5}-]_mH + NaCl$$

2) обменным разложением натриевых солей органосиланолов галогенидами алюминия. А. п. этого типа (мол. масса 30 000) устойчивы к действию воды, не плавятся до темп-ры разложения, но хорошо растворяются в органич. растворителях и совмещаются с пластификаторами. А. п., полученные из трифункциональных органохлорсиланов, имеют лестничную структуру (II), что, по-видимому, и объясняет их способность сохранять растворимость при отсутствии четко выраженной способности плавиться. Полиалюмоорганосилоксаны применяют для приготовления лаков, образующих термостойкие (до 600 °C) покрытия, и в качестве связующих в композициях для пластмасс на основе полиорганосилоксанов. Практич. интерес для получения жаростойких покрытий имеют полиалюмоорганосилоксаны, получаемые взаимодействием металлич. Al с гидроксилсодержащими кремнийорганич. полимерами.



II

Полиалюмоорганофосфинаты получают поликонденсацией, напр. алкоголятов алюминия и эфиров алкилфосфиновых к-т:

$$nAl(OR)_3 + nR'PO(OR)_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R[-O\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}OAl-]OR + (2n-1)ROR$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad R' \qquad OR$$

Эти А. п. по свойствам подобны полиалюмоорганосилоксанам.

Известны также А. п., получаемые поликонденсацией органич. диолов с алкоголятами алюминия, а также полимеры со связью Al—N, но все они отличаются малой гидролитич. устойчивостью. Об А. п. без органич. обрамления главной цепи см. *Неорганические полимеры.*

Лит.: Андрианов К. А., Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, М., 1962; Коршак В. В., Прогресс полимерной химии, М., 1965; Developments in inorganic polymer chemistry, ed. M. F. Lappert, G. J. Leigh, Amst.— L.— N. Y., 1962; High-temperature polymers. Papers presented at the Symposium on high-temperature polymers, N. Y., 1967, Inorganic polymers, ed. F. G. A. Stone, W. A. G. Graham, N. Y.— L., 1962, p. 410. *А. А. Жданов.*

АМИЛОЗА — см. *Крахмал.*

АМИЛОПЕКТИН — см. *Крахмал.*

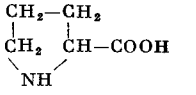
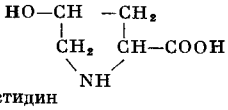
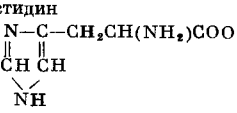
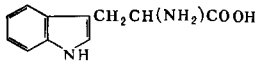
АМИНО-АЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ, карбамидные смолы, аминосмолы (amine-aldehyde resins, Aminaldehydharze, résines amine-aldéhyde) — продукты поликонденсации аминов или амидов с альдегидами.

Наибольший интерес представляют *мочевино-формальдегидные смолы, меламино-формальдегидные смолы, анилино-формальдегидные смолы, гуанамино-формальдегидные смолы;* нек-рое практич. значение имеют также *дициандиамидо-формальдегидные смолы.*

АМИНОКИСЛОТЫ (amino acids, Aminosäuren, aminoacides) — органич. к-ты, содержащие одну или несколько аминогрупп.

Классификация и номенклатура. В зависимости от природы кислотной группировки А. подразделяют на аминокарбоновые, напр. ε-аминокапроновая к-та $H_2N(CH_2)_5COOH$; аминосульфоновые, напр. сульфаниловая к-та n-$H_2NC_6H_4SO_3H$; аминофосфоновые, напр. аминометандифосфоновая к-та $H_2NCH[P(O)(OH)_2]_2$, и аминоарсиновые, напр. n-аминофениларсиновая к-та $H_2NC_6H_4ASO_3H_2$. По характеру углеводородной части А. делят на ароматические, в к-рых функциональные группы непосредственно связаны с ароматич. ядром; алифатические, в к-рых ароматич. радикалы отсутствуют или не связаны непосредственно с функциональными группами, и гетероциклические. В зависимости от числа аминных и кислотных функциональных групп А. подразделяют на моноаминомонокарбоновые, полиаминомонокарбоновые и моноаминополикарбоновые (табл. 1 и 2).

Таблица 1. Свойства α-аминокислот

Название и формула	Сокращенное обозначение*	Молярное вращение р-ра в 5н HCl $[M]_D^{24-26}$	pH_i	Растворимость в 100 г H_2O при 25 °C, г
Моноаминомонокарбоновые к-ты				
Глицин $CH_2(NH_2)COOH$	Gly(G)	—	5,97	25,0
Аланин $CH_3CH(NH_2)COOH$	Ala(A)	13,0	6,00	16,6
Валин $(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$	Val(V)	33,1	5,96	8,8
Норвалин $CH_3(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	Nva	28,2	—	—
Лейцин $(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$	Leu(L)	21,0	5,98	2,2
Изолейцин $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$	Ile(I)	51,8	5,94	4,1
Норлейцин $CH_3(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$	Nlc	32,1	—	1,2
Фенилаланин $C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$	Phe(F)	—7,4	5,48	3,0
Моноаминодикарбоновые к-ты				
Аспарагиновая $HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$	Asp(D)	33,8	2,77	0,5
Глутаминовая $HOOC(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	Glu(E)	46,8	3,22	0,9
Аспарагин $H_2NCOCH_2CH(NH_2)COOH$	Asn(N)	37,8	5,41	2,5
Глутамин $H_2NCO(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	Gln(Q)	46,5 *	5,65	4,2
Диаминомонокарбоновые к-ты				
Орнитин $H_2N(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$	Orn	37,5	9,70	—
Лизин $H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$	Lys(K)	37,9	9,59	оч.л р
Аргинин $H_2NC(NH)NH(CH_2)_3\times$ $\times CH(NH_2)COOH$	Arg(R)	48,1	11,15	15,0
Оксиаминокислоты				
Серин $CH_2(OH)CH(NH_2)COOH$	Ser(S)	15,9	5,68	5,0
Треонин $CH_3CH(OH)CH(NH_2)COOH$	Thr(T)	—17,9	5,64	20,5
Тирозин $n\text{-}HOC_6H_4CH_2CH(NH_2)COOH$	Tyr(Y)	—21,5*	5,66	0,05
Тиоаминокислоты				
Цистеин $CH_2(SH)CH(NH_2)COOH$	Cys(C)	7,9	5,02	оч л.р.
Цистин $S_2[CH_2CH(NH_2)COOH]_2$	$(Cys)_2$	—530 *	5,03	0,01
Метионин $CH_3S(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	Met(M)	34,6	5,74	3,4
Гетероциклич. аминокислоты				
Пролин 	Pro(P)	—69,5	6,30	162,3
Оксипролин 	Hypro	—66,2	5,74	36,1
Гистидин 	His(H)	18,3	7,47	4,19
Триптофан 	Trp(w)	13,0 **	5,89	1,1

* В скобках дается однобуквенное обозначение А., рекомендуемое IUPAC. ** Раствор в 1 н. HCl.

Таблица 2. Свойства аминокислот

Название и формула	Темп-ра плавления, °C	pH_i
Метиламиноуксусная (саркозин) CH_3NHCH_2COOH	210—215 *	6,12
L-α-Аминомасляная $CH_3CH_2CH(NH_2)COOH$	292	—
β-Аминопропионовая (β-аланин) $H_2N(CH_2)_2COOH$	207 *	6,95
γ-Аминомасляная $H_2N(CH_2)_3COOH$	203	7,30
L-α-Аминоадипиновая $HOOC(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$	206	—
δ-Аминовалериановая $H_2N(CH_2)_4COOH$	157—158 *	7,52
ε-Аминокапроновая $H_2N(CH_2)_5COOH$	202—203	7,60
ω-Аминоэнантовая $H_2N(CH_2)_6COOH$	194—195	—
ω-Аминопеларгоновая $H_2N(CH_2)_8COOH$	189—190	—
ω-Аминоундекановая $H_2N(CH_2)_{10}COOH$	185—186	—
o-Аминобензойная (антраниловая) $H_2NC_6H_4COOH$	145	3,53
м-Аминобензойная $H_2NC_6H_4COOH$	174	3,93
n-Аминобензойная $H_2NC_6H_4COOH$	187	3,50
Пиридин-α-карбоновач (пиколиновая) C_5H_4NCOOH	135	3,21
Пиридин-β-карбоновая (никотиновач) C_5H_4NCOOH	232	3,37
Пиридин-γ-карбоновая (изоникотиновая) C_5H_4NCOOH	317	3,30
Пиридин-α,β-дикарбоновая (хинолиновая) $C_5H_3N(COOH)_2$	190	—
Аминоэтан-β-сульфоновая (таурин) $H_2N(CH_2)_2SO_3H$	~300 *	9,08 **
n-Аминобензолсульфоновая (сульфаниловая) $H_2NC_6H_4SO_3H$	~290 *	3,12 **

* Плавление с разложением. ** pK_2.

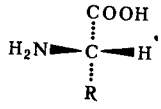
Согласно правилам женевской и рациональной номенклатур название А. производят от названия соответствующей к-ты, не содержащей группы NH_2, с указанием положения аминогруппы. Однако в большинстве случаев пользуются тривиальными названиями А., напр. N-метилвалин $(CH_3)_2CHCH(NHCH_3)COOH$.

Структура и физические свойства. По физич. и ряду химич. свойств А. резко отличаются от соответствующих к-т и оснований. Они лучше растворимы в воде, чем в органич. растворителях; хорошо кристаллизуются; имеют высокую плотность и исключительно высокие темп-ры плавления (часто разложения). Эти свойства указывают на взаимную ионизацию аминных и кислотных групп, в результате к-рой А., в отличие от аминофенолов, находятся, как правило, во внутрисолевой (цвиттерионной) форме. Взаимное влияние аминогруппы и кислотной группы в цвиттерионе особенно ярко проявляется в случае α-аминокислот, где обе группы находятся в непосредственной близости, и в случае *o*- и *n*-аминобензойных к-т, где их взаимодействие передается через систему сопряженных связей. Электроноакцепторные свойства группы $-\overset{+}{N}H_3$ приводят к резкому усилению кислотности карбоксильных групп. Аминогруппа подвергается воздействию со стороны электроноакцепторной карбонильной группы и электронодонорного отрицательно заряженного атома кислорода. В результате взаимного гашения этих влияний основность аминогрупп аминоуксусной кислоты и *n*-аминобензойной кислоты мало отличается от основности соответственно этиламина и анилина. Вследствие этого аминогруппа А. ионизирована в несколько меньшей

степени, чем карбоксильная группа, и водный р-р А. имеет слабокислый характер. При добавлении к р-ру А. минеральной к-ты можно достичь такого состояния, когда число катионов А. станет равным числу анионов. Концентрация ионов водорода (pH) в этом состоянии наз. изоэлектрич. точкой А. (pH_i). Все А. в изоэлектрич. точке имеют минимум растворимости. Вблизи pH_i р-ры А. обладают минимальным, а вблизи pK каждой функциональной группы максимальным буферным действием, т. е. способностью поддерживать pH р-ра на постоянном уровне при добавлении сильных к-т или щелочей. При $pH<pH_i$ А. движутся в электрич. поле к катоду, при $pH>pH_i$ — к аноду.

Цвиттерионная структура А. подтверждается их большим дипольным моментом — не менее 15D ($1D=10^{-18}$ ед. дип. моль СГС$=3{,}33564\cdot10^{-30}$ *к·м*), а также полосой поглощения 1610—1550 *см*$^{-1}$ в инфракрасном спектре твердой А. или ее р-ра.

Все α-А. (кроме аминоуксусной) имеют асимметрич. α-углеродный атом и могут существовать в виде двух оптич. изомеров (антиподов). За редким исключением, природные α-А. относятся к L-ряду глицеринового альдегида (S-конфигурация по системе Кана — Ингольда — Прелога) и имеют след. пространственное строение:



При переходе от нейтральных растворов к кислым для аминокислот L-ряда увеличивается положительное вращение, для D-ряда — отрицательное. Вопрос об отнесении А. к L- или D-ряду м. б. решен также с помощью биологич. методов исследования. Нек-рые А., напр. оксипролин и треонин, имеют два асимметрич. атома и образуют две пары диастереоизомеров.

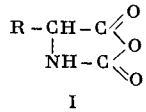
Оптич. активность А. сильно зависит от длины волны поляризованного света (дисперсия оптич. вращения). А. (кроме глутаминовой к-ты и цистеина) довольно устойчивы к рацемизации. Напротив, многие их производные легко рацемизуются, особенно в щелочных р-рах. Высокой устойчивостью отличаются N-бензилоксикарбонильные производные А.

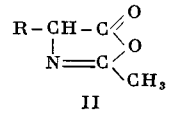
Расщепление рацематов А. на оптич. антиподы производят путем кристаллизации солей их ацильных производных с оптически активными основаниями или солей эфиров А. с оптически активными к-тами. Часто используют селективный ферментативный гидролиз ациламинокислот с помощью ацилаз или гидролиз эфиров А. ферментами, напр. папаином или химотрипсином, к-рые избирательно атакуют производные L-А. Перспективно расщепление рацематов А. с помощью *диссимметрических ионообменных смол*.

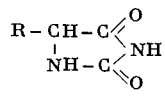
Химические свойства. Реакции по карбоксильным группам А., аминогруппа к-рых защищена ацилированием или солеобразованием, протекают аналогично превращениям карбоновых к-т (см. *Кислоты карбоновые и их производные*). Они легко образуют соли, сложные эфиры, амиды, гидразиды, азиды, тиоэфиры, галогенангидриды, смешанные ангидриды и т. д. Эфиры А. под действием натрия или магнийорганич. соединений превращаются в аминоспирты. При сухой перегонке А. в присутствии гидроокиси бария происходит декарбоксилирование и образование аминов.

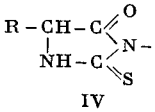
Реакции аминогрупп А. аналогичны превращениям *аминов*. А. образуют соли с минеральными к-тами и пикриновой к-той, легко ацилируются в условиях реакции Шоттена — Баумана и алкилируются галогеналкилами. Иодистый метил и диазометан превращают А. в бетаины $(CH_3)_3\overset{+}{N}CHRCOO^-$. С формалином А. дают метилольные или метиленовые производные. Нагреванием А. с формалином в присутствии муравьиной к-ты или каталитически активированного водорода получают диметиламинокислоты. Под действием азотистой к-ты ароматич. аминогруппы диазотируются, а алифатич. замещаются на гидроксил. При обработке А. изоцианатами и изотиоцианатами образуются производные мочевины и тиомочевины. При нагревании с содой или при одновременном воздействии C_2H_5ONa и CO_2 А. дают соли N-карбоксипроизводных А., а при использовании CS_2 — аналогичные дитиокарбаматы.

Реакции с одновременным участием аминогрупп и карбоксильных групп наиболее характерны для α-А., к-рые в результате химич. превращений могут образовывать устойчивые пятичленные гетероциклы. С ионами переходных металлов Cu, Zn, Ni, Pb, Co, Ag, Hg, Cr α-А. дают прочные хелатные комплексы, что используется в селективных *комплексообразующих ионообменных смолах* на базе аминокарбоновых и аминофосфоновых к-т. При взаимодействии с фосгеном α-А. дают циклич. ангидриды N-карбоксиаминокислот (I), а при нагревании с уксусным ангидридом или ацетилхлоридом — азлактоны (II); обработка изоцианатами или нагревание с мочевиной превращает А. в гидантоины (III), а при использовании арилизотиоцианатов — в тиогидантоины (IV).


I


II


III


IV

При термич. обработке α-А. и особенно легко их эфиры превращаются в пиперазиндионы-2,5. β-А. при нагревании дезаминируются и образуют α, β-ненасыщенные к-ты; γ- и δ-А. отщепляют воду и образуют пяти- и шестичленные лактамы. ε-Аминокапроновая к-та лишь частично превращается в капролактам, образуя в основном полиамид, что характерно для А. с бо́льшим числом метиленовых звеньев между функциональными группами. Бетаины при нагревании могут обратимо превращаться в эфиры N,N-диметиламинокислот:

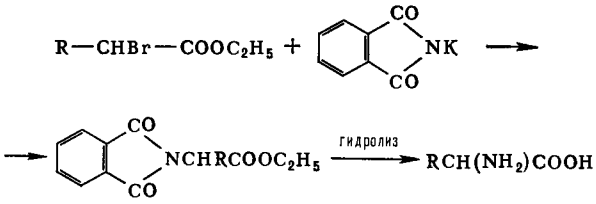
$$(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH_2-COO^- \rightleftarrows (CH_3)_2NCH_2COOCH_3$$

Бетаины β-А. отщепляют триметиламин и превращаются в ненасыщенные кислоты. γ- и β-Бетаины образуют циклич. лактоны с отщеплением триметиламина. При окислении α-А. образуются альдегиды с укороченной углеродной цепочкой. Вследствие наличия постоянного положительного заряда на четвертичном атоме азота бетаины не образуют солей со щелочами. По аналогичной причине аминосульфоновые и аминофосфоновые к-ты не образуют солей с к-тами.

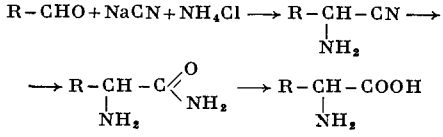
Анализ α-А. обычно основывается на их взаимодействии с нингидрином (трикетогидринденгидрат), в результате к-рого А. расщепляется до альдегида, CO_2 и NH_3, а нингидрин образует с NH_3 фиолетовый краситель. Для количественного определения измеряют объем выделившейся CO_2 или, чаще, фотометрируют образующийся краситель. Этот метод используется в автоматич. анализаторах, позволяющих разделять на сульфокатионитах и количественно анализировать сложные смеси А. и пептидов. Ароматич. амины и А. также дают цветную реакцию с нингидрином.

Количественный анализ А. по Ван-Слайку заключается в измерении азота, выделяющегося при дезаминировании А. азотистой к-той. По Сёренсену А. титруют щелочью в избытке формалина, к-рый блокирует аминогруппу.

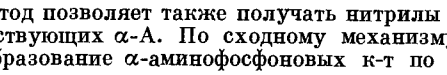
Получение. α-А. получают галогенированием карбоновых к-т (или эфиров) в α-положение с последующей заменой галогена на аминогруппу при обработке аммиаком, амином или фталимидом калия по Габриэлю, напр.:



По Штреккеру — Зелинскому α-А. образуются по реакции:

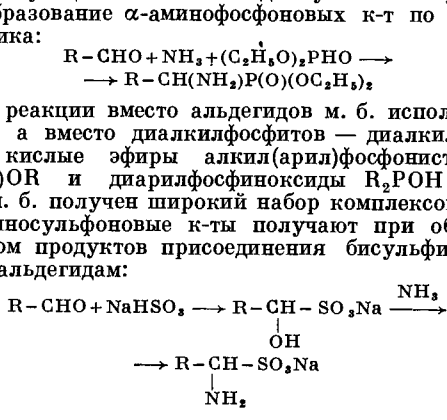


Этот метод позволяет также получать нитрилы и амиды соответствующих α-А. По сходному механизму протекает образование α-аминофосфоновых к-т по реакции Кабачника:

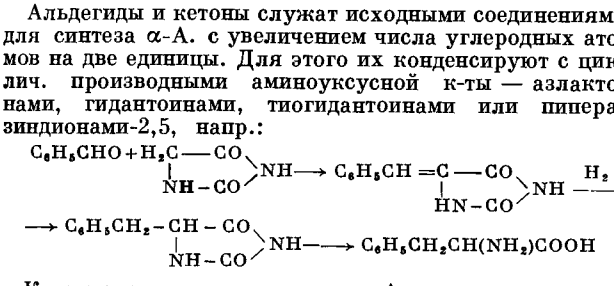


В этой реакции вместо альдегидов м. б. использованы кетоны, а вместо диалкилфосфитов — диалкилтиофосфиты, кислые эфиры алкил(арил)фосфонистых к-т RP(OH)OR и диарилфосфиноксиды R_2POH. Таким путем м. б. получен широкий набор комплексонов.

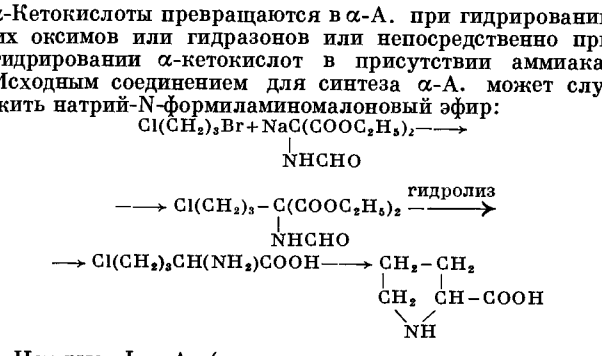
α-Аминосульфоновые к-ты получают при обработке аммиаком продуктов присоединения бисульфита натрия к альдегидам:



Альдегиды и кетоны служат исходными соединениями для синтеза α-А. с увеличением числа углеродных атомов на две единицы. Для этого их конденсируют с циклич. производными аминоуксусной к-ты — азлактонами, гидантоинами, тиогидантоинами или пиперазиндионами-2,5, напр.:



α-Кетокислоты превращаются в α-А. при гидрировании их оксимов или гидразонов или непосредственно при гидрировании α-кетокислот в присутствии аммиака. Исходным соединением для синтеза α-А. может служить натрий-N-формиламиномалоновый эфир:



Нек-рые L-α-А. (глутаминовая к-та, цистин, тирозин, гистидин, аргинин) ввиду сложности их синтеза и разделения оптич. изомеров предпочитают выделять из гидролизатов природных белковых продуктов.

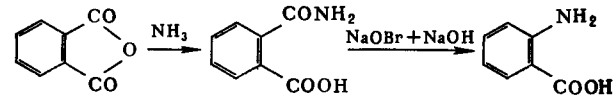
β-А. получают присоединением аммиака или аминов к α,β-ненасыщенным к-там, а также по методу Родионова конденсацией альдегидов с малоновой к-той в присутствии аммиака:

ω-А. получают гидролизом соответствующих лактамов (напр., ε-капролактама), к-рые образуются в результате перегруппировки Бекмана из оксимов циклич. кетонов.

ω-Аминоэнантовую, аминопеларгоновую и аминоундекановую к-ты получают из соответствующих α,α,α,ω-тетрахлоралканов путем их гидролиза конц. H_2SO_4 до ω-хлоралкановых к-т с последующим аммонолизом конц. аммиаком:

Исходные тетрахлоралканы получают реакцией теломеризации этилена с CCl_4.

Ароматич. А. синтезируют восстановлением соответствующих нитробензойных к-т или окислением толуидинов после предварительного бензоилирования аминогруппы. Антраниловую кислоту синтезируют из фталевого ангидрида по схеме:



Для получения А., меченных изотопами ^{15}N и ^{14}C, обычно пользуются синтезами Габриэля и Штреккера.

Сульфаниловая к-та образуется при нагревании сульфата анилина до 180 °С. Ее *мета*-изомер получают сульфированием нитробензола с последующим восстановлением нитрогруппы.

Применение. Наибольший практич. интерес представляют алифатич. аминокарбоновые к-ты, являющиеся основой синтетич. и природных полиамидов (*белков*, *полипептидов*). α-А. используют для получения синтетич. полипептидов. L-α-А., и в особенности те, к-рые не синтезируются в организме человека и наз. «незаменимыми» А. (валин, лейцин, изолейцин, фенилаланин, треонин, метионин, лизин, триптофан), широко применяют в медицинской практике. ω-А. и их лактамы служат для промышленного синтеза *полиамидов*. Ароматич. А. используют в синтезе красителей и лекарственных препаратов. На основе аминокарбоновых и аминофосфоновых к-т синтезируют селективные комплексообразующие ионообменники.

Лит. Гринштейн Дж., Виниц М., Химия аминокислот и пептидов, пер. с англ., М., 1965, Шрёдер Э., Любке К., Пептиды, пер. с нем., т. 1, М., 1967, Альберт А., Сержент Е., Константы ионизации кислот и оснований, пер. с англ., М., 1964; Буассона Р. А., в сб. Успехи органической химии, т. 3, М., 1966, Пршибил Р., Комплексоны в химическом анализе, пер. с чешск., М., 1960; Синявский В. Г., Селективные иониты, Киев, 1967; Hering R., Chelatbildende Ionenaustauscher, B., 1967; Кабачник М. И. [и др.], Усп. химии, **37**, в. 7, 1161 (1968); Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Синтетические гетероцепные полиамиды, М., 1962. *В. А. Даванков.*

АМИНОЛИЗ полимеров — см. *Обменные реакции.*

АМИНОПЛАСТЫ, карбамидные пластики (aminoplastics; Aminoplaste; aminoplastes) — пластмассы, получаемые на основе *амино-альдегидных смол* (олигомеров). Образование полимеров происходит на стадии переработки А. в изделия. Наибольшее распространение получили А. на основе мочевино-формальдегидных и меламино-формальдегидных смол. А. производят в виде прессовочных материалов (порошков и

волокнистых продуктов, слоистых пластиков и пористых материалов (мипоры).

Бесцветность, стойкость к действию света и способность легко окрашиваться — важнейшие достоинства А. А. стойки к действию спирта, бензина, ацетона, хлороформа и др. органич. растворителей.

А. на основе мочевино-формальдегидных смол мало устойчивы к действию влаги и нагреванию (темп-ра эксплуатации не >90 °С); более водостойки и теплостойки (до 150 °С) А. на основе меламино-формальдегидных смол. Последние обладают хорошими диэлектрич. свойствами, в частности дугостойкостью.

Начальная стадия получения А. всех видов состоит в синтезе олигомерных соединений (смол). При поликонденсации мочевины (или меламина) с формальдегидом сначала образуются соответствующие метилольные производные. В щелочной среде при использовании мочевины образуется монометилолмочевина $NH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-CH_2OH$, а в слабощелочной и нейтральной в зависимости от соотношения исходных компонентов — монометилолмочевина или диметилолмочевина $HOCH_2-NH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-CH_2OH$. В кислой среде происходит отщепление воды от первоначально образовавшейся монометилолмочевины с выпадением в осадок метиленмочевин, не пригодных для дальнейшего использования.

Из метилольных производных дальнейшей поликонденсацией получают водорастворимые смолы (см. *Мочевино-формальдегидные смолы* и *Меламино-формальдегидные смолы*). В производстве А. наполнитель пропитывают водными р-рами метилольных производных мочевины и водорастворимыми меламино-формальдегидными смолами.

Прессовочные материалы. Наиболее распространенные рецептуры прессматериалов включают связующее (смолу), наполнитель (сульфитную целлюлозу, древесную муку, хлопковую целлюлозу, асбест, тальк и др.), различные добавки (стеараты Са, Zn) и красители. Производство прессматериалов слагается из следующих операций: подготовка сырья, получение р-ров смолы и смешение его с наполнителем и добавками (для окрашенных композиций — с литопоном, перетертым с красителем). После сушки композиции характер дальнейших стадий технологического процесса определяется типом использованного наполнителя.

Производство мочевино-формальдегидных прессматериалов (марки А и Б) (низкотемпературный способ). Конденсационный р-р готовят след. образом: в реактор из нержавеющей стали или алюминия подают 36%-ный формалин (203 мас. ч.), к-рый нагревают до 30—40 °С; затем вводят уротропин (7—9 мас. ч. до pH р-ра 7—8) и порциями загружают мочевину (100 мас. ч.), поддерживая темп-ру в тех же пределах. После растворения мочевины подают катализатор — 10%-ный р-р щавелевой к-ты (0,45—0,80 мас. ч.) в таком кол-ве, чтобы проба, взятая через 10 *мин* после загрузки, была прозрачной, имела pH 6,8—7,4 и содержала не более 4—6% свободного CH_2O. Приготовление конденсационного р-ра длится ~2 *ч*.

Наполнителем обычно служит отбеленная сульфитная целлюлоза (содержание воды ≤0,3%, pH водной вытяжки 5,8—6,3), позволяющая получать светлоокрашенные полупрозрачные изделия. Если целлюлоза предварительно не была измельчена, то можно применять мокрый метод ее помола, совмещенный с пропиткой. Компоненты смешивают в след. соотношениях (мас. ч.): конденсационного р-ра (в пересчете на мочевину) 100, сульфитной целлюлозы 63—72, стеаратов (Са или Zn) 0,8, литопона 0,5—10. Количество красителя зависит от требуемой расцветки изделия. Для регулирования структуры А. рекомендовано на стадии приготовления конденсационного р-ра или смешения его с наполнителем добавлять в небольших кол-вах гидриды Ti, Li, а также TiO_2 и др. Смешение длится ~3 *ч*.

Пропитанный наполнитель сушат в вакуум-гребковой, барабанной, ленточной или турбинной сушилках в противотоке нагретого до 130 °С воздуха (темп-ра выходящего воздуха 110 °С); охлажденный порошок измельчают. Время сушки в наиболее экономичных турбинных сушилках ~2,5—3 *ч*. Для переработки в изделия пригоден пресспорошок с влажностью до 3%, текучестью (по Рашигу) 60—180 *мм*, усадкой 0,7%, остатком на сите с 1040 отверстиями на 1 *см*² ≤5%.

Таблица 1. Физические свойства аминопластов *

Марка прессматериала	Смола	Наполнитель	Плотность, *г/см*³	Прочность при статич изгибе, *Мн/м*² (*кгс/см*²)	Ударная вязкость, *кдж/м*², или *кгс·см/см*²	Теплостойкость по Мартенсу, °С	Водопоглощение, %	Удельное электрическое сопротивление		Электрич прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	Дугостойкость, *сек*
								поверхностное, *Гом* (*ом*)	объемное, *Гом м* (*ом см*)		
Аминопласт марок А и Б	мочевино-формальдегидная	сульфитная целлюлоза	1,35—1,45	60—90 (600—900)	5,0—8,0	110—120	0,75—2,0	1—10 (10^9—10^{10})	1—10 (10^{11}—10^{12})	10—15	—
К-79-79	меламино-формальдегидная	сульфитная целлюлоза	1,45—1,55	60 (600)	5,0	120	0,3—0,6	10—100 (10^{10}—10^{11})	—	—	—
К-77-51	меламино-формальдегидная	асбест и целлюлоза	1,60—1,80	50 (500)	4,0	130	0,1	—	—	> 12	60
ВЭИ-11	меламино-формальдегидная	асбест	1,7—2,0	20 (200)	2,5	150	—	10 (10^{10})	0,1 (10^{10})	2	60
ВЭИ-12	мочевино-меламино-формальдегидная	тальк	—	45 (450)	10,0	150	—	0,1 (10^8)	0,1 (10^{10})	2	40
МФК-20	меламино-формальдегидная, кремнийорганическая	асбест	1,7—1,9	40 (400)	7,0	190	—	10 (10^{10})	1 (10^{11})	4,5	240

* Испытание на стандартных прессованных образцах.

Прессизделия из А. имеют высокую твердость (300—350 *Мн/м²*, или 30—35 *кгс/мм²* по Бринеллю), хорошие диэлектрич. свойства и дугостойкость, но невысокие ударную вязкость и прочность при растяжении; для них характерно значительное водопоглощение (табл. 1). Изменение физико-механич. свойств А. при нахождении в атмосфере и грунте приведено в табл. 2.

Таблица 2. Изменение физико-механических свойств аминопласта * марки Б при старении в течение 27 *мес*

Показатели	До старения	После старения		
		в атмосфере	в грунте на глубине	
			0,3 *м*	1,8 *м*
Твердость по Бринеллю, *Мн/м²* (*кгс/м²*)	350 (35,0)	480 (48,0)	270 (27,0)	320 (32,0)
Ударная вязкость, *кдж/м²*, или *кгс·см/см²* . .	11,2	3,2	4,3	5,2
Прочность при статич изгибе, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	105 (1050)	52 (520)	62 (620)	73 (730)

* Испытание на стандартных прессованных образцах.

Производство меламино-формальдегидных прессматериалов. Композицию марки К-79-79 (мелалит) можно получать на том же оборудовании, что и мочевино-формальдегидные порошки, по сходной технологии.

В формалин (30%-ный) вводят 10%-ный р-р соды до pH 8—8,5. Затем загружают меламин из расчета на 100 мас. ч. меламина 53,5 мас. ч. формальдегида (молярное соотношение 1 : 2,2). Смесь нагревают до 75 °С, после чего нагрев прекращают; за счет теплоты реакции темп-ра повышается до 80—90 °С. Через 40—60 *мин* реакционную смесь охлаждают до 60 °С, фильтруют и вносят катализатор отверждения (моноуреид фталевой к-ты), после чего конденсационный р-р подают в смеситель, куда загружают целлюлозу, различные добавки и краситель. Перемешивание ведут при 30—45 °С до получения однородного продукта. Мелалит сушат в ленточных сушилках при 160 °С и толщине слоя на ленте 30 *мм*; заканчивают сушку при текучести массы в пределах 80—180 *мм* (по Рашигу); высушенный материал измельчают.

Мелалит светостоек, окрашивается в яркие тона, не имеет запаха и выдерживает кипячение в воде, не образуя при этом токсичных продуктов. Используют его для изготовления предметов домашнего обихода и декоративных изделий.

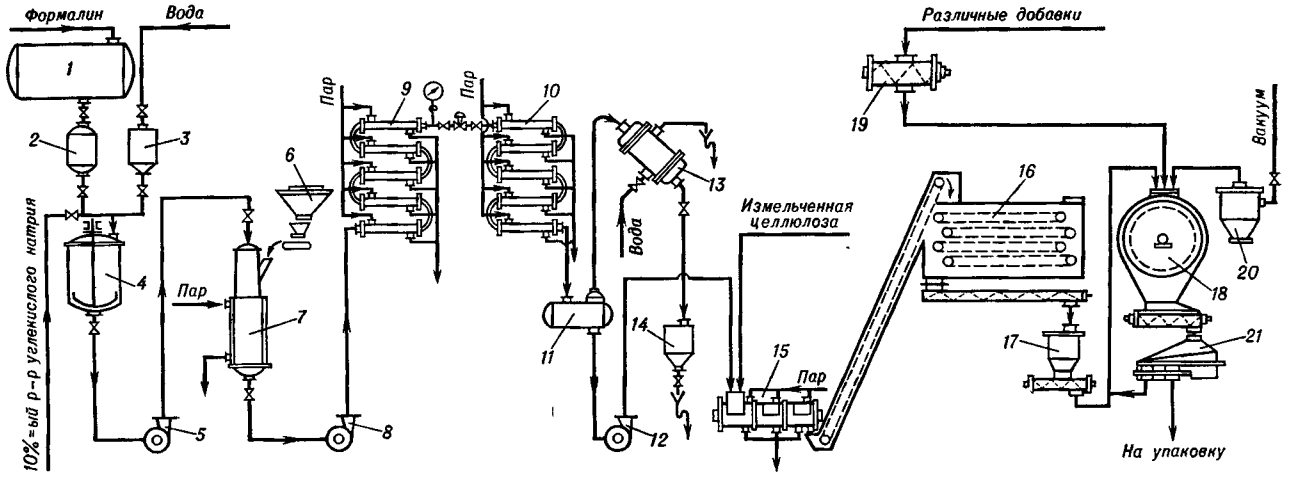
Иногда прессматериалы изготовляют из мочевино-меламино-формальдегидных смол, что позволяет получить более дешевый материал с улучшенными эксплуатационными свойствами. Изделия на основе таких материалов характеризуются высокими диэлектрич. показателями и хорошей механич. прочностью.

На основе меламино-формальдегидной и кремнийорганич. смол с асбестовым наполнителем получен дугостойкий, теплостойкий и тропикоустойчивый прессматериал МКФ-20; дугостойкие материалы с хорошими электроизоляционными свойствами получены также на основе меламино-формальдегидных олигомеров, модифицированных диэтаноламином, триэтаноламином (напр., прессматериал К-77-51), *п*-толуолсульфамидом и др.

Непрерывный процесс получения прессматериалов (рис.). Смолы (олигомеры) получают путем непрерывной подачи под давлением р-ров мочевины (меламина) и формальдегида в трубчатый реактор. Конденсацию проводят при 110—160 °С, одновременно отгоняется часть воды. Пройдя пароотделитель, смола поступает в смеситель непрерывно-циклич. действия, куда подается также целлюлозная сечка. Этот метод сокращает время конденсации и сушки. Качество прессматериала, полученного этим методом, значительно выше, чем у материала, полученного по периодич. методу.

Переработку прессматериалов в изделия производят гл. обр. горячим прессованием: мочевино-формальдегидные прессматериалы при темп-ре 145—150 °С, давлении 25—35 *Мн/м²* (250—350 *кгс/см²*); меламино-формальдегидные прессматериалы при темп-ре 150—170 °С и давлении 35—45 *Мн/м²* (350—450 *кгс/см²*). При конструировании изделий из А. необходимо учитывать чувствительность А. к резким перепадам темп-ры и изменениям толщины стенок.

Перспективна переработка прессматериалов из А. на *литьевых машинах* с предпластикацией; для этой цели разработана оптимальная конструкция червяка, исключающая возможность преждевременного отверждения материала.



Технологическая схема непрерывного производства пресспорошков на основе карбамидных смол *1* — емкость для формалина; *2* — мерник формалина, *3* — мерник воды; *4* — нейтрализатор формалина, *5*, *8*, *12* — дозировочные насосы; *6* — дозатор меламина (мочевины); *7* — аппарат непрерывного растворения, *9* — трубчатый реактор, *10* — трубчатый испаритель; *11* — пароотделитель, *13* — теплообменник, *14* — сборник конденсата; *15* — смеситель, *16* — ленточная сушилка, *17* — сборник сухого прессматериала; *18* — шаровая мельница; *19* — смеситель для усреднения добавок; *20* — пылеотделитель, *21* — вибрационное сито.

В головке предусмотрен очень короткий конический переход от цилиндра диаметром 40 *мм* к соплу диаметром 6—8 *мм*. Конструкцию червяка и режим обогрева цилиндра выбирают так, чтобы материал находился в расплавленном состоянии только в 3—4 последних витках нарезки червяка, к-рые располагают непосредственно в головке пластикатора. Благодаря этому при длительной остановке машины отвержденный в пластикаторе материал легко удаляется после съема головки. Цилиндр червяка в этом случае охлаждается, поэтому заполняющий его еще не расплавившийся материал не отверждается и м. б. переработан после нового пуска машины. В случае перегрева одновременно с отключением нагревателей в специальные охладительные каналы подают воздух или воду.

Головку литьевой машины нагревают ленточными нагревателями сопротивления до 105 °С. Давление подпора составляет 6—15 *Мн/м*²(60—150 *кгс/см*²), впрыска — 48 *Мн/м*²(480 *кгс/см*²). Допустимое время выдержки в цилиндре 10—15 *мин*. Производительность пропорциональна частоте вращения червяка (30—110 *об/мин*). См. *Литье под давлением реактопластов*.

Помимо прессования и литья под давлением, для переработки прессматериалов из А. применяют также *штранг-прессование*. За рубежом прессматериалы из А. выпускают под следующими фирменными названиями: пласкон, цимед (США), малмекс, стернит (Великобритания), эрвамин (Франция), полло-пас, альбамит (ФРГ) и др.

Слоистые пластики. Армирующими наполнителями для этих А. служат бумага, ткани, стеклянные и асбестовые волокна, а связующим — мочевино-, меламино- или мочевино-меламино-формальдегидные смолы. Для получения А. с нек-рыми специальными свойствами указанные смолы часто модифицируют, вводя в состав реакционной смеси при их получении различные амины (напр., дициандиамид, анилин, тиомочевину, гуанамин).

Пропитку наполнителя и последующую его сушку ведут на пропиточных агрегатах различных конструкций (см. *Пропитка наполнителей*), а прессование в листы — на многоэтажных *прессах*. Таким способом получают технич. или декоративные листовые материалы различной толщины (подробно см. *Текстолит*, *Стеклопластики*, *Декоративный бумажно-слоистый пластик*).

Прочность при растяжении стеклотекстолита на основе карбамидных смол (15 слоев ткани) 200—210 *Мн/м*² (2000—2100 *кгс/см*²). Он не растрескивается при напряжении 10 *кв* и не деформируется при нагревании до 150—200 °С. Механич. свойства стеклотекстолита ухудшаются на 25—30%, а диэлектрич. на 50% после пребывания в воде 24 *ч*.

Механические свойства стеклопластиков на основе меламино-формальдегидной смолы повышают предварительным аппретированием стеклоткани некоторыми кремнийорганическими соединениями. При этом прочность при статич. изгибе становится выше 490 *Мн/м*² (4900 *кгс/см*²), а водопоглощение снижается до 0,4%.

Пористые материалы. К А. относится мипора — легкий малогорючий тепло- и звукоизоляционный материал, получаемый при смешении амино-альдегидных смол с пенообразователем и катализатором отверждения (подробно см. *Мипора*).

Применение аминопластов. Карбамидные прессматериалы в большом количестве перерабатывают в изделия широкого потребления и детали электроосветительного оборудования, корпуса и трубки телефонов, корпуса радиоприемников, телевизоров, различной фурнитуры и т. д. Асбомассы используют для изготовления приборов зажигания, выключателей, деталей электрич. машин и др.

Из слоистых пластиков производят имитации под различные породы древесины, шпона и т. п. Их можно мыть теплой водой с мылом. Гигиеничность, стойкость к действию растворителей, нагреванию позволяют применять слоистые пластики для облицовки столов, стен киосков, корабельных переборок и др., а также в радиотехнике.

Лит. Bachmann A., Bertz T., Aminoplaste, 2 Aufl., Lpz., 1970; Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 2 изд., М.— Л., 1966; Справочник по пластическим массам, под ред. М. И. Гарбара, М., 1967; Wirpsza Z., Brzeziński I., Aminoplasty, 2 wyd., Warsz., 1970; Пик И. Ш., Прессовочные, литьевые и поделочные пластические массы, М.—Л., 1964; Услов Н. И. [и др.], Неметаллические материалы, М.— Свердловск, 1962; Плоткин Л. Г., Шалун Г. Б., Декоративные бумажно-слоистые пластики, М., 1968.

И. О. Елин, О. А. Тарахтунов.

АМИНОСТИРОЛОВ ПОЛИМЕРЫ (polyaminostyrenes, Polyaminostyrole, polyaminostyrènes).

В качестве мономеров используют *о*-, *м*-, *п*-аминостиролы и *п*-N,N-диметиламиностирол. Аминостиролы (А.) — сильно пахнущие бесцветные жидкости (см. таблицу), легко окисляющиеся на воздухе, обесцвечивающие бром и перманганат. О полимерах алкилстиролов с NH_2-группой в боковой цепи см. *Анионообменные смолы*.

Физические свойства аминостиролов (1 *мм рт. ст.* = 133,322 *н/м*²)

Аминостиролы		Темп-ра плавления, °С	Темп-ра кипения, °С/*мм рт. ст*	d_4^t	n_D^t
о-$NH_2C_6H_4CH{=}CH_2$	(I)	—	97—98/8	1,015 (21° С)	1,6130 (21° С)
м-$NH_2C_6H_4CH{=}CH_2$	(II)	—	112—115/12 64—66/0,5	1,0216 (20° С)	1,6062 (25° С)
п-$NH_2C_6H_4CH{=}CH_2$	(III)	23,5	98—100/4 76—81/2,5	1,012 (21° С)	1,6070 (25° С)
п-$(CH_3)_2NC_6H_4CH{=}CH_2$	(IV)	16—16,5	89/2,5	—	1,6097 (27° С)

Соединения I и III получают по схеме:

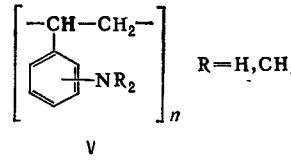
$$C_6H_5CH_2CH_2OCOCH_3 \xrightarrow{HNO_3} O_2NC_6H_4CH_2CH_2OCOCH_3 \xrightarrow[CH_3OH]{HCl}$$

$$\longrightarrow O_2NC_6H_4CH_2CH_2OH \xrightarrow[HCl]{Zn} H_2NC_6H_4CH_2CH_2OH \xrightarrow[KOH]{t}$$

$$\longrightarrow H_2NC_6H_4CH{=}CH_2$$

III образуется также при каталитич. дегидрировании *п*-аминоэтилбензола. II получают восстановлением *м*-нитроацетофенона с последующей дегидратацией образующегося *м*-аминофенилметилкарбинола. IV синтезируют дегидратацией *п*-диметиламинофенилметилкарбинола, полученного по Гриньяру из *п*-диметиламинобензальдегида.

Аминостиролы полимеризуются в инертной атмосфере по радикальному механизму под действием динитрила азодиизомасляной к-ты. Склонность к полимеризации убывает в ряду II > I > III > IV; II полимеризуется при 80°С в течение 5 *ч*; IV — при 120°С в течение длительного времени. Поли-*п*-аминостирол получают также нитрованием полистирола в мягких условиях с последующим восстановлением нитрогрупп. Аминостиролы сополимеризуются со стиролом, дивинилбензолом, акрилонитрилом, метилакрилатом и др.



V

А. п. (V) — желтоватые прозрачные хрупкие в-ва; их темп-ры размягчения колеблются в широких пределах в зависимости от способа получения. А. п. растворимы в к-тах; поли-*п*-диметиламиностирол — в бензоле, поли-*м*- и поли-*п*-аминостиролы — в пиридине и диметилформамиде. А. п.— слабоосновные анионообменные смолы. Они интенсивно окисляются на воздухе при 140—170 °С. *Полимераналогичные превращения* А. п. открывают широкие возможности для синтеза специальных типов ионообменников, твердых нерастворимых ферментов, а также светостойких недиффундирующих (полимерных) пигментов и др.

Лит.: Arcus C. L., Halliwell A., J. Chem. Soc., **1961**, 3708, **1962**, 2187, Синявский В. Г., Турбина А. И., Романкевич М. Я., Пластмассы, № 8, 63 (1963), Ackerman Th., Zundel G., Zwernemann K., Z. phys. Chem., Neue Folge, **49**, 331 (1966); Kucharski M., Polimery Tworzywa, 11, 253 (1966); Houben-Weyl, Bd 14, Tl 2, Stuttgart, 1963, S. 689, 696, 759; Arcus C. L., Still R. H., J. Chem. Soc., Ser. B, № 6, 401 (1966).

В. А. Даванков.

АМИНЫ (amines, Amine, amines) — органич. соединения азота, к-рые можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в аммиаке углеводородными радикалами. По числу замещенных водородов А. делят на первичные RNH_2, вторичные R_2NH и третичные R_3N. В зависимости от природы радикала различают алифатич., ароматич. и гетероциклич. А. Последние в данной статье подробно не рассматриваются, поскольку они имеют ограниченное применение в химии полимеров, за исключением их винильных производных (см. *Винилимидазола полимеры*, *Винилпиридинов полимеры*, *Винихинолина полимеры*).

Физические свойства. Низшие алифатич. первичные, вторичные и третичные А.— газы, средние — жидкости, высшие — твердые вещества. Простейшие ароматич. и гетероциклич. А.— жидкости (табл. 1, 2). Низшие алифатич. А. (C_1— C_6) хорошо растворимы в воде, спиртах, эфире; с увеличением длины углеводородной цепи растворимость в воде уменьшается. Ароматич. А., за исключением анилина, слабо растворимы в воде; с увеличением числа аминогрупп растворимость увеличивается. Простейшие алифатич. и ароматич. А.— бесцветные вещества; ароматич. А. на воздухе быстро темнеют. Низшие А. имеют запах аммиака, средние — неприятный рыбный, высшие почти лишены запаха.

Химические свойства. А.— органич. основания. Основность А. зависит от природы и числа радикалов, содержащихся в них. Алифатич. радикалы увеличивают основность, ароматич. уменьшают. Основность можно характеризовать величиной

$$pK_B = -\lg K_B, \quad K_B = \frac{[BH][OH]}{[B]^2}$$

где $B = NH_3, RNH_2, R_3NH, R_3N$

Таблица 1. Физические свойства нек-рых аминов

Амин	Темп-ра плавления, °С	Темп-ра кипения, °С	d_4^{20}	n_D^t
Первичные алифатические амины				
Метиламин	—92,5	—6,5	0,7691 (—70° С)	1,432 (17,5° С)
Этиламин	—80,6	16,6	0,759 (0 °С)	—
н-Пропиламин	—83	48,7	0,719	1,3901 (16° С)
Изопропиламин	—101,2	34	0,694 (15° С)	1,3770 (15,4° С)
н-Бутиламин	—50,5	77,8	0,7401	1,401 (20° С)
Изобутиламин	—85,5	68	0,736	1,3988 (17° С)
втор-Бутиламин	—104,5	63	0,724	1,3950 (16,7° С)
трет-Бутиламин	—67,5	46,4	0,696	1,3794 (18° С)
н-Амиламин	—55	104	0,7614	—
Изоамиламин	—	95—97	0,7505	—
трет-Амиламин	—105	78,5	0,7611 (0°С)	—
Вторичные алифатические амины				
Диметиламин	—96	7,4	0,6804	1,350 (17° С)
Диэтиламин	—50	55,5	0,7108 (18°С)	1,3875 (18° С)
Третичные алифатические амины				
Триметиламин	—124	3,5	0,622 (—5° С)	—
Триэтиламин	—114	89,5	0,7229	1,4003 (20° С)
Три-*н*-бутиламин	—	214	0,7782	—
Ароматические амины				
Анилин	—6,2	184,4	1,022	1,5863 (20° С)
α-Нафтиламин	50	301	1,131	—
β-Нафтиламин	110,2	306,1	1,061 (98° С)	—
о-Толуидин	—24,4	200—202	1,008 (20° С)	1,5688 (20° С)
м-Толуидин	—31,5	203—204	0,990 (25° С)	1,5711 (22° С)
п-Толуидин	44—45	200—201	1,046 (25° С)	—
2,3-Ксилидин	—15	221—222	0,991 (15° С)	1,570 (20° С)
3,4-Ксилидин	51	226	1,076	—
2-Хлорфениламин	—2	207	1,213	1,5895 (20° С)
1-Амино-2-нитробензол	71—72	225	1,442	—
о-Анизидин	5	225	1,098 (15° С)	1,5754 (20° С)
Дифениламин	54	302	1,159	—
Фенил α-нафтиламин	62	335*	—	—
N,N-Диметиланилин	2,5	192,5	0,956	1,5562 (20° С)
N-Метиланилин	—57	195,7	0,989	1,5702 (21,2° С)
Циклические и гетероциклические амины				
Циклогексиламин	—	134	0,891	1,4317 (20° С)
Пиперидин	—9	107—109	0,8620	1,4534 (20° С)
Морфолин	—	126—130	0,9998	—
Пиридин	—42	115,3	0,982	1,5092 (21° С)

* При 258 *мм рт. ст.*

Таблица 2. Физические свойства нек-рых диаминов (1 *мм рт. ст.* = 133,322 *н/м²*)

Диамин	Темп-ра плавления, °С	Темп-ра кипения, °С/*мм рт. ст*
Этилендиамин	8,5	116,1/760
Триметилендиамин	—	135,5/760
Тетраметилендиамин	27—28	158/760
Пентаметилендиамин	—	64/19,5
Гексаметилендиамин	40	196/760
Гептаметилендиамин	—	236—241/760
Октаметилендиамин	—	80—82/3
Нонаметилендиамин	37,5	258/760
Декаметилендиамин	60—61	139—141/2
о-Фенилендиамин	102	252/760
м-Фенилендиамин	62,8	287/760
п-Фенилендиамин	139,7	267/760
1,5-Диаминонафталин	190	—
Пиперазин	104	140/760
2-Метилпиперазин	65—66	155,6/746

Ниже приведены значения pK_B для различных А.:

Пирролидин	2,7	Бензиламин	4,7
Пиперидин	2,8	Аммиак	4,8
Диэтиламин	3,0	Морфолин	5,6
Циклогексиламин	3,2	Коллидин	6,7
Диметиламин	3,3	Имидазол	6,8
Этиламин	3,3	Диэтиланилин	7,4
Триэтиламин	3,3	α-Пиколин	7,9
Изопропиламин	3,4	γ-Пиколин	8,0
Пропиламин	3,4	Анизидин	8,7
Тетраметилендиамин	3,4	Пиридин	8,8
Метиламин	3,4	Диметиланилин	8,9
н-Бутиламин	3,4	Бензидин	9,0
1-Метилпропиламин	3,4	Хинолин	9,2
трет-Бутиламин	3,6	*п*-Хлоранилин	9,2
Изобутиламин	3,6	*N*-Метиланилин	9,2
Этилендиамин	4,0	Анилин	9,4
Пиперазин	4,2	*о*-Анизидин	9,5
Триметиламин	4,3	α-Нафтиламин	9,9
Аллиламин	4,5	β-Нафтиламин	10,1
Этаноламин	4,6	Дифениламин	13,2

Как видно из приведенных данных, простейшие алифатич. А.— более сильные основания, чем аммиак, ароматич.— менее сильные.

Первичные, вторичные и третичные А. реагируют с органич. и неорганич. к-тами с образованием солей. Устойчивость солей зависит от основности А. и силы к-ты. Так, алифатич. А. образуют с органич. к-тами хорошо кристаллизующиеся стабильные соли. Ароматич. А. дают устойчивые соли только с сильными к-тами. В нек-рых случаях, напр. для трифениламина, соли с сильными к-тами не образуются. Реакции А. с к-тами часто используют для идентификации А. и для их очистки, поскольку при действии щелочей легко выделяются свободные А.

При взаимодействии А. с органич. к-тами, их ангидридами или хлорангидридами при повышенных температурах образуются ацильные производные А., напр.:

$$RNH_2 + HOOCR' \longrightarrow [R\overset{+}{N}H_3\bar{O}OCR'] \longrightarrow RNHCOR' + H_2O$$

На этих реакциях основан синтез *полиамидов* различного строения.

При взаимодействии диаминов с различными производными органич. к-т, напр. эфирами тиоугольной к-ты, дихлоруглеродными эфирами, диуретанами, получаются политиомочевины (см. *Полимочевины*) и *полиуретаны*.

Характерной реакцией, позволяющей различать первичные, вторичные и третичные А., является их взаимодействие с азотистой к-той: алифатич. первичные А. при этом образуют первичные спирты, вторичные алифатич. и ароматич. А.— труднорастворимые нитрозамины, третичные алифатич. и ароматич. А.— соли; при взаимодействии ароматич. первичных А. в кислом р-ре с азотистой к-той получаются соли диазония:

$$C_2H_5NH_2 + HNO_2 \longrightarrow C_2H_5OH + N_2 + H_2O$$
$$(C_2H_5)_2NH + HNO_2 \longrightarrow (C_2H_5)_2N-NO + H_2O$$
$$C_6H_5NH_2 + HNO_2 \xrightarrow{HCl} [C_6H_5\overset{+}{N}{\equiv}N]Cl^- + H_2O$$

Первичные и вторичные А. могут вступать в реакции с соединениями, имеющими двойную и тройную связи. В нек-рых случаях реакцию проводят при повышенных темп-ре и давлении в присутствии катализаторов (напр., реакцию со стиролом и его производными или с ацетиленом). Взаимодействие А. с акрилонитрилом и эфирами акриловой к-ты протекает при комнатной темп-ре:

$$RNH_2 + CH_2{=}CHCN \longrightarrow RNHCH_2CH_2CN \xrightarrow{CH_2{=}CHCN}$$
$$\longrightarrow RN(CH_2CH_2CN)_2$$

Реакция А. с производными акриловой к-ты служит для аналитич. определения двойной связи мономеров акрилового ряда. Ее также используют для получения различных диаминов, необходимых для синтеза полимеров.

Первичные и вторичные А. легко реагируют с изоцианатами и изотиоцианатами с образованием алкилпроизводных мочевины и тиомочевины:

$$RNH_2 + R'-N{=}C{=}O \longrightarrow RNHCONHR'$$

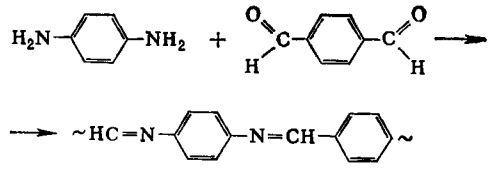
На этой реакции основано получение полимочевин или политиомочевин. Так, при взаимодействии диизоцианатов или диизотиоцианатов с диаминами получаются *полиуретаны* или их производные:

$$nH_2NRNH_2 + nOCNR'NCO \longrightarrow \sim NHRNHCONHR'NHCO \sim$$
$$nH_2NRNH_2 + nSCNR'NCS \longrightarrow \sim HNRNHCSNHR'NHCS \sim$$

Первичные и вторичные А. реагируют с альдегидами и кетонами с образованием шиффовых оснований:

$$RNH_2 + OCHR' \longrightarrow RN{=}CHR'$$

Если вместо А. и альдегидов использовать диамины и диальдегиды, напр. *п*-фенилендиамин и терефталевый диальдегид, то можно получить *полишиффовы основания*:



Первичные и вторичные А. реагируют с окисями алкиленов, напр. с окисью этилена, с образованием аминоспиртов, к-рые широко используют в химии полимеров:

$$RNH_2 + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \longrightarrow RNHCH_2CH_2OH \xrightarrow{\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2}}$$
$$\longrightarrow RN(CH_2CH_2OH)_2$$

Третичные А. при действии окислителей, напр. перекиси водорода, переходят в N-окиси аминов (аминоксиды):

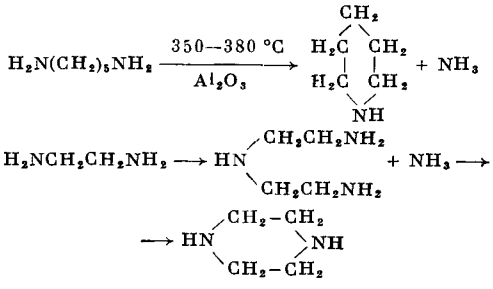
$$R_3N + [O] \longrightarrow R_3\overset{+}{N}\bar{O}$$

Эту реакцию используют для получения полимерных N-окисей, напр. N-окиси поли-4-винилпиридина (см. *Винилпиридинов полимеры*). При взаимодействии третичных А. с алкилирующими веществами, напр. с галогеналкилами, диметилсульфатом и т. п., образуются четвертичные аммониевые соли:

$$R_3N + XCH_2R' \longrightarrow R_3\overset{+}{N}CH_2R'X^- \ (X = Cl,\ Br,\ I)$$

На этой реакции основано получение полимерных четвертичных солей и сильноосновных *ионообменных смол*.

Для алифатич. диаминов характерно образование при высоких темп-рах циклич. или линейных иминосоединений:



При взаимодействии первичных и вторичных А. с нек-рыми хлоридами и хлорокисями серы и фосфора получаются след. соединения:

$$2R_2NH + S_2Cl_2 \longrightarrow R_2NS-SNR_2$$
$$2R_2NH + SOCl_2 \longrightarrow R_2NSONR_2$$
$$3R_2NH + PCl_3 \longrightarrow (R_2N)_3P$$

На этих реакциях основан синтез серо- и фосфорсодержащих полимеров.

При конденсации первичных и вторичных А. с формальдегидом и кетонами, содержащими подвижный водород, образуются аминокетоны:

$$RNH_2+HCOH+HCH_2COR' \longrightarrow RNHCH_2CH_2COR'$$

Реакцию используют для модификации различных полимеров.

Первичные А. взаимодействуют с хлороформом в присутствии спиртового р-ра щелочи с образованием изонитрилов:

$$RNH_2+CHCl_3+3KOH \longrightarrow RNC+3RCl+3H_2O$$

Алифатич. первичные и вторичные А. реагируют с хлором или бромом (хлорноватистой и бромноватистой к-тами), образуя моно- и ди-N-хлор- и N-бромамины, напр.:

$$C_2H_5NH_2 \xrightarrow{Cl_2} C_2H_5NHCl \xrightarrow{Cl_2} C_2H_5NCl_2$$

Ароматич. А. в подобных условиях окисляются или образуют продукты замещения в ядро.

Получение. А. получают взаимодействием аммиака или его производных с алкилирующими веществами, напр. с галогеналкилами или диалкилсульфатами. Конечным продуктом реакции является смесь первичных, вторичных, третичных А. и четвертичных аммониевых солей. Однако при избытке аммиака можно получить только первичный А. Так, при взаимодействии дихлорэтана с большим избытком аммиака получается этилендиамин:

$$2NH_3+ClCH_2CH_2Cl \longrightarrow H_2NCH_2CH_2NH_2\cdot 2HCl$$

При пропускании смеси паров аммиака и спирта над окислами металлов (Al или Th) при 250—350 °C получаются простейшие А.:

$$ROH+NH_3 \longrightarrow RNH_2+H_2O$$
$$ROH+R_2NH \longrightarrow R_3N+H_2O$$

Первичные А. легко образуются при щелочном омылении изоцианатов или изонитрилов:

$$RNCO+H_2O \xrightarrow{[HO^-]} RNH_2+CO_2$$

Алифатич. и ароматич. А. получают восстановлением азотсодержащих органич. соединений с нитро-, нитрозо-, азо-, гидразо-, нитрильными, оксимными и др. группами, напр.:

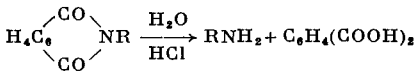
$$RNO_2 \xrightarrow{[H]} RNH_2$$
$$R\equiv N \xrightarrow{[H]} RCH_2NH_2$$
$$RCH{=}NOH \xrightarrow{[H]} RCH_2NH_2$$

Иногда синтез проводят в присутствии катализаторов.

В технике А. часто синтезируют из амидов к-т обработкой галогенами в щелочной среде. При этом образуются первичные А., содержащие на один атом углерода меньше, чем исходный амид:

$$RCONH_2+Br_2+4NaOH \longrightarrow RNH_2+Na_2CO_3+2NaBr+2H_2O$$

Распространенный метод синтеза первичных А.— гидролиз N-замещенных фталимида:



Метод используется гл. обр. для лабораторного получения моно- и диаминов.

Отдельные представители. Анилин. В пром-сти этот А. получают восстановлением нитробензола железом (чугунные стружки) в присутствии электролитов

$$C_6H_5NO_2+3Fe+4H_2O \longrightarrow C_6H_5NH_2+3Fe(OH)_2$$
$$C_6H_5NO_2+6Fe(OH)_2+4H_2O \longrightarrow C_6H_5NH_2+6Fe(OH)_3$$

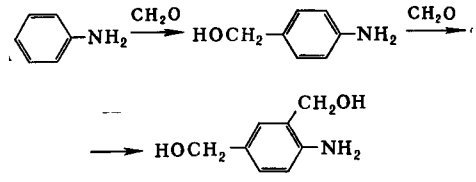
или аминированием хлорбензола при 200 °C и 6—10 *Мн/м*²(60—100 *кгс/см*²) в присутствии соединений одновалентной меди:

$$C_6H_5Cl+2NH_3 \longrightarrow C_6H_5NH_2+NH_4Cl$$

Реже анилин получают аминированием фенола под давлением:

$$C_6H_5OH+NH_3 \longrightarrow C_6H_5NH_2+H_2O$$

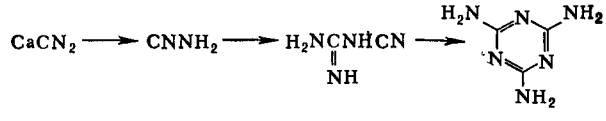
Химич. свойства анилина обусловлены наличием аминогруппы и ароматич. кольца. Как основание, анилин образует соли с сильными к-тами. Аминогруппа реагирует с ацилирующими и алкилирующими соединениями. При полном алкилировании образуются четвертичные соли, при взаимодействии с металлами — анилиды металлов. Анилин легко диазотируется, с ароматич. альдегидами дает шиффовы основания. Аминогруппа является *орто* — *пара* = ориентантом; при галогенировании анилина образуется 2,4,6-тригалогенанилин. При нитровании (аминогруппа блокируется ацилированием) и сульфировании замещение идет в *пара*-положение. Анилин легко реагирует с формальдегидом, образуя как низкомолекулярные вещества, так и полимеры. При соотношении компонентов 1 : 1 в кислой среде (pH4) из анилина и формальдегида получают *п*-аминобензиловый спирт; при избытке формальдегида образуется 2,4-диметилоланилин:



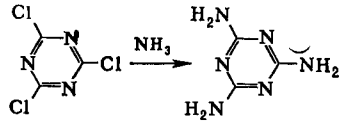
При нагревании аминобензилового спирта и диметилоланилина в сильнокислой среде получаются *анилиноформальдегидные смолы.*

Анилин — сильный кровяной яд. В больших концентрациях весьма опасен. Предельно допустимая концентрация анилина в воздухе 5 *мг/м*³.

Меламин (2,4,6-триамино-1,3,5-триазин, амид циануровой к-ты). В пром-сти меламин получают из цианамида кальция:

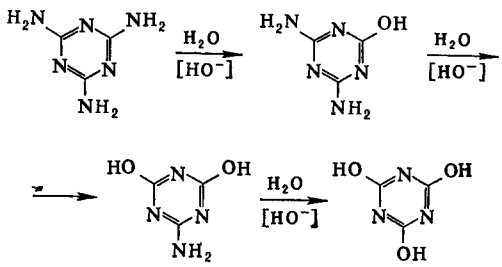


Механизм реакции полностью не выяснен. По другому способу меламин получают из мочевины и аммиака. В лаборатории этот амин синтезируют, аминируя цианурилхлорид:



Меламин — слабое основание, образующее соли с сильными к-тами; плохо растворяется в воде. При кипячении меламина со щелочью происходит последовательное замещение аминогрупп с образованием аммелида,

аммелина и циануровой к-ты:



При взаимодействии меламина с формальдегидом на первой стадии в нейтральной или слабощелочной среде образуется метилольное производное меламина, к-рое при нагревании дает *меламино-формальдегидную смолу*.

Алифатич. диамины. Диамины — исходные вещества для получения ряда промышленных полимеров, напр. полиамидов, полиуретанов. Их используют также для лабораторного синтеза полимеров. Кроме того, они являются исходным сырьем для синтеза широко применяемых в полимерной химии соединений — диизоцианатов.

Диамины получают гидрированием динитрилов, аминированием дигалогеналкилов и гидролизом диамидов дикарбоновых к-т.

Тетраметилендиамин, применяемый для получения полиамидов, синтезируют из синильной к-ты и акрилонитрила при 100 °С в присутствии незначительных количеств цианистого калия с последующим гидрированием образующегося динитрила янтарной к-ты:

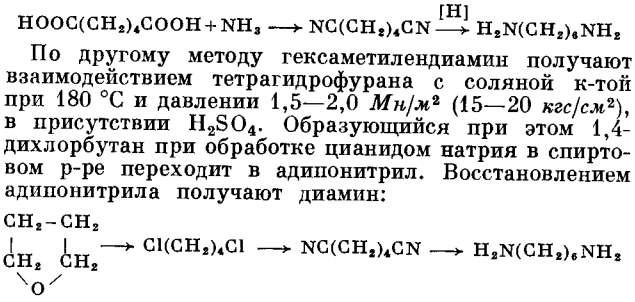
$$CH_2{=}CHCN + HCN \longrightarrow NCCH_2CH_2CN \xrightarrow{[H]} H_2N(CH_2)_4NH_2$$

Для того чтобы избежать образования побочного продукта — пирролидина, в реакционную смесь вводят аммиак.

Наибольшее значение для синтеза полиамидов имеет гексаметилендиамин. Существует несколько методов его получения. По одному из них смесь паров адипиновой к-ты и аммиака пропускают над дегидратирующим катализатором (напр., силикагелем или фосфатом бора) при 300—375 °С. Образующийся адипонитрил затем гидрируют в присутствии различных катализаторов:

$$HOOC(CH_2)_4COOH + NH_3 \longrightarrow NC(CH_2)_4CN \xrightarrow{[H]} H_2N(CH_2)_6NH_2$$

По другому методу гексаметилендиамин получают взаимодействием тетрагидрофурана с соляной к-той при 180 °С и давлении 1,5—2,0 *Мн/м*² (15—20 *кгс/см*²), в присутствии H_2SO_4. Образующийся при этом 1,4-дихлорбутан при обработке цианидом натрия в спиртовом р-ре переходит в адипонитрил. Восстановлением адипонитрила получают диамин:



Высшие диамины (гепта-, окта-, декаметилендиамины) получают из соответствующих динитрилов. Их можно получить также расщеплением диамидов дикарбоновых к-т. Нек-рые из этих диаминов, напр. декаметилендиамин, используют для синтеза полиамидов. Для увеличения растворимости полимеров в органич. веществах используют вторичные диамины, напр. N,N′-диметил-, N,N′-диэтил-, N,N′-диизопропилгексаметилендиамины, или пиперазин и его производные — 2,5- или 2,6-диметил- и 2,3,5,6-тетраметилпиперазин. Отсутствие в полиамидах на основе таких диаминов водородных связей делает эти полимеры более эластичными и растворимыми материалами, чем полиамиды из соответствующих незамещенных А.

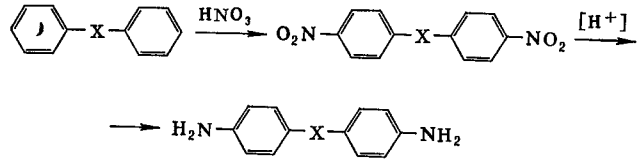
Для получения гидрофильных полимеров используют диаминоэфиры. Так, полимер на основе 1,2-ди-β-аминоэтоксиэтана $H_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2$ и адипиновой к-ты растворим в горячей воде. Диамины, содержащие в цепи эфирные и аминные группы, легко образуются из акрилонитрила и гликоля или диамина:

$$CH_2{=}CHCN + HOROH \longrightarrow NCCH_2CH_2OROCH_2CH_2CN \longrightarrow H_2N(CH_2)_3ORO(CH_2)_3NH_2$$

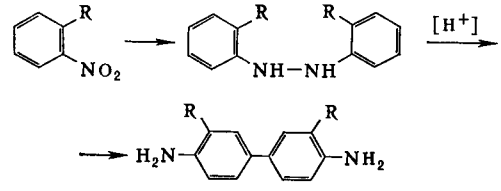
$$CH_2{=}CHCN + H_2NRNH_2 \longrightarrow NCCH_2CH_2NHRNHCH_2CH_2CN \longrightarrow H_2N(CH_2)_3NHRNH(CH_2)_3NH_2$$

Такие диамины — вязкие жидкости с высокими температурами плавления.

Ароматич. диамины и тетрамины. Эти соединения синтезируют в среде инертного газа. Ароматич. диамины получают нитрованием соответствующих соединений с последующим восстановлением нитропроизводных:

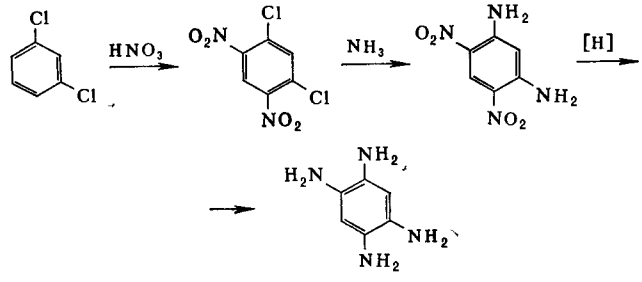


где X = O,S,CH_2SO_2,CO и др. Бензидин, толидин, дианизидин и др. диамины ряда дифенила синтезируют из соответствующих гидразосоединений с помощью так наз. бензидиновой перегруппировки:

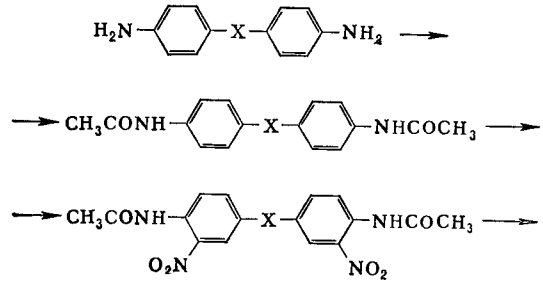


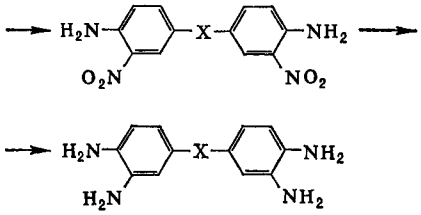
где R = H,CH_3,OCH_3.

Простейший тетрамин — 1,2,4,5-тетраминобензол получают из *м*-дихлорбензола по схеме:



Обычно тетрамины синтезируют из диаминов, предварительно блокируя аминогруппы ацилированием:





где X = O, S, SO, SO_2, CH_2, CO.

Ниже приведены темп-ры плавления в °С нек-рых наиболее употребляемых в синтезе полимеров диаминов (см. также табл. 2) и тетраминов:

бензидин	—128	3,3′-диаминобензидин	179—180
4,4′-метилендианилин	87—91	3,3′,4,4′-тетраминодифениловый эфир	150—151
4,4′-диаминодифениловый эфир	187—189	3,3′,4,4′-тетраминодифенилсульфид	102,5—103
4,4′-диаминодифенилсульфон	174	3,3′,4,4′-тетраминодифенилсульфон	174—175
3,3′-диоксибензидин	285—288		
1,2,4,5-тетраминобензол	276—277		

Диамины и тетрамины быстро окисляются и темнеют при хранении на воздухе; нек-рые из них обладают канцерогенными свойствами (напр., бензидин). Более стабильны дихлоргидраты или тетрахлоргидраты этих соединений.

Ароматич. диамины и тетрамины широко используют для синтеза термостойких полимеров, содержащих в основной цепи макромолекулы гетероциклы различного строения. Нек-рые из таких полимеров, напр. полипиромеллитимиды, получают в промышленном масштабе. Подробно о них см. *Полиимиды*, *Полибензтиазолы*, *Полибензоксазолы*, *Полиимидазолы*.

Применение в химии и технологии полимеров. Сырье для синтеза полимеров и мономеров. На основе алифатич. и ароматич. А. получают *полиамиды*, *полиимиды*, *полимочевины*, *амино-альдегидные смолы*. В большом количестве они применяются для синтеза диизоцианатов (см. *Изоцианаты*). Кроме того, алифатич. А. применяют для синтеза *анионообменных смол*.

Катализаторы полимеризации. Для синтеза полиуретанов в качестве катализаторов используют различные третичные А. (пиридин, пиколин, N, N′-диметилпиперазин, диметиламиноциклогексан, диметиланилин). Наибольшей каталитич. активностью обладают алифатич. А., менее эффективны гетероциклические.

Для синтеза полиформальдегида из мономерного формальдегида в качестве катализаторов используют трибутиламин, N, N′-диметиламинобензальдегид, октадецилдиметиламин, диметиламиноэтанол, морфолин, диметил-*n*-аминоазобензол. Реакция протекает по ионному механизму; вода, присутствующая в небольшом количестве в реакционной системе, действует как сокатализатор. При полимеризации формальдегида используют также четвертичные соли А., напр. тетрабутиламмонийлаурат.

А. применяют как катализаторы при полимеризации N-карбоксиангидридов, для ускорения распада перекисей при радикальной полимеризации виниловых мономеров. Часто их добавляют для разрушения остатков ионного катализатора, особенно при катионной полимеризации и полимеризации на катализаторах Циглера — Натта.

Отвердители эпоксидных смол. Наиболее широко применяемые отвердители *эпоксидных смол* при комнатной темп-ре — А. и их производные [пиперидин, бензилдиметиламин, анилин и продукты его конденсации с альдегидами, этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилэнтетрамин, диаминодициклогексиламин, алифатич. оксиполиамины, напр. N-(2-оксипропил)-этилендиамин, фенилендиамины, диаминодифенилметан и др. В зависимости от количества введенного А. они действуют как катализаторы *отверждения* или как «сшивающие» агенты.

Антиоксиданты, антиозонанты. А., гл. обр. ароматич., широко применяют для стабилизации полимеров. Они могут действовать как ингибиторы радикальных процессов или же нейтрализовать кислые вещества, способные вызвать гидролиз полимера. Введение ароматич. А. в полимеры в ряде случаев приводит к повышению их термостойкости.

В качестве стабилизаторов могут применяться фенил-α-нафтиламин, N,N-ди-β-нафтил-*n*-фенилендиамин, N,N′-дифенил-*n*-фенилендиамин, N-изопропил-N′-фенил-*n*-фенилендиамин, 6-этокси-1,2-дигидро-2,2,4-триметилхинолин. Иногда для стабилизации используют смеси различных А. (см. *Антиоксиданты*, *Антиозонанты*).

А. могут употребляться также в качестве растворителей (пиридин, хинолин и их метильные производные, пиперидин, N-метил- и N-этилпиперидины, морфолин, диметиланилин, триэтиламин и др.).

Лит. Робертс Дж., Касерио М. К., Основы органической химии, пер. с англ., ч. 2, М., 1968; Ненитцеску К. Д., Органическая химия, пер. с рум., т. 1, М., 1962; Каррер П., Курс органической химии, пер. с нем., Л., 1960; Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, 2 ed., v. 1, N. Y., 1963, Encyclopedia of polymer science and technology, v. 1, N. Y.— [a.o.], 1964. *Е. Ф. Разводовский.*

АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ полимеров (amorphous state, amorpher Zustand, état amorphe) — конденсированное состояние полимеров, не имеющих кристаллич. строения. Аморфные полимеры могут существовать в трех *физических состояниях* — стеклообразном, высокоэластич. и вязкотекучем. В А. с. находятся также р-ры полимеров и полимерные студни.

А. с. характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении образующих тело частиц при наличии ближнего порядка. Понятие «ближний порядок», простое для случая малых молекул низкомолекулярных веществ, требует более глубокого анализа в случае полимеров.

Ближний и дальний порядок в полимерных телах. Ближний порядок означает известную согласованность в расположениях частиц, находящихся близко, и быструю потерю этой согласованности по мере увеличения расстояния между ними. Однако в случае макромолекул такое определение несколько неопределенно, т. к. относительно свободное движение *сегментов макромолекул*, возникающее вследствие гибкости макромолекул, обусловливает независимость упорядоченности соседних сегментов и самих макромолекул. Кроме того, возникает двойственность в понятиях «близко» и «далеко», т. к. расстояния, достаточно малые по отношению к длине цепной макромолекулы, м. б. очень большими по отношению к размеру сегмента. Следовательно, если возникает ближний порядок в расположении макромолекул, то упорядочение сегментов может соответствовать как ближнему, так и дальнему порядку, т. к. оно способно простираться на расстояния, намного превышающие размеры сегментов. Поэтому в случае полимеров всегда необходимо указывать, об упорядоченности каких структурных элементов идет речь (макромолекул или их сегментов).

Одно из следствий относительности понятия «близко» и «далеко» у полимеров — потеря однозначной связи между данными различных методов исследования структуры и свойств полимерных тел, в частности рентгеноструктурного и термодинамич. Напр., при рентгеноструктурном исследовании низкомолекулярных веществ можно с полной уверенностью утверждать, что обнаружение наличия или отсутствия трехмерного дальнего порядка в расположениях молекул свидетельствует о

наличии или отсутствии кристаллич. состояния. В случае же полимеров такой вывод м.б. ошибочным. Если цепные макромолекулы обладают большой жесткостью, то их форма в зависимости от химич. строения м. б. подобна (в предельных случаях) длинному стержню (вытянутая конформация) или шару (свернутая конформация). Естественно, что вытянутые жесткие макромолекулы вследствие взаимодействия (к-рое м. б. очень сильным при наличии, напр., гидроксильных групп) будут располагаться не хаотически, а упорядоченно. Возникающий при этом ближний порядок будет проявляться как в почти строгой параллельности самих длинных жестких «палочек»,так и во взаимном расположении сильно взаимодействующих или больших по объему групп атомов в соседних макромолекулах. Такой ближний порядок макромолекул может простираться на расстояния, сравнимые с их размерами, к-рые для полимеров с большой мол. массой огромны. Поэтому звенья таких жестких макромолекул также оказываются расположенными в хорошем трехмерном порядке и притом на настолько больших по сравнению с их размерами расстояниях, что рентгеноструктурное исследование при дифракции под большими углами часто приводит к заключению о наличии дальнего порядка в расположениях звеньев, т. е. о кристаллич. состоянии такого полимера. Между тем термодинамич. исследования того же полимера ясно показывают отсутствие каких-либо фазовых превращений при переходе от такого твердого полимера к хорошо текущему его р-ру, что однозначно свидетельствует о жидком, а не кристаллич. *фазовом состоянии.*

Это противоречие особенно ярко проявляется в тех случаях, когда макромолекулы такого полимера находятся в *ориентированном состоянии* во всем объеме тела. Ориентация макромолекул, возникающая либо при синтезе, либо вследствие внешних воздействий, весьма длительно сохраняется в случае стеклообразного состояния аморфного полимера и имеет своим следствием анизотропию ряда макроскопич. свойств (механич., оптич. и др.), что при поверхностном рассмотрении свидетельствует в пользу рентгеноструктурных данных о кристалличности изучаемого тела. Хорошая ориентация приводит к распадению колец на дебаеграммах на систему почти точечных рефлексов, что также «подтверждает» кристалличность. Однако, напр., в случае целлюлозы ориентация и дезориентация макромолекул и их переход в р-р происходят совершенно непрерывно без каких-либо фазовых превращений. Поэтому целлюлоза и др. полимеры, обладающие подобными же особенностями, должны рассматриваться как аморфные стеклообразные тела, обладающие настолько хорошо выраженным ближним порядком в расположениях их вытянутых жестких и сильно взаимодействующих макромолекул, что трехмерная упорядоченность звеньев практически не отличается от упорядоченности, характерной для поликристаллич. тел.

Поскольку понятие «фаза» является термодинамическим, а не структурным, аморфные тела, подобные целлюлозе, следует считать жидкими фазами, находящимися в твердом *агрегатном состоянии.* При этом необходимо заметить, что двойственность понятий «близко» и «далеко», а также огромные размеры макромолекул и наличие *надмолекулярной структуры* требуют очень осторожного применения к полимерам многих привычных физич. понятий, в частности термодинамич., и хорошо приложимых к низкомолекулярным телам закономерностей.

В качестве другого важного примера расхождения критериев, позволяющих обычно определить, является ли тело аморфным или кристаллич., можно привести кристаллы полимеров, макромолекулы к-рых свернуты. Такие свернутые шарообразные макромолекулы, являющиеся простейшими *глобулами*, в нек-рых случаях укладываются в трехмерном порядке, образуя ограненный кристалл. Такое полимерное тело имеет дальний порядок в расположениях макромолекул и, следовательно, находится в *кристаллическом состоянии.* Это подтверждается термодинамич. исследованиями, а также рентгеноструктурными исследованиями при дифракции под малыми углами, обнаруживающими большие периоды пространственной кристаллич. решетки, соответствующие размерам глобул. Однако данные рентгеноструктурных исследований при дифракции под большими углами, анализируемые без учета др. данных, могут привести к выводу об аморфности такого кристалла, если звенья в свернутой макромолекуле обладают лишь ближним порядком, т. е. если такие глобулы сами по себе аморфны.

Надмолекулярные структуры в аморфных полимерах. Особенности строения полимерных тел в А. с. связаны не только с наличием двух элементов структуры макромолекул и их сегментов (или звеньев), но и с образованием различных агрегатов макромолекул — элементов надмолекулярной структуры.

В аморфных стеклообразных полимерах макромолекулы агрегируются в более или менее вытянутые пачки, способные, в свою очередь, к образованию более сложных структур, вплоть до структур дендритного типа. Известны также аморфные стеклообразные полимеры иного строения, у к-рых свернутые в глобулы макромолекулы агрегируются в своеобразные гроздья почти шарообразной формы. У аморфных высокоэластичных полимеров обнаружены своеобразные надмолекулярные структуры, названные полосатыми. Получены также данные, доказывающие существование простейших элементов надмолекулярной структуры во всех остальных типах аморфных полимеров (расплавах, р-рах, студнях).

Т. обр., смысл термина «аморфное состояние», первоначально означавшего отсутствие каких-либо форм упорядочения частиц тела, претерпел существенное изменение. Применение этого термина для полимерных тел требует дальнейшего расширения определения понятия, а именно допущения не только ближнего порядка в расположениях частиц, но и более совершенных упорядоченных образований — простейших форм надмолекулярной структуры полимеров.

Структурные превращения в аморфных полимерах. Наличие различных структур в аморфных полимерах обусловливает существование в таких телах структурных превращений и связанных с этим особенностей физич. свойств, а также кинетики их изменений.

Поскольку всякое структурное превращение обусловлено изменениями во взаимном расположении структурных элементов того или иного типа (перегруппировкой, распадом, агрегацией), то полимеры в А. с. обнаруживают сложный комплекс *релаксационных явлений*, обусловленных не только изменениями в расположении длинных гибких макромолекул, как это предполагалось ранее, но и всеми другими процессами изменения упорядоченности. При этом следует подчеркнуть, что вследствие больших размеров элементов надмолекулярной структуры и высокой вязкости аморфных полимерных тел (за исключением их р-ров низкой концентрации) все структурные превращения полимеров в А. с. при не очень высоких темп-рах происходят чрезвычайно медленно и иногда трудно регистрируемы. Однако эти процессы м. б. ускорены нагреванием, *пластификацией*, а также действием внешних механич. сил. Напр., вынужденная высокоэластич. деформация, развивающаяся под действием достаточно больших одноосно растягивающих напряжений, превращает исходное изотропное аморфное полимерное тело в одноосно ориентированное анизотропное аморфное тело. Т. обр., происходит ярко выраженное структурное превращение аморфного полимерного тела, состоящее как в изменении расположений

макромолекул, так и в преобразовании элементов надмолекулярной структуры тела.

При ориентации макромолекул полимерное тело существенно изменяет весь комплекс своих свойств — появляется анизотропия упругих, прочностных, оптич. и ряда др. физич. свойств. Переход от изотропного аморфного тела к анизотропному может происходить: 1) постепенно — через состояния с различной степенью ориентации, а следовательно, и анизотропии; 2) путем четко выраженного скачкообразного изменения, напр. путем образования т. наз. «шейки» при растяжении стеклообразных полимерных тел. В последнем случае структурные превращения в пределах аморфного состояния во многом похожи на фазовые превращения тел в кристаллич. состоянии, хотя и не являются ими. Это сходство обусловлено тем, что фазовые превращения в кристаллич. состоянии также являются одним из типов структурных превращений в твердых телах.

Особенности физических свойств аморфных полимеров. Поскольку всякое структурное превращение в А. с. требует времени, что проявляется, как ранее упоминалось, в релаксационных явлениях, многие свойства аморфных полимерных тел очень чувствительны к скорости внешних воздействий, а также к темп-ре. Так, высокоэластич. линейный полимер ведет себя как стеклообразный (иногда даже хрупкий) при достаточно высоких скоростях деформации или при низких темп-рах (см. *Стеклообразное состояние*), но проявляет текучесть, характерную для вязкотекучего состояния, т. е. для жидкого по агрегатному состоянию аморфного полимера, при достаточно медленных силовых воздействиях или при достаточно высоких темп-рах. Поэтому полимеры в А. с. являются упруговязкими телами при линейном строении их макромолекул и вязкоупругими телами при образовании прочной пространственной структуры.

Всякое воздействие, влияющее на подвижность частиц в аморфных телах, напр. изменение темп-ры или внешнего давления, структурные превращения, отражается также и на таких физич. свойствах, как, напр., *газопроницаемость*, *диэлектрические свойства*.

Различия в упорядоченности структурных элементов, обусловленные структурными превращениями, приводят к различию в плотностях, свободных энергиях и др. термодинамич. параметрах одного и того же по химич. составу и строению аморфного полимера. Однако полимер в А. с. всегда характеризуется меньшими значениями плотности и бо́льшими значениями свободной энергии, чем тот же полимер в кристаллич. состоянии. Необходимо также обратить внимание на значение особенностей полимеров в А. с. для понимания свойств кристаллич. полимеров. Последние всегда содержат в своем объеме разные нарушения дальнего порядка. К их числу относятся области, незакристаллизовавшиеся из-за нарушения регулярности строения цепей или возникновения при кристаллизации внутренних напряжений, «отставшие» в кристаллизации области, к-рые по каким-либо причинам были до начала кристаллизации аморфного полимера в более разупорядоченном состоянии, чем остальные. К числу таких нарушений относят также и закономерно возникающие нарушения порядка в расположении звеньев макромолекул в кристаллич. образованиях (участки макромолекул, осуществляющие складывание их при образовании простейших элементов кристаллич. структуры,— см. *Надмолекулярные структуры*, *Кристаллическое состояние*). Все эти нарушения дальнего порядка приводят к проявлению в свойствах кристаллич. полимеров определенных черт, характерных для полимеров в А. с. Это дало повод к развитию представлений о двухфазности кристаллич. полимеров и оценки соотношения кристаллич. и аморфных областей при помощи т. наз. степени кристалличности полимеров. Однако такое представление, позволяя формально описать поведение реальных кристаллич. полимеров, никак не учитывает разнообразие элементов надмолекулярной структуры кристаллич. и аморфного типа. Правильное понимание разнообразия строения кристаллич. элементов структуры и присущей им дефектности упорядочения, а также разнообразия упорядоченностей областей кристаллич. полимера, находящихся в А. с., совершенно необходимо для объяснения сложных, часто кажущихся противоречивыми результатов физич. исследований полимеров в кристаллич. состоянии. Естественно, что и сам процесс кристаллизации полимера можно правильно понять только при учете характерных особенностей упорядоченности разных структурных элементов, образующих полимер в А. с., а также происходящих в нем структурных превращений.

Лит.: Кобеко П. П., Аморфные вещества, М.— Л., 1952; Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М., 1967, Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л., Колл. ж., **19**, № 2, 131 (1957), Бакеев Н. Ф., Журн. ВХО, **9**, № 6, 630 (1964); Каргин В. А., Усп. химии, **35**, в. 6, 1006 (1966).

Г. Л. Слонимский.

АМФОТЕРНЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ, полиамфолиты, биполярные ионообменные смолы (amphoteric ion exchange resins, amphotere Ionenaustauscherharze, résines échangeuses d'ions amphotères), — органич. иониты, в макромолекулах к-рых содержатся как кислотные, так и основные группы. К А. и. с. по свойствам близки *белки* и *полипептиды*. Синтетич. А. и. с. могут обладать линейной или трехмерной структурой.

Получение. А. и. с. получают следующими тремя принципиально различными методами.

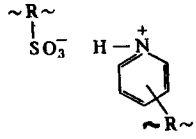
1. Сополимеризацией или поликонденсацией: а) соединений с двумя противоположно заряженными ионогенными группами, напр. сополимеризацией винилбензилхлорида, аминированного аминокислотами, с дивинилбензолом или сополиконденсацией антраниловой к-ты с резорцином и формальдегидом; б) монофункциональных соединений, напр. сополимеризацией винилпиридинов с различными к-тами (акриловой, стиролфосфоновой, фумаровой и др.) и их производными в присутствии сшивающих агентов или сополиконденсацией феноксиуксусной к-ты с формальдегидом и N,N-диметилфеноксиэтиламином.

2. Полимераналогичными превращениями: а) введением ионогенных групп в сополимеры, напр. гидролизом сополимера стирола и метилметакрилата с дивинилбензолом с последующим хлорметилированием и аминированием стирольных звеньев; б) аминированием хлорметилированных сополимеров аминами с кислотной функцией (аминокислоты, аминосульфокислоты, аминофосфоновые к-ты и т. п.). Так, взаимодействием хлорметилированного сополимера (стирол+дивинилбензол) с иминодиуксусной к-той в промышленном масштабе получают смолу дауекс А-1. Подобные смолы получают также аминированием исходных полимеров аминоэтанолами с последующим окислением образовавшихся продуктов; в) алкилированием аминогруппы полимера с одновременным введением дополнительной кислотной функции. В качестве алкилирующих агентов используют хлоралкилкарбоновые, хлоралкилфосфоновые к-ты и их производные, а также смесь формальдегида с диалкилфосфитами.

3. Полимеризацией мономера, содержащего ионогенные группы, в трехмерной сетке сополимера с противоположно заряженными ионогенными группами. Так, полимеризацией акриловой к-ты на сильноосновном анионите в промышленности получают смолу ретардион-11А8. Подобного рода система наз. «змея в клетке». При полимеризации цепь растущей макромолекулы («змея») тесно оплетает цепи трехмерной сетки («клетки») и не может быть удалена из последней при промывке электролитами.

Свойства. Наиболее изучены А. и. с. полимеризационного типа, обладающие достаточно однородной структурой. А. и. с. поликонденсационного типа обладают меньшей однородностью и стабильностью трехмерной сетки, что в большой мере затрудняет воспроизводимость сорбционных характеристик.

В макромолекулах А. и. с. группы противоположной полярности фиксированы в полимерном каркасе (геле) на расстояниях, допускающих их прямое взаимодействие друг с другом. Это обусловливает большую специфику сорбционных процессов в А. и. с. даже по сравнению с сорбцией на смешанных слоях катионит-анионит с аналогичными группами. При взаимодействии противоположно заряженных ионогенных групп в геле образуется структура с межмолекулярными солевыми связями (внутрисолевая форма ионита, ВС-форма):



Это обусловливает значительные различия А. и. с. и монополярных ионитов по ряду свойств (набухание, электропроводность, термостабильность и т. п.). Наличие ВС-формы доказывается многими физич. и химич. методами.

В идеальном случае для А. и. с. характерно стехиометрич. соотношение кислотных и основных групп, предполагающее возможность 100%-ного образования ВС-формы. Наличие в А. и. с. ионогенных групп в свободном (не связанном в ВС-форму) состоянии обусловливает протекание обычных реакций *ионного обмена*, в то время как для истинных А. и. с. характерен не ионный обмен, а так наз. «ионная задержка», т. е. замедление движения ионов сильных электролитов при разделении на А. и. с. в хроматографич. колонках смесей сильных и слабых электролитов.

Достоинством А. и. с. как адсорбентов является возможность их регенерации при промывке водой (для регенерации монополярных ионитов используют р-ры к-т или щелочей). При этом заряженные ионогенные группы А. и. с. подвергаются т. наз. гидролизу Доннана (см. *Ионный обмен*). Ниже приведены схемы гидролиза А. и. с. с сульфо- и аммониевыми группами, сорбировавшего NaCl:

$$\begin{matrix} | \\ R-SO_3^-Na^+ + HO^-H^+ \\ | \\ R-NR_3^+Cl^- + H^+OH^- \\ | \end{matrix} \rightleftharpoons \left[\begin{matrix} | \\ R-SO_3^-H^+ + Na^+OH^- \\ | \\ R-NR_3^+OH^- + H^+Cl^- \\ | \end{matrix}\right] \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \begin{matrix} | \\ R-SO_3^- \\ | \\ R-NR_3^+ \\ | \end{matrix} + NaCl + H_2O$$

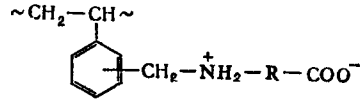
где R — остаток макромолекулы.

Приведенные равновесные реакции протекают одновременно или последовательно даже в набухшем ионите. Промывка водой сдвигает равновесие и способствует образованию ВС-формы.

Аналогичная картина наблюдается в случае сорбции щелочи. Основные группы ионита, даже обладая меньшей основностью по сравнению с сорбируемой щелочью, благодаря большей концентрации вытесняют ионы металла из солей.

Полнота и скорость образования ВС-формы зависят от силы свободной (отрегенерированной) ионогенной группы в А. и. с.; наибольшая скорость наблюдается, когда свободна более сильная ионогенная группа, благодаря чему равновесие гидролиза солевой формы противоположно заряженной ионогенной группы сдвигается к образованию ВС-формы. Полнота и скорость образования ВС-формы зависят также от пространственных затруднений солеобразованию в геле и от подвижности *сегментов макромолекул* между узлами трехмерной сетки, т. е. от степени набухания, темп-ры, полярности растворителя. Так, при замене воды на спирт внутренняя соль практически не образуется. Это используется для получения А. и. с. в различных аналитич. формах, т. е. таких, в к-рых практически полностью реализована обменная емкость по кислотным или основным группам и не содержится ВС-форма.

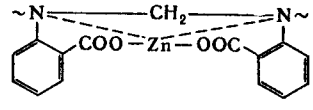
Обычно А. и. с. вследствие стерич. препятствий образованию межцепных связей и нарушения стехиометрии не могут быть получены в 100%-ной солевой форме. Исключение составляют А. и. с. цвиттер-ионной структуры:



где степень образования ВС-формы не зависит от подвижности сегментов макромолекул и наблюдается строго стехиометрич. соотношение групп.

Высокой скоростью образования ВС-формы отличаются структуры «змея в клетке», т. к. ионогенные группы мономера перед полимеризацией ориентированы противоположно заряженными ионогенными группами трехмерной «клетки»; расстояние между ними в смолах не превышает 1 *нм* (10 Å). Для получения устойчивых аналитич. форм может быть использована электрохимич. регенерация, позволяющая получать обе ионогенные группы в активной форме. Потенциометрич. титрование А. и. с. в этой форме позволяет определить полноту образования внутрисолевой формы и pK ее диссоциации.

Селективность А. и. с. сильно зависит как от прочности солевых связей, так и от способности сорбируемого иона к образованию дополнительной координационной связи с ионогенными группами А. и. с. Селективность А. и. с., содержащих сильноосновные и карбоксильные группы, по отношению к анионам уменьшается в ряду Br>Cl>OH, как и у *анионообменных смол*. Высокие коэфф. распределения для ионов поливалентных металлов объясняются образованием в этих случаях полимерных хелатов. Так, при сорбции цинка с помощью А. и. с. на основе антраниловой к-ты образуется хелат:



Для дауекса А-1 с амидоацетатными группами, как и для растворимых комплексонов, селективность к металлам увеличивается в ряду Hg^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Be^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Cr^{2+}, In^{3+}, Fe^{3+}, Ce^{3+}, Al^{3+}, La^{3+}. Возможность синтеза А. и. с. с ионогенными группами самой различной структуры позволяет создать гамму сорбентов, селективных как к группам элементов, так и к элементам внутри групп.

Применение. А. и. с. успешно используют для разделения смесей сильных и слабых электролитов с последующей регенерацией А. и. с. водой. Благодаря сильному буферному действию А. и. с. находят широкое применение для выделения неорганич. примесей из р-ров метастабильных биологич. препаратов, неустойчивых в кислотных и щелочных средах, и для разделения веществ с различными изоэлектрич. точками. Весьма перспективен катализ с использованием А. и. с., моделирующих ферменты. На диссимметрич. А. и. с. (см. *Диссимметрические ионообменные смолы*) возможно разделение рацематов. Хорошее набухание А. и. с. в р-рах

сильных электролитов обеспечивает им применение для сорбции ионов большого радиуса при экстремальных значениях pH, когда степень набухания и сродство к металлам обычных ионитов не обеспечивают удовлетворительной сорбции. Степень набухания А. и. с. сильно зависит от pH р-ра, что может найти применение для преобразования химич. энергии в механическую (так наз. pH-мышцы). *Ю. А. Лейкин.*

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ полимеров (analytical chemistry, analytische Chemie, chimie analytique) — область науки, задачей к-рой является исследование полимерных материалов с целью определения их качественного и количественного состава, а также строения макромолекул.

Анализ полимеров, в отличие от анализа обычных низкомолекулярных органич. и неорганич. веществ, имеет свою специфику, обусловленную гл. обр. большим размером макромолекул, а также неоднородностью полимеров по мол. массам и особенностями строения макромолекул (разветвленностью, неоднородностью расположения мономерных звеньев в цепи, стереорегулярностью и др.).

А. х. полимеров, как и общую аналитич. химию, в зависимости от конкретных задач и методов, к-рыми она пользуется при решении этих задач, можно разделить на качественный и количественный анализ.

Задача качественного анализа полимеров — в основном их идентификация, т. е. установление тождественности образца с каким-либо известным высокомолекулярным соединением по ряду заранее выбранных признаков. К этому разделу относится и качественный элементный анализ (комплекс методов и приемов по качественному определению состава полимеров), а также определение типа функциональных групп в составе макромолекул и установление микроструктуры полимерных цепей (см. *Идентификация*).

Количественный анализ полимеров включает в себя следующие вопросы: 1) количественный элементный анализ, позволяющий устанавливать брутто-формулу вещества; 2) определение числа функциональных и концевых групп в полимерных цепях; 3) определение мол. массы и размера молекул, молекулярно-массового распределения; 4) определение различных физико-химич. характеристик, в том числе степени кристалличности, показателя преломления, спектральных характеристик и др.

При анализе не чистых полимеров, а полимерных материалов возникает также задача идентификации и количественного определения в их составе различных ингредиентов и примесей, в т. ч. наполнителей, пластификаторов, остаточных (неполимеризованных) мономеров, использованных катализаторов, инициаторов и др.

К аналитич. химии полимеров можно отнести также анализ чистоты мономеров, катализаторов, ингибиторов полимеризации, растворителей, пластификаторов, стабилизаторов и т. д.

Практически любая схема анализа полимерного материала включает в себя на первой стадии операцию по отделению полимера от других веществ. Особенно это необходимо для наполненных пластмасс, представляющих собой композиции, состоящие из полимера (связующего), наполнителей, пластификаторов и др. ингредиентов полимерной композиции. В зависимости от природы этих веществ и конкретных задач анализа дальнейшему исследованию наряду с полимерной частью подвергаются и другие составляющие полимерного материала.

Наиболее часто на первой стадии анализа материалов на основе несшитых полимеров проводят след. операции:

I. Экстракция пластификатора из навески измельченного полимера (4—5 *г*), взятой с точностью до 0,01 *г*, в аппарате Сокслетта или другом приборе легколетучим растворителем (чаще всего диэтиловый или петролейный эфир), не растворяющим полимер и другие ингредиенты. Дальнейшее количественное определение пластификатора м. б. проведено или взвешиванием остатка после отгонки растворителя (метод недостаточно точен), или другим способом, в основе к-рого обычно лежит специфич. реакция на пластификатор, протекающая количественно (метод гидролиза с последующим титрованием, полярография, спектрофотометрия, хроматография и др.).

II. Выделение наполнителя и пигмента из навески материала (1—2 *г*; точность навески до 0,0002 *г*), оставшегося после экстракции пластификатора, путем обработки 50—100 *мл* растворителя (дихлорэтан, тетрагидрофуран, ацетон, метиленхлорид и др.), в к-ром растворяется полимер. После центрифугирования полученного р-ра и тщательной промывки наполнителя последний высушивают до постоянной массы и взвешивают.

III. Выделение полимера путем осаждения его из полученного в предыдущей операции р-ра подходящим растворителем, не растворяющим полимер, с последующей промывкой, высушиванием до постоянной массы и взвешиванием полимера.

Отделение полимера от др. веществ в составе материала м. б. проведено также и методом дробного осаждения с последующим извлечением смолы соответствующим растворителем. Полученный полимер подвергается дальнейшему качественному и количественному анализу.

Качественный анализ

Качественный анализ проводится для предварительного испытания с целью определения вида (типа) полимера по след. показателям: а) поведение в пламени газовой горелки (характер горения, цвет пламени, запах выделяющихся газообразных продуктов); б) поведение при сухой перегонке (запах и цвет паров, характер обугливания); в) отношение к различным растворителям; г) способность флуоресцировать под влиянием УФ-света; д) присутствие таких элементов, как хлор, азот, сера, фосфор, фтор, кремний и др.; е) присутствие специфич. функциональных групп; для решения этой задачи используются специфич. реакции, в том числе цветные (см. ниже); ж) природа мономеров и др. продуктов, полученных после термич. деполимеризации образца; з) физич. характеристики (плотность, показатель преломления, рентгенограмма и т. д.).

Результаты испытаний полимеров по приведенной выше схеме сопоставляются с табличными данными, приведенными в ряде практич. руководств.

Наряду с качественным анализом полимерной части проводится идентификация пластификатора и др. ингредиентов, входящих в состав полимерной композиции, по обычным методикам анализа органич. соединений.

Количественный анализ

Элементный анализ для полимеров выполняется в основном с помощью тех же методов и приемов, что и для низкомолекулярных органич. веществ.

Из большого разнообразия способов проведения элементного анализа органич. соединений в последние годы наибольшее распространение для анализа полимеров получили различные микрометоды.

Определение углерода и водорода основано на количественном сожжении образца полимера в потоке кислорода до CO_2 и H_2O и последующем улавливании их с помощью соответствующих адсорбентов, помещенных в поглотительные аппараты. Вместо газообразного кислорода для окисления применяют также нек-рые твердые соединения, действующие в качестве окислителей при повышенной темп-ре (CuO, $PbCrO_4$, MnO_2, $AgVO_3$, CeO_2, V_2O_5, Co_3O_4 и др.). При определении углерода и водорода в органических веществах, содержащих азот, в поглотительную часть системы между

поглотительными аппаратами для H_2O и CO_2 добавляют еще один аппарат Прегля, наполненный адсорбентами для улавливания окислов азота (двухромовокислый калий или марганцовокислый калий в серной к-те и продукты разложения перманганата серебра).

При определении углерода и водорода в органических соединениях, содержащих галоген и серу (или только один из этих элементов), применяют метод каталитич. сжигания (катализатор — $AgMnO_4$).

Углерод, водород и фосфор определяют после пиролитич. сжигания образца в потоке кислорода; образующийся при этом P_2O_5 улавливают кварцем, помещенным поверх навески в кварцевый стаканчик, и рассчитывают по привесу этого стаканчика.

При одновременном определении углерода, водорода и кремния также проводят пиролитич. сжигание образца в токе кислорода, улавливают из потока газа CO_2 и H_2O соответствующими поглотителями, а SiO_2 — хромированным асбестом, помещенным поверх навески в кварцевый стаканчик, и определяют по привесу этого стаканчика.

Азот определяют чаще всего методом Дюма, Кьельдаля или др. подходящим способом. Для газометрич. определения азота по Дюма вещество, предварительно смешанное с окисью никеля, пиролитически сжигают в кварцевом стаканчике в атмосфере CO_2 при 850—1000°С и выделившийся газообразный азот собирают в азометре над 50%-ным р-ром КОН.

Для определения азота по Кьельдалю вещество обрабатывают конц. H_2SO_4. При этом образуется сульфат аммония, из к-рого при действии конц. р-ра щелочи выделяется аммиак, поглощаемый определенным количеством титрованного р-ра к-ты. Другие методы описаны в специальных руководствах по элементному анализу органич. соединений.

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

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

Бор в виде борного ангидрида после сжигания полимера поглощается щелочью (образуется борат). После нейтрализации бората освободившаяся борная к-та определяется путем титрования щелочью (предварительно добавляется маннит); индикатор — фенолфталеин.

Фтор после сжигания полимера поглощается водой в виде фтористоводородной к-ты. Последняя титруется азотнокислым торием; индикатор — натриевая соль ализаринсульфокислоты.

Фосфор, кроме описанного выше метода, м. б. определен в продуктах сжигания полимера после поглощения их разб. HNO_3, осаждением фосфат-иона в аммиачной среде хлористым магнием, избыток к-рого оттитровывается трилоном Б (индикатор — эриохром Т).

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

Функциональный анализ полимеров проводится гл. обр. с целью количественного определения в составе макромолекул функциональных групп как «обрамляющих» полимерную цепь, так и находящихся в ней.

Определение функциональных групп, обрамляющих полимерную цепь, основано на их непосредственном количественном взаимодействии с подходящими реагентами без предварительного разрушения цепи, т. е. на реакциях типа *полимераналогичных превращений*. Хотя, как правило, реакционная способность функциональных групп при переходе от мономера к полимеру изменяется мало, все же следует иметь в виду, что химич. реакции функциональных групп в случае полимеров из-за большой мол. массы и сложной структуры макромолекул имеют нек-рые особенности, к-рые необходимо учитывать при выборе реагентов, характерных для отдельных группировок в случае низкомолекулярных веществ.

Кислотные и основные группы. Для нек-рых классов полимеров характерно наличие группировок, проявляющих кислые (поликарбоновые к-ты; полимеры, содержащие фенольные группы) или основные (полиамины, полиамиды, четвертичные полимерные основания и т. д.) свойства. В этих случаях для количественного определения функциональных групп м. б. применены методы кислотного или основного титрования с индикацией точки нейтрализации любым из принятых при кислотно-основном титровании методов (индикатор, потенциометрия, кондуктометрия, колориметрия и т. д.). При этом особое значение имеет титрование с применением неводных сред (в том числе спиртов, уксусной или муравьиной к-т, пиридина, диметилформамида).

Для полимеров, содержащих кислотные группы, обычно определяют *кислотное число* (количество КОН в *мг*, необходимое для нейтрализации 1 *г* полимера).

Метод кислотно-основного титрования применим и для полимеров, не имеющих групп кислотного или основного характера, но способных их приобретать в результате определенных превращений. Этот метод применим также в тех случаях, когда под действием выбранных реагентов изменяется кислотно-основная характеристика системы. Напр., в случае полимеров, содержащих в элементарных звеньях сложноэфирные группировки, проводят щелочной гидролиз (при этом образуется соответствующая соль) и рассчитывают количество КОН в *мг*, реагирующее со сложноэфирными группами в 1 *г* вещества (*число омыления*).

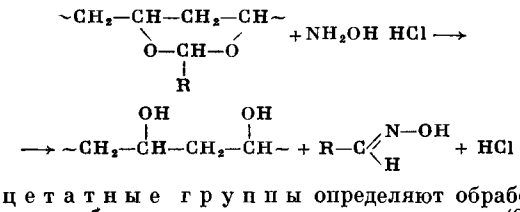
Скорость гидролиза эфирных группировок может служить косвенным показателем происхождения эфирной группировки. Если в результате гидролиза эфирной группы в полимере образуется поликислота (карбоксильная группа непосредственно связана с углеродом макроцепи), то омыление такой эфирной группировки затруднено (напр., полиметилметакрилат) по сравнению с той, к-рая образована с участием ОН-групп, связанных с атомами углерода макроцепи (поливинилацетат, ацетат целлюлозы и др.). Скорость омыления полимера с эфирными группами может явиться также характеристикой степени его стереорегулярности. Напр., аморфный и синдиотактич. полиметилметакрилат омыляются значительно медленнее, чем изотактический.

При анализе полимеров, содержащих в боковой цепи ОН-группы, для количественной характеристики последних определяют *ацетильное число* (количество КОН в *мг*, эквивалентное количеству уксусного ангидрида, к-рое реагирует с гидроксильными группами, содержащимися в 1 *г* полимера).

Эпоксидные группы м. б. определены путем проведения количественной реакции с различными нуклеофильными реагентами. Напр., при реакции с HCl или HBr определяют разность между массами добавленной и непрореагировавшей к-ты; эта величина является мерой содержания эпоксидных групп. Указанная реакция эффективно протекает в абсолютном диэтиловом эфире, диоксане или пиридине, особенно легко в случае неотвержденных эпоксидных смол. Реакцию можно проводить методом непосредственного титрования полимера р-ром хлористого или бромистого водорода в ледяной уксусной к-те, т. к. в этом растворителе реакция эпоксидной группы идет особенно активно. Для анализа отвержденных смол требуется специальное приготовление образца, в первую очередь тонкое измельчение (в мо-

лотковой, а затем в вибрационной мельнице с последующим отмучиванием крупных частичек смолы).

Ацетальные группы в поливинилацеталях определяют по реакции гидролиза с одновременным оксимированием образующихся карбонильных групп и последующим титрованием выделившейся HCl:



Ацетатные группы определяют обработкой полимера избытком спиртового р-ра едкого натра (0,5 н.) с обратным титрованием избытка щелочи р-ром соляной кислоты (индикатор — фенолфталеин).

Изоцианатные группы количественно определяют весовым, потенциометрическим, колориметрическим и др. методами. Первые три метода основаны гл. обр. на взаимодействии изоцианатных групп с аминами с образованием замещенных мочевин:

$$-N=C=O+RNH_2 \longrightarrow -NH-CO-NH-R$$

Эта реакция м. б. проконтролирована потенциометрически с определением объема амина, вступившего во взаимодействие с полимером. С другой стороны, с анилином образуется плохо растворимая в воде мочевина, к-рая м. б. определена массовым (весовым) путем. Особенно часто применяют реакцию изоцианатных групп с аммиаком в ацетоновом р-ре; избыток аммиака оттитровывают.

Колориметрич. метод основан на использовании цветной реакции изоцианатных групп с ионами NO_2^- или с бесцветным производным, полученным из вторичного амина и малахитового зеленого (чувствительность очень высокая — до 0,5% изоцианатных групп).

Общее число функциональных групп, способных к ионному обмену ($-SO_3H$, $-COOH$, $-NH_2$ и др.), определяют либо обычным методом прямого титрования, либо равновесным путем. Учитывая нерастворимость большинства ионитов, последний способ следует признать наиболее точным. При этом рассчитывают число миллиэквивалентов, способных к обмену ионов, приходящихся на 1 *г* сухого полимера (катионная или анионная обменная емкость).

Степень ненасыщенности. Один из главных методов определения изолированных и сопряженных двойных связей — галогенирование, с помощью к-рого определяется основная характеристика степени ненасыщенности — *бромное число* или *иодное число*, т. е. количество брома (иода) в *г*, поглощенное 100 *г* полимера при нормальных условиях. На величину иодного (бромного) числа влияют многие факторы: положение двойной связи, степень разветвленности и место разветвления.

Реакция галогенирования имеет ряд особенностей, к-рые следует учитывать при ее применении для количественного анализа. С сопряженными диенами галогены образуют продукты 1,2- и 1,4-присоединения. Для сопряженных полиенов после присоединения 2 *моль* галогена реакционная способность оставшихся двойных связей значительно снижается. Растянутость конечных точек титрования указывает на то, что в этих условиях, по-видимому, галогены отщепляются:

$$-CH=CH-\underset{X}{CH}-\underset{X}{CH}-CH=CH- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -CH=CH-CH=CH-CH=CH- + X_2$$

Не исключено, что неустойчивость этих продуктов объясняется аллильным положением атомов галогена относительно полиеновой цепи. Однако это можно объяснить и тем, что полиеновые системы способны образовывать с галогенами донорно-акцепторные комплексы типа $D^+ \ldots I_2^-$ (D — полиен), к-рые в условиях «обратного» титрования легко распадаются. Наличие бензольных заместителей в боковой цепи стабилизирует полиеновую цепь. Такая молекула при взаимодействии с галогенами ведет себя как типичная полиароматич. система. Напр., при взаимодействии полиарилвиниленов с Cl_2 или Br_2 наряду с присоединением протекает замещение. Существуют методы, позволяющие оценить количество галогена, вступившего в эти реакции.

Полимеры, содержащие в структуре макромолекулы диеновые или полиеновые участки, легко вступают в реакцию Дильса — Альдера с образованием полимерных аддуктов. На реакции этого типа с малеиновым ангидридом основан метод определения т. наз. диенового числа, характеризующего ненасыщенность полимера. Диеновое число определяется как количество малеинового ангидрида, поглощенного 100 *г* анализируемого вещества, выраженное в *г* иода. Скорость присоединения малеинового ангидрида зависит от строения полимера, конфигурации цепи и природы заместителей.

Метод гидрирования полимеров для определения ненасыщенных связей в цепи макромолекул (полибутадиен, полиизопрен и др.) не получил большого распространения. Процесс проводят, как правило, на никелевых или платиновых катализаторах при 200—260° С. При этом наряду с селективным гидрированием двойных связей обычно наблюдается гидрогенолиз связей С—С с образованием низкомолекулярных продуктов. Макромолекулы, содержащие олефиновые двойные связи или ароматич. ядра, на никелевых катализаторах гидрируются нацело.

Наряду с определением степени ненасыщенности метод гидрирования м. б. применен для установления структуры полидиенов по разнице в скоростях гидрирования внутренних (1,4-звеньев) и внешних (1,2-звеньев) двойных связей.

Метод селективного гидрирования в сочетании с методами ЯМР, УФ- и ИК-спектроскопии позволяет определять не только число и местоположение двойных связей в макромолекуле, но также конфигурацию цепи, характер и величину внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Так, темп-ра стеклования аморфного полистирола больше, чем у его сполна гидрированного продукта, и, следовательно, жесткость цепи полистирола в значительной мере обусловлена π,π-взаимодействием бензольных колец.

Концевые группы. Эти группы определяют в основном для конденсационных полимеров и полученные результаты используют гл. обр. для расчета мол. масс полимеров.

Карбоксильные концевые группы, как и боковые, анализируют прямым титрованием щелочью с применением для определения точки эквивалентности методов потенциометрии и колориметрии. В качестве растворителей большинства полиэфиров применяют хлороформ или этанол; титрование проводят р-ром NaOH (индикатор — фенолфталеин). Полиэтилентерефталат не растворим в указанных средах; в этом случае растворителем служит бензиловый спирт, титрантом — 0,1 н. раствор поташа. Карбоксильные группы можно также определить путем превращения их в анилидные или по интенсивности поглощения в инфракрасной области твердых образцов полимера.

Гидроксильные группы обычно определяют 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 качестве ацилирующего агента можно использовать бром-

ацетилбромид; в этом случае обработанный полимер анализируют на содержание брома.

При обработке гидроксилсодержащего полимера янтарным ангидридом образуется полимер с концевой карбоксильной группой (полуэфир янтарной к-ты), к-рую определяют титрованием щелочью. Возможно также определение концевых гидроксильных групп в твердых образцах полиэфиров с помощью ИК-спектроскопии.

Содержание концевых аминогрупп в полиамидах можно определять непосредственным титрованием к-той (в р-рах спирта или фенола), а также измерением окраски производных динитробензола после предварительного ацетилирования аминогрупп.

Содержание свободных аминогрупп в полиамидах и белках можно также определять методом Ван-Слайка (аминогруппу превращают в свободный азот действием азотной кислоты).

Альдегидные группы в полимерах можно определять с помощью реакции оксимирования. Существуют и другие методы. Так, альдегидные группы в целлюлозе анализируют иодометрич. методом с определением т. н. иодного числа (количество 0,1н. раствора иода в *мл* на 1 *г* целлюлозы). Восстанавливающуюся концевую группу в целлюлозе определяют и с помощью реакции восстановления Cu^{2+} до Cu^{+} (медное число) или Ag^{+} до Ag, а также колориметрич. методом, при к-ром концевая полуацетальная группа окисляется ионом $Fe(CN)_6^{3-}$. Образующийся $Fe(CN)_6^{4-}$ дает с Fe^{3+} берлинскую лазурь.

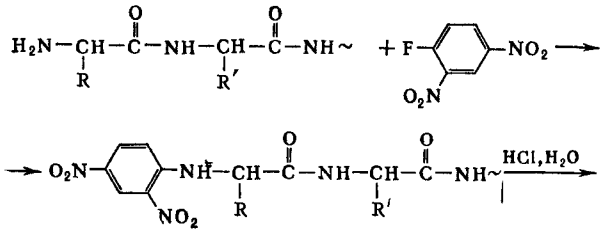
Другие концевые группы м. б. количественно определены теми же методами, к-рые применяют и для их определения в боковой цепи.

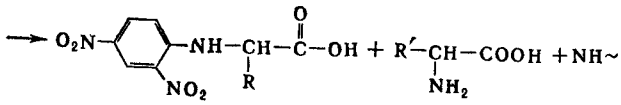
В заключение отметим, что данные анализа концевых групп и результаты измерения среднечисловой мол. массы позволяют рассчитывать среднее число концевых групп, приходящихся на одну молекулу. Этот показатель может являться мерой степени разветвленности полимера.

Концевые группы в полимеризационных полимерах определяют обычно не с целью установления строения молекул, а для обнаружения присутствующих в макромолекуле осколков инициатора, что помогает установить механизм образования макромолекул.

Функциональные группы в главной цепи макромолекулы. Анализ этих групп проводится в первую очередь для установления строения элементарных звеньев макромолекулы. Эта задача в А. х. полимеров решается гл. обр. с помощью реакций, приводящих к распаду основной цепи макромолекулы. Наиболее распространенные из этих реакций — гидролитич. расщепление, окисление, деполимеризация.

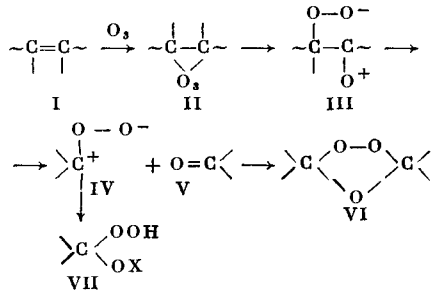
Перед проведением реакции, приводящей к распаду макроцепи, часто концевые группы «метят» каким-либо специфич. реагентом (напр., в случае белков — фенилизоцианатом и др.), что дает возможность выявить не только химич. природу элементарных звеньев, но и порядок расположения их в макроцепи. Так, при установлении структуры инсулина концевые аминогруппы были помечены обработкой 2,4-динитрофторбензолом (метод ДНФ-метки) и белок был подвергнут частичному и полному гидролизу (на схеме — частичный):





Оказалось, что инсулин содержит в виде концевых групп остаток одной молекулы глицина и одной молекулы фенилаланина.

Реакции гидролиза в структурном анализе полимеров часто комбинируют с другими методами. Так, для установления структуры полисахаридов обычно применяют методы ферментативного и кислотного гидролиза, ацетолиз, меркаптолиз, пиролиз и периодатное расщепление. Окислительную деструкцию озоном широко применяют для анализа макромолекул, содержащих в цепи двойные связи. Эта реакция для ненасыщенных полимеров протекает по схеме:

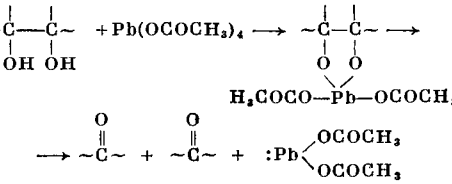


Продукт II быстро разлагается через промежуточное соединение III в цвиттер-ион IV и альдегид или кетон V. Цвиттер-ион может стабилизироваться: 1) реакцией с альдегидами и кетонами с переходом в озонид VI (если озонирование проводят в CCl_4, хлороформе, тетрагидрофуране и др.); 2) образованием алкокси- или ацилоксигидроперекисей VII (если в качестве растворителей применяют воду, спирт, органич. к-ту).

Озонируют обычно при темп-рах ниже 0 °С; для сохранения ароматич. колец в полимере темп-ру понижают до —70° С. Полученные перекисные продукты разлагают восстановлением ($Zn+CH_3COOH$, $LiAlH_4$ или др.), окислением и гидролизом с образованием соответствующих карбонил- и карбоксилсодержащих соединений. Озонирование применено для установления структуры эластомеров (натурального, бутадиенового, бутадиен-стирольного каучуков и др.), а также полимеров с системой сопряженных двойных связей в макроцепи. Так, при озонолизе натурального каучука получают левулиновый альдегид и левулиновую к-ту, что указывает на регулярное строение полимера (в случае нерегулярного строения при озонолизе должно было бы наблюдаться образование янтарного альдегида и ацетонилацетона).

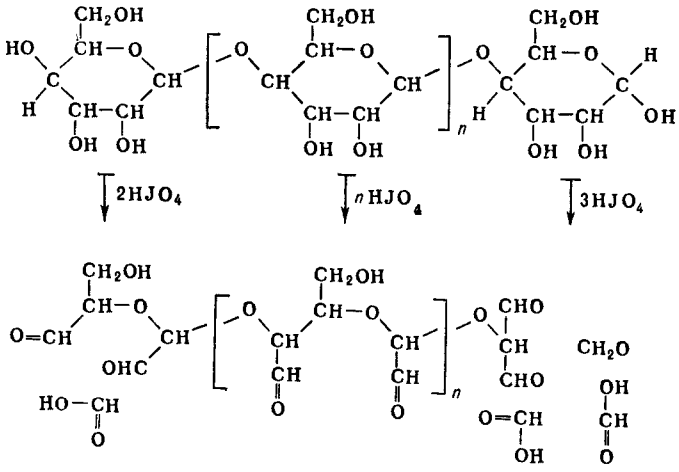
Кроме озона, для окислительной деструкции полимеров с целью их структурного анализа применяются и другие окислители: азотная к-та (для гидроксилсодержащих веществ), хромовая смесь (для соединений, содержащих бензольные ядра), иодаты и т. д. Применение в качестве окислителей $Pb(OCOCH_3)_4$ и $AgIO_4$ дало возможность разработать методы определения строения полимеров, содержащих в своей структуре 1,2-гликоли и полигликоли.

Р-ры тетраацетата свинца количественно реагируют с 1,2-гликолями:



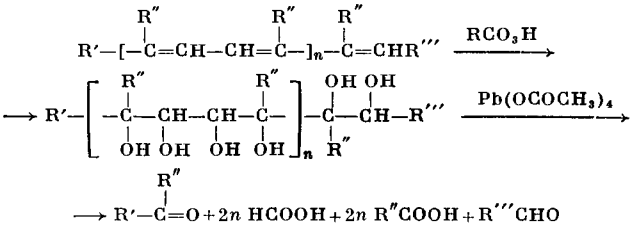
При этом скорость окисления *цис*-изомеров значительно выше, чем *транс*-изомеров.

Структура полисахарида сравнительно легко определяется при окислении его иодной к-той:



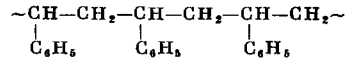
Обычно после завершения реакции определяют содержание муравьиной к-ты и формальдегида по отношению к количеству израсходованной иодной к-ты.

Окисление с помощью HIO_4 м. б. применено для определения структуры полимеров с системой сопряженных связей. Для этого полиены посредством окисления пербензойной к-той переводят в полигликоли, к-рые при обработке HIO_4 или $Pb(OCOCH_3)_4$ образуют соответствующие к-ты, альдегиды и кетоны:

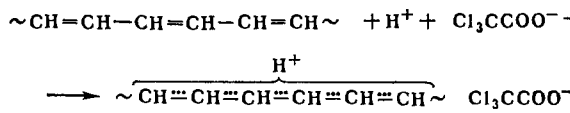


Состав продуктов можно определить методом газожидкостной хроматографии. Этот метод дает возможность анализировать содержание двойных связей в боковой цепи, а также порядок присоединения мономерных звеньев («голова к голове» или «голова к хвосту») при образовании полиеновой цепи макромолекулы.

Деполимеризация — один из основных способов превращения полимеров в низкомолекулярные продукты, если в составе полимерной цепи нет омыляемых связей. При этом макромолекула разрушается под влиянием высокой темп-ры (сухая перегонка). Особенно успешно этот способ применяют для карбоцепных полимеров, однако в нек-рых случаях и гетероцепные полимеры способны деполимеризоваться с образованием исходных мономеров (напр., полиметиленоксид, поликапролактам). Полиметилметакрилат и полистирол при сухой перегонке превращаются в мономеры, из натурального каучука образуется изопрен. В случае других карбоцепных полимеров при этой реакции также часто образуются наряду с другими продуктами деструкции соответствующие мономеры. На основании исследования продуктов деполимеризации м. б. установлен характер структурных единиц в макромолекуле полимера и порядок их связывания друг с другом. Так, при термич. деструкции полистирола были выделены стирол, 1,3-дифенилпропан, 1,3,5-трифенилпентан, 1,3-дифенилбутен и др. соединения, что явилось основанием для вывода о строении макромолекулы полистирола, соответствующем след. ф-ле:



Цветные реакции на полимерах с участием в них определенных функциональных групп применяют для выявления последних как в самой макроцепи, так и в обрамляющих макроцепь ответвлениях. Такие реакции обычно рассматриваются как качественные, т. к. причины возникновения окраски и механизм многих из них изучены мало. Однако высокая чувствительность и селективность ряда реакций диктуют необходимость разработки методов, к-рые в сочетании с колориметрией и спектроскопией позволяли бы определять не только тип и количество функциональных групп, но и структуру основной цепи макромолекул. Так, реакция диенов и полиенов с $SbCl_3$ и Cl_3CCOOH с появлением фиолетовой окраски рассматривалась лишь как качественная на сопряженные связи. Было, однако, показано, что при взаимодействии с Cl_3CCOOH полимеров циклопентадиена и хлорциклопентена, содержащих в своей структуре блоки сопряжения (n=3—6), протон присоединяется к полиеновому блоку макроцепи с образованием «заряженных» полимеров:



В УФ-спектрах полимеров при этом наблюдается резкий сдвиг максимумов поглощения в видимую часть спектра, что позволило в сочетании с изучением этой реакции на эталонных системах определить длины участков сопряжения в макромолекулах.

Определение физич. и физико-химич. характеристик. Об определении молекулярных масс, размера и формы макромолекул и молекулярно-массового распределения см. *Молекулярная масса* и *Молекулярно-массовое распределение*. О возможностях применения физич. методов для исследования полимеров см. *Идентификация*.

Анализ мономеров и примесей в полимерах. Для полной характеристики состава пластмасс важное значение имеют данные о содержании различных примесей в полимерах (мономеров, катализаторов, пластификаторов, инициаторов и т. д.).

Количественные методы определения мономеров после извлечения их из смеси с полимерами обычно основываются на тех же реакциях, что и анализ соответствующих классов низкомолекулярных органич. веществ. Ниже рассматриваются аналитич. реакции, применяющиеся для количественного определения наиболее распространенных мономеров — виниловых соединений.

Из числа прямых методов наиболее часто применяют бромид-броматный метод и метод Кауфмана. В первом из этих методов в качестве основного реактива применяют р-р смеси солей бромистоводородной и бромноватой к-т. При подкислении р-ра эта смесь выделяет свободный бром, присоединяющийся по месту двойной связи мономера. Избыток непрореагировавшего брома определяется иодометрически. В методе Кауфмана основной реактив — р-р брома в абсолютном метаноле, насыщенном бромидом натрия. Применяют и другие галогенирующие агенты (пиридинийсульфатдибромид в ледяной уксусной к-те, р-р хлористого иода и т. д.).

Широко используют также и метод каталитич. гидрирования. При этом содержание мономера определяют по уменьшению объема водорода, взятого для гидрирования. К прямым методам м. б. отнесены и массовые (весовые), основанные на определении массы псевдо-

нитрозитов, полученных при взаимодействии винилсодержащих мономеров с нитритом натрия в ледяной уксусной к-те. В ряде случаев (при анализе изобутилена, изопрена и др.) точные результаты дает присоединение безводного HCl.

Из косвенных методов можно отметить следующие:

а) Ртутноацетатный метод, основанный на использовании количественно протекающей реакции присоединения по месту двойной связи ацетата ртути в среде абсолютного метанола (могут быть также использованы и др. ртутные соли). Содержание мономера рассчитывают по результатам кислотно-основного титрования выделяющейся при указанной реакции уксусной к-ты.

б) Реакция с малеиновым ангидридом, способным образовывать аддукты с мономерами, содержащими сопряженные двойные связи. Напр., при анализе бутадиена продуктом взаимодействия последнего с малеиновым ангидридом является ангидрид тетрагидрофталевой к-ты. Содержание газообразного мономера в смеси др. газов рассчитывают по уменьшению его объема в результате указанной реакции. Возможно и обратное титрование не вступившего в реакцию малеинового ангидрида.

в) Для количественного определения мономеров, в к-рых двойная связь сопряжена с сильно полярной группой, можно использовать реакцию окисления двойной связи перманганатом калия, приводящую к образованию гликоля, к-рый затем окисляется иодной к-той. В результате последней реакции выделяется формальдегид, определяемый различными методами.

Указанные методики можно применять не только для анализа мономеров, являющихся примесями полимеров, но и при количественном определении виниловых соединений в чистых мономерах.

В последние годы особенно большое значение в определении мономеров в полимерах или в реакционных средах приобретают различные физические и физико-химические методы — спектроскопия, рефрактометрия, потенциометрия, кондуктометрия и особенно хроматография и полярография.

Инициаторы радикальной полимеризации (в основном перекиси и гидроперекиси) анализируют с помощью окислительно-восстановительных реакций. Наиболее простым и точным является метод, основанный на окислении соответствующей перекисью иодистого калия в уксуснокислой среде и титровании выделившегося в результате реакции свободного иода р-ром тиосульфата натрия. В другом методе используется окисление перекисью Fe^{2+} в Fe^{3+}, после чего определяется количество образовавшихся ионов или избыток исходных ионов.

В анализе инициаторов большую роль играют также указанные выше физич. и физико-химич. методы, особенно полярография.

Катализаторы полимеризации обычно определяют после сжигания органич. соединения (озоления). Проводится анализ на содержание Al, Ti, Cr или др. металлов, входящих в состав каталитич. системы. Наиболее удобен при решении этой задачи эмиссионный спектральный анализ. Иногда с целью ускорения выдачи данных определения указанных элементов в полимерах проводят без предварительного озоления последних (при этом ошибка анализа, естественно, увеличивается).

Пластификаторы определяют гл. обр. после извлечения их из полимера. На один из методов их анализа (весовой) мы уже указывали выше. Другие методы основаны на специфич. реакциях веществ, применяемых в качестве пластификаторов (обычно это эфиры фталевой, фосфорной или др. к-т). Большое значение в анализе этой группы веществ имеют хроматография и полярография.

Многие свойства полимеров, особенно термостойкость, в значительной степени зависят от количества постоянных молекулярных групп (напр., перекисных), входящих в макромолекулы или связанных с ними. Т. к. выделить и сконцентрировать такие группы очень трудно, решающую роль в их анализе играют оптич. методы.

Определение примесей в мономерах — одна из важных задач А. х. полимеров, особенно в последние время, когда требования к чистоте исходных веществ для получения полимеров сильно возросли (в ряде мономеров содержание примесей не должно превышать 0,0001%).

Мономеры могут содержать воду, карбонильные и перекисные соединения, ингибиторы полимеризации и др. вещества. Для их определения применяют наряду с химич. методами полярографию, спектрофотометрию, хроматографию, различные электрометрич. и титрометрич. методы и т. д. Анализ высокочистых мономеров необходимо проводить в особо чистых условиях, лучше всего в вакууме, а не в среде азота, т. к. последний может реагировать с литием или комплексами переходных металлов, к-рые применяют в качестве катализаторов полимеризации.

Лит. Анализ полимеризационных пластмасс, 2 изд., Л., 1967, Кастерина Т. Н., Калинина Л. С., Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс, М., 1963, Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клайна, пер. с англ., т. 1—3, М., 1963—66; Методы исследования полимеров, под ред. Р. Аллена, пер. с англ., М., 1961; Вайбель С., Идентификация органических соединений, пер. с англ., М., 1957; Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, под ред. Я. М. Варшавского и И. Ф. Луценко, пер. с англ., кн. 1—2, М., 1967; Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, М., 1966; Безуглый В. Д., Полярография в химии и технологии полимеров, Л., 1968, Крешков А. П. [и др.], Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений, М., 1962; Черкашин М. И. [и др.], в сб.: Высокомолекулярные соединения. Докл. юбилейной сессии Ин-та хим. физ., М, 1970, с. 126.

В. Д. Безуглый, М. И. Черкашин.

АНГИДРИДЫ КИСЛОТ — см. *Кислоты карбоновые и их производные.*

АНИД — см. *Полиамидные волокна.*

АНИЗОТРОПИЯ СВОЙСТВ полимеров (anisotropy of properties, Anisotropie von Eigenschaften, anisotropie des propriétés) — неодинаковость количественных характеристик многих физич. свойств полимерного тела (оптических, механических, акустических, термических, электрических, сорбционных и др.) по различным направлениям.

Аналитич. выражение А. с.— нек-рая характерная функция соответствующих величин (напр., показателя преломления, модуля упругости, коэфф. диффузии и др.) угловых координат, графич. изображение к-рой наз. индикатрисой анизотропии. За меру А. с. часто принимают разность значений соответствующей характеристики по взаимно перпендикулярным направлениям.

А. с. обусловлена строением полимеров, а именно цепным характером макромолекул и их взаимным расположением. Поэтому физич. анализ А. с. полимеров тесно связан с изучением их структуры.

А. с.— следствие естественной анизотропии цепной макромолекулы. Поскольку последняя в известном смысле представляет собой одномерный кристалл, то на отдельных участках макромолекулы (если она изогнута) или на всем ее протяжении (если она вытянута) вследствие ориентации сильных химич. связей (C—C, C—O, C—H и др.) существует характерная для кристаллов направленность в состояниях и поведении атомов. Эта направленность состоит прежде всего в определенной конфигурации и ориентации электронных оболочек атомов, что и порождает угловую зависимость (напр., относительно оси цепи) таких свойств, как поляризуемость и механич. упругость (жесткость), приводящую к анизотропии всех свойств молекул. При этом характерные конфигурации полимерных цепей (плоский зигзаг,

спираль) могут приводить и к азимутальной анизотропии, т. е. к вариации характеристик по различным направлениям вокруг оси цепи в плоскости, перпендикулярной этой оси.

Анизотропию макромолекул изучают в слабых р-рах (часто — в потоке), гл. обр. оптич. методами — двойным лучепреломлением, поляризационной инфракрасной спектроскопией, измерением оптической активности и др.

В полимерном теле, представляющем собою агрегат цепных макромолекул, последние в значительной мере сохраняют свою индивидуальность, поскольку межмолекулярные силы значительно слабее сил химич. связи атомов в макромолекуле. Поэтому полимерное тело в той или иной мере (в зависимости от характера агрегирования цепных макромолекул) будет обладать А. с., присущей отдельной макромолекуле.

Применительно к полимерным телам различают локальную и общую анизотропию.

Локальная анизотропия — анизотропия небольшого элемента полимерного тела. Элементы с линейными размерами порядка нескольких атомных всегда будут обладать анизотропией, т. к. в таком элементе будет находиться фактически один небольшой отрезок цепной полимерной молекулы. Значительно больший интерес представляет рассмотрение элементов надатомного или надмолекулярного масштаба размером в единицы — десятки *нм* (десятки — сотни Å). В отличие от существовавших ранее представлений о полимерных телах как состоящих в значительной мере из хаотически перепутанных цепных макромолекул, сейчас есть основания считать, что у полимеров в объеме надмолекулярного масштаба всегда имеется определенная упорядоченность во взаиморасположении макромолекул и, следовательно, такие элементы анизотропны. Это вполне очевидно для кристаллизующихся полимеров. В таких полимерах существуют кристаллиты — области трехмерной упорядоченности цепных макромолекул, а, как уже отмечалось, анизотропия кристалла вполне естественна. Образования более крупного масштаба в кристаллизующихся неориентированных полимерах — сферолиты и ламели (пластинчатые формы), где сами кристаллиты подстраиваются друг к другу определенным образом, обусловливают А. с. (радиальносимметричную у сферолитов и плоскостную у ламелей) у объемов еще большего размера (до долей *мм*).

Для незакристаллизованных и некристаллизующихся (аморфных) полимеров также установлена склонность цепных макромолекул к агрегации с определенной степенью упорядоченности, т. е. с образованием *пачки*, что ведет к появлению А. с. в объемах надмолекулярного масштаба.

Изучение локальной анизотропии в неориентированных полимерах ведется оптическими (двойное лучепреломление, инфракрасная спектроскопия, дифракция света), рентгенодифракционными (под большими и малыми углами) и электроннодифракционными методами. Использование этих методов дает информацию о строении областей надмолекулярного масштаба, а в случае полимерных объектов, находящихся под воздействием различных внешних факторов (темп-ры, механич. нагрузок, полей и т. д.), позволяет анализировать и локальную анизотропию соответствующих физических свойств.

Общая анизотропия — анизотропия всего полимерного тела; присуща гл. обр. ориентированным полимерам (см. *Ориентированное состояние*), когда по всему объему тела имеется нек-рая преимущественная ориентация осей полимерных молекул. Простейший и наиболее важный случай общей анизотропии — анизотропия одноосноориентированных полимеров. Преимущественная ориентация осей макромолекул вдоль одного направления (оси ориентации полимера) приводит к значительной анизотропии многих физич. свойств. Легко наблюдается анизотропия механич. свойств. Так, прочность при разрыве ориентированных полимеров вдоль оси ориентации значительно (для кристаллизующихся полимеров в десятки раз) выше, чем в поперечном направлении; модули упругости значительно более высоки в продольном направлении, чем в поперечном.

Анизотропия механич. свойств одноосноориентированных полимеров объясняется меньшей податливостью тела вдоль осей макромолекул, где действуют силы химич. связи, чем в поперечном направлении, где молекулы связаны слабыми межмолекулярными силами.

Скорости диффузии каких-либо молекул в полимере в продольном и поперечном направлениях могут значительно различаться. Если ориентированный полимер обладает фибриллярным типом надмолекулярного строения, то больше продольная скорость диффузии; в случае полимеров с надмолекулярной структурой пластинчатого типа больше поперечная скорость диффузии. Диффузия всегда идет преимущественно по наиболее рыхлым элементам объема полимера (аморфные межкристаллитные прослойки в кристаллизующихся полимерах, межпачечные области в аморфных полимерах), и ее скорость определяется ориентированной надмолекулярной структурой.

Наблюдается также анизотропия разных термич. свойств ориентированных полимеров. Так, если в поперечном направлении температурные коэфф. линейного расширения, как правило, положительны, то в продольном они часто бывают отрицательными (при нагревании полимер сокращается вследствие возрастающих сил энтропийной упругости).

Анизотропны также такие свойства, как диэлектрич. проницаемость, электрич. проводимость ориентированных полимеров. Как уже отмечалось, анизотропия физич. свойств в ориентированных полимерах связана с особенностями их строения, т. е. со степенью распрямленности цепных макромолекул и с их взаимным расположением. Поэтому для изучения общей А. с. необходимо использовать методы, дающие информацию о молекулярной и надмолекулярной ориентации и структуре: двойное лучепреломление, поляризационную инфракрасную спектроскопию, рентгеноструктурный анализ, ядерный магнитный резонанс и др. Все эти методы хорошо «чувствуют» общую анизотропию ориентированного полимера, но информативность их различна.

Кроме наиболее простого и изученного случая общей анизотропии в одноосноориентированных полимерах, общая А. с. наблюдается и в полимерах с плоскостной ориентацией — радиальной или двуосной (плёнки, пластины), и в др. случаях более сложного вида ориентации полимера, возникающих при различных способах переработки полимеров (прессование, *экструзия*, *каландрование* и др.). Возникшая в изделии А. с. должна учитываться при его эксплуатации, так как анизотропия механич. и термич. свойств полимерных объектов может серьезно повлиять на технич. характеристики изделия, особенно если оно является частью какой-либо конструкции.

Следует отметить, что общая анизотропия в полимерах не всегда является следствием ориентированного состояния. Так, анизотропия прочности может быть вызвана особенностями расположения трещин, возникших внутри или на поверхности тела. Анизотропия оптич. свойств может появиться при нагружении полимерного тела вследствие деформирования электронных оболочек атомов и т. д. Однако эти случаи не являются специфическими для полимеров.

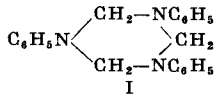
Лит.: Новейшие методы исследования полимеров, пер. с англ., М., 1966; Тагер А. А., Физико-химия полимеров, М., 1968, Химия и технология полимеров, [пер с нем.], т. 1, М.— Л., 1965.

А. И. Слуцкер.

АНИЛИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ (aniline-formaldehyde resins, Anilin-Formaldehyd-Harze, ré-

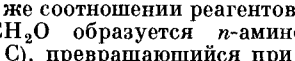
sines aniline-formaldéhyde) — продукты взаимодействия анилина с формальдегидом. В зависимости от условий синтеза получают термопластичные или термореактивные А.-ф. с.

Получение. При эквимолекулярном соотношении реагентов в нейтральной и слабокислой средах образуется ангидроформальдегиданилин (т. пл. 143° С):



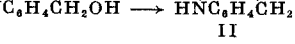
I

При pH=4 и том же соотношении реагентов или небольшом избытке CH_2O образуется *п*-аминобензиловый спирт (т. пл. 65° С), превращающийся при отщеплении воды в ангидроаминобензиловый спирт (т. пл. ~214° С):



II

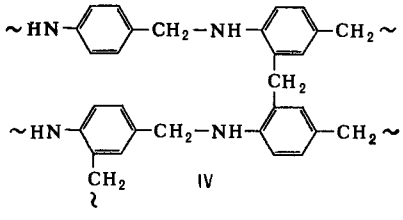
Термопластичные А.-ф. с. линейной структуры получают, нагревая I или II с минеральными или органич. к-тами при 130—180° С в течение нескольких часов; при этом, по-видимому, происходит полимеризация I или II с раскрытием циклов:



Модифицированные термопластичные А.-ф. с. для лаков получают нагреванием I с жирными к-тами при 230—240° С или с растительными маслами при 260—270° С.

Термореактивные А.-ф. с. получают при взаимодействии анилина с формальдегидом в сильнокислой среде и избытке CH_2O. Начальный продукт реакции (III) — *о*, *п*-диметилоланилин $H_2NC_6H_3(CH_2OH)_2$.

Промышленный синтез этих смол осуществляют по след. методике: в смесь анилина (1 мас. ч.) и воды (6 мас. ч.) при охлаждении и перемешивании постепенно добавляют конц. р-р HCl; затем при 30—40° С, продолжая перемешивание, вносят формалин (1,5 *моль* на 1 *моль* $C_6H_5NH_2$), после чего продолжают нагревание еще 1—1,5 *ч*. Образовавшуюся смолу выделяют при нейтрализации смеси 25%-ным р-ром NaOH. Ее промывают водой, сушат в вакууме при 60—70° С до остаточной влажности 4% и измельчают. Отверждая эту смолу при нагревании, получают продукт сетчатой структуры:



IV

Отверждение происходит медленнее, чем в случае феноло-формальдегидных резольных смол; конечный продукт способен при нагревании незначительно размягчаться. Поэтому переработка термореактивных А.-ф.с. методом прессования малоэффективна, т. к. для извлечения изделия из прессформы последнюю необходимо охлаждать. В произ-ве чаще используют смешанные анилино-феноло-формальдегидные смолы, технология получения к-рых аналогична технологии получения резольных *феноло-формальдегидных смол*.

Свойства. Термопластичные смолы — хрупкие низкомолекулярные в-ва от желтого до красно-коричневого цвета; темп-ра размягчения 72—85° С; хорошо растворяются в смеси спирта с бензолом. Отвержденные термореактивные А.-ф. с. непрозрачны, цвет их — от желтого до коричневого; они плохо окрашиваются. Их основные характеристики (без наполнителей) приведены ниже:

Плотность, *г/см³*	1,22—1,25
Прочность, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
при растяжении	60—70 (600—700)
при статич. изгибе	86—140 (860—1400)
при сжатии	140—160 (1400—1600)
Ударная вязкость, *кдж/м²*, или *кгс·см/см²*	0,68
Относительное удлинение при разрыве, %	1,5
Модуль упругости, *Гн/м²* (*кгс/см²*)	3,5 (0,35·10⁵)
Теплостойкость по Мартенсу, °С	130—140
Уд. теплоемкость, *кдж/(кг К)* [*кал/(г °С)*]	1,05—1,26 [0,25—0,30]
Коэфф. теплопроводности, *вт/(м·К)* [*ккал/(м ч °С)*]	$3,02\cdot10^{-4}$ [$2,6\cdot10^{-4}$]
Темп-рный коэфф. линейного расширения, $°C^{-1}$	$(5—6)\ 10^{-5}$
Водопоглощение, %	0,1
Твердость по Бринеллю (шарик 25 *мм*, нагрузка 500 *н*), *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	450—500 (45—50)
Диэлектрич. проницаемость (20° С, 50 *гц*)	3,7
Уд объемное электрич. сопротивление, *Том·м* [*ом см*]	0,1—0,3 [$(1—3)\cdot10^{13}$]
Тангенс угла диэлектрич. потерь (50 *гц*)	0,002
Электрич. прочность (20° С), *Мв/м*, или *кв/мм*	25

Отвержденные смолы обладают хорошей водо- и маслостойкостью, устойчивы к действию щелочей. Их электроизоляционные свойства выше, чем у мочевино-, меламино- и феноло-формальдегидных смол. Отвержденные А.-ф. с. (без наполнителя) темнеют под действием солнечного света и разлагаются сильными к-тами.

Технич. требования к анилино-феноло-формальдегидным смолам приведены в табл. 1, а свойства модифицированных термопластичных смол — в табл. 2.

Таблица 1. Технические требования к анилино-феноло-формальдегидным смолам

Показатели	Марки смол	
	211	211б
Темп-ра каплепадения (по Убеллоде) не ниже, °С	80	85
Влажность не более, %	7	3
Содержание бромирующихся веществ не более, %	11	11
Скорость отверждения при 180° С, *сек*	60—130	50—80

Таблица 2. Свойства термопластичных анилино-формальдегидных смол, модифицированных жирными к тами

Показатели	Модифицирующие вещества			
	Кислоты льняного масла	Окисленные к-ты льняного масла	Кислоты хлопкового масла	Рицинолевая к-та
Время отверждения на плитке при 160° С, *мин*	165	260	450	85
Кислотное число (*мг* КОН на 1 *г* смолы)	12,7	10,9	12,4	2,9
Относит. вязкость 10%-ного р-ра в бензине	1,32	1,80	1,28	2,0
Время высыхания при 105° С, *ч*	2	4,5	2,25	3,5
Водопоглощение* пленок за 24 *ч*, %	0,40	0,48	0,24	0,42
Теплостойкость * при 150° С, *ч*	2,5	32	37	125
Электр прочность при 90° С, *Мв/м*, или *кв/мм*	70,5	82,0	87,9	46,2

* Показатели пленок, полученных из бензинового р-ра смолы.

Применение и переработка. Для получения пластмасс (прессопорошки, слоистые пластики) используют только термореактивные А.-ф. с., причем наиболее широко анилино-феноло-формальдегидные смолы с различными наполнителями; такие смолы обладают высокими электроизоляционными свойствами. Слоистые пластики на основе А.-ф. с. характеризуются низким водопоглощением и хорошими механич. и диэлектрич. свойствами. А.-ф. с. применяют также для отверждения эпоксидных смол. Модифицированные термопластичные А.-ф. с. используют для получения лаков.

А.-ф. с. перерабатывают методами компрессионного прессования и литья под давлением. А.-ф. с. без наполнителя прессуют при 150—160°С и давлении 30—40 *Мн/м*^{2} (300—400 *кгс/см*^{2}). Слоистый пластик на основе А.-ф. с. и бумаги получают прессованием при 160° С и давлении 20 *Мн/м*^{2} (200 *кгс/см*^{2}).

За рубежом А.-ф. с. выпускают под названием «цибанит».

Лит. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Синтетические смолы для лаков, М.— Л., 1953, Николаев А. Ф, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 2 изд., М.— Л., 1966; Коновалов П. Г., Пластические массы, их свойства и применение в промышленности. (Справочное пособие), М., 1961, Пластические массы в машиностроении, М., 1955; Справочник по пластическим массам, т. 1, М., 1967, с. 295

С. П. Круковский.

АНИОНИТЫ — см. *Иониты, Анионообменные смолы.*

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (anionic polymerization, anionische Polymerisation, polymérisation anionique) — *ионная полимеризация*, при к-рой концевой атом растущей цепи несет частичный или полный отрицательный заряд. Для инициирования А. п. обычно применяют различные агенты основного характера, наиболее типичные из к-рых — щелочные металлы и производные металлов I и II групп (алкилы, алкоголяты, амиды, ароматические комплексы и др.). А. п. можно вызвать также действием электрич. тока или ионизирующего излучения.

А. п. возможна для большого числа разнообразных мономеров. Важнейшие из них: а) ненасыщенные соединения $CH_2{=}CXY$, где X — группа, понижающая электронную плотность у двойной связи (NO_2, CN, COOR, $CH{=}CH_2$, C_6H_5), Y — водород, алкил или вторая группа типа X; б) карбонильные соединения; в) ряд гетероциклических соединений — α, β- и α,ω-окиси, тиоокиси, лактоны, лактамы, силоксаны и др. (Подробно об А. п. нек-рых классов соединений см. *Альдегидов полимеризация, Окисей органических полимеризация, Лактамов полимеризация, N-Карбоксиангидридов полимеризация.*)

Ограниченную способность к участию в А. п. проявляют галогенсодержащие ненасыщенные мономеры. Лишь в специальных условиях образует высокомолекулярные полимеры в анионных системах этилен. Другие олефины, простые и сложные виниловые эфиры не полимеризуются по анионному механизму.

В общем случае в анионных системах возможно существование различных форм активных центров, находящихся в состоянии равновесия:

$$\underset{\mathrm{I}}{\sim \overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{\delta-}-B^{\delta+}} \rightleftharpoons \underset{\mathrm{II}}{\sim \overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{-},B^{+}} \rightleftharpoons \underset{\mathrm{III}}{\sim \overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{-}+B^{+}} \quad (1)$$

где I — поляризованная молекула, II — ионная пара, III — свободные ионы. Этим обусловлена существенная зависимость кинетики А. п. и микроструктуры образующихся полимеров от свойств реакционной среды и компонента B (противоиона).

А. п. обладает определенными преимуществами по сравнению с *радикальной полимеризацией*: она применима к более широкому кругу мономеров; дает несравненно большие возможности для синтеза стереорегулярных, в том числе *оптически активных полимеров*; благодаря образованию в ряде анионных систем «*живущих*» *полимеров* позволяет получать полимеры с заданной молекулярной массой, узким молекулярно-массовым распределением и синтезировать блок- и привитые сополимеры заданного строения.

Историческая справка. Задолго до формулирования представления об А. п. как о процессе особого типа были установлены факты полимеризации различных соединений под действием щелочных металлов и их производных. Первые наблюдения о полимеризации под действием щелочных металлов были сделаны еще в 19 в. русскими учеными А. А. Кракау и Л. И. Кондаковым. В 1908 Л. М. Кучеров отметил полимеризующее влияние металлич. натрия на изопрен; эти данные были опубликованы в 1913. В 1910 Мэтьюсом и Стренджем был взят первый патент на полимеризацию диеновых углеводородов, инициированную натрием. Гарриес в 1911 и Шленк с сотр. в 1914 описали процессы щелочной полимеризации изопрена, 1-фенилбутадиена-1,3 и стирола. В 1920 Штаудингер исследовал образование полимера при действии метилата натрия на формальдегид.

Систематическому изучению А. п. ненасыщенных соединений положили начало исследования 20-х годов Циглера и С. В. Лебедева. В одной из первых работ, относящихся к этому циклу, Циглер выдвинул представление о подобных реакциях как о последовательном металлорганич. синтезе. Такая концепция в принципе совпадает с современным взглядом на сущность полимеризации, инициированной щелочными металлами и металлалкилами. С. С. Медведев и А. Д. Абкин в 1936 обнаружили высокую устойчивость промежуточных соединений, возникающих при натриевой полимеризации бутадиена, и указали, что механизм этого процесса отличен от радикального. Тем не менее в 30-х и даже в начале 40-х годов еще существовала точка зрения о радикальном механизме процессов, инициированных щелочными металлами. Она была окончательно отброшена при появлении новых экспериментальных фактов о строении полимеров и составе сополимеров, образующихся в анионных системах. Как впервые установила А. И. Якубчик с сотр., полимеры диеновых углеводородов, полученные под действием различных щелочных металлов, значительно отличаются по своей структуре друг от друга и от полимеров, образующихся при радикальном инициировании. Весьма важным для понимания механизма полимеризации под влиянием щелочных металлов оказались результаты, полученные в 1950 Уоллингом, Мэйо и сотр.: сополимеры стирола с метилметакрилатом, образующиеся при использовании таких инициирующих агентов, принципиально отличаются по своему составу от сополимеров, синтезированных с помощью радикальных и катионных инициаторов. Именно к этому времени относится выделение А. п. в самостоятельный раздел химии полимеров. Периодом особенно интенсивного развития исследований по А. п. (вовлечение значительного числа разнообразных мономеров, расширение круга инициаторов, создание фундамента теории соответствующих процессов) являются последние 10—15 лет. В эти годы в области теории и практики А. п. сложились крупные школы химиков в Советском Союзе (С. С. Медведев и сотр., А. А. Коротков и сотр.) и за рубежом (М. Шварц, М. Мортон в США, Шульц, Керн в ФРГ, Байуотер и Уорсфолд в Канаде и др.).

Механизм и кинетика элементарных актов. Общая схема А. п., как и всех других процессов полимеризации, включает в себя акты инициирования (2), роста (3), передачи (4) и обрыва (5) цепи:

$$C+M \longrightarrow M^* \quad (2)$$

$$M_n^*+M \longrightarrow M_{n+1}^* \quad (3)$$

$$M_n^*+L \longrightarrow P_n+L^* \quad (4)$$

$$M_n^* \longrightarrow P_n \quad (5)$$

(С — инициатор, М — мономер, М* — активный центр, P_n — неактивная макромолекула, L — агент передачи цепи, L* — активный центр, образовавшийся при передаче цепи). Две последние реакции, к-рые часто объединяют под названием реакций ограничения роста цепи, сопутствуют А. п. не во всех случаях. Они более характерны для полярных сред (реакция 4) и полярных мономеров (реакция 5), а также м. б. обусловлены присутствием в реакционной системе случайных примесей, в частности веществ, дезактивирующих металлорганич. соединения.

Инициирование. При А. п. эта реакция состоит либо в присоединении к мономеру молекулы инициатора (6) или свободного аниона (7), либо в переносе на мономер электрона с инициирующего анион-радикала (8) или металла (9):

$$AB + M \longrightarrow AM^-, B^+ \quad (6)$$

$$A^- + M \longrightarrow AM^- \quad (7)$$

$$A^{\cdot-} + M \longrightarrow A + M^{\cdot-} \quad (8)$$

$$Me + M \longrightarrow Me^+, M^{\cdot-} \quad (9)$$

Ур-ние (6) обобщает случаи, относящиеся к наиболее широко применяемым анионным инициаторам — металлалкилам, алкоксидам металлов, щелочам и другим реагентам основного характера. Инициирование свободными анионами может реализоваться как некоторый вклад в тех же системах, поскольку равновесие типа (1) применимо и к инициаторам типа АВ. В чистом виде реакция (7) выступает в системах мономер — амид щелочного металла — жидкий аммиак, где первичными активными центрами являются ионы NH_2^-. Это следует из половинного порядка таких реакций полимеризации по инициатору, что приводит к схеме:

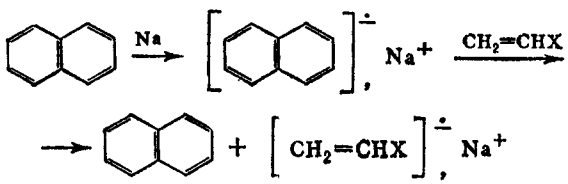
$$MeNH_2 \underset{}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} Me^+ + NH_2^-$$

$$NH_2^- + M \longrightarrow NH_2M^-$$

При малых значениях k концентрации исходного инициатора и инициирующих ионов связаны ур-нием:

$$[NH_2^-] = (k\,[MeNH_2])^{0,5}$$

По механизму переноса электрона (реакция 8) действуют получившие сейчас большое распространение инициирующие системы, образующиеся при взаимодействии щелочных металлов с полициклич. ароматич. углеводородами (дифенил, нафталин, антрацен), ароматич. кетонами или с др. соединениями, обладающими высоким сродством к электрону. Реакция осуществляется преимущественно в эфирных растворителях — тетрагидрофуране (ТГФ), диметоксиэтане, диоксане и др. Молекула акцептора при этом превращается в анион-радикал, т. е. приобретает избыточный электрон, к-рый затем переходит на мономер, напр.:



Анион-радикалы мономера, подобно инициирующим анион-радикалам, не имеют локализованных радикальных и анионных центров. Локализация центров и переход к растущим анионным цепям возможны либо после присоединения второй молекулы мономера

$$Me^+, [CH_2{=}CHX]^{\cdot-} + CH_2{=}CHX \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Me^+, {}^-CHX{-}CH_2{-}CH_2{-}CHX^{\cdot}$$

с последующей рекомбинацией радикальных центров, либо в результате непосредственного соединения двух анион-радикалов

$$2[CH_2{=}CHX]^{\cdot-}, Me^+ \longrightarrow Me^+, {}^-CHX{-}CH_2{-}CH_2{-}CHX^-, Me^+$$

В отличие от актов рекомбинации свободных радикалов, взаимодействие анион-радикалов друг с другом характеризуется высокой энергией активации, т. к. оно затруднено силами электростатического отталкивания. Тем не менее рекомбинация радикальных центров неизбежна. Поэтому в системах с участием анион-радикалов всегда образуются растущие цепи с двумя анионными центрами.

По аналогичному механизму, по-видимому, происходит инициирование щелочными металлами и так наз. «голубыми растворами» щелочных металлов в эфирных растворителях. В этом случае анион-радикал мономера образуется по реакции 9. При действии электрич. тока инициирование также происходит по механизму переноса электрона на мономер.

Место атаки при реакции между анионным активным центром и ненасыщенным мономером определяется относительной устойчивостью возникающего при этом карбаниона. В ряду мономеров, содержащих электрофильные заместители, наименее устойчивы первичные карбанионы; поэтому присоединение происходит по типу:

$$A^- + CH_2{=}CHX \longrightarrow A{-}CH_2{-}\bar{C}HX$$

Об этом свидетельствует структура образующихся в анионных системах низкомолекулярных продуктов (тетрамер α-метилстирола) и результаты изучения электронных спектров поглощения растущих цепей и модельных соединений (карбанион полистирола и бензильный карбанион). Ряд активности алкильных карбанионов характеризуется обратной последовательностью: наиболее устойчивы первичные карбанионы. В обычных анионных системах соответствующие мономеры инертны, их полимеризация возможна под действием катализаторов Циглера — Натта. В таких случаях концевые звенья растущей цепи оканчиваются метиленовой группой (полимеризация пропилена). При инициировании А. п. простейших циклич. кислородсодержащих соединений наименее вероятно направление реакции, при к-ром образуется первичная алкоксигруппа (полимеризация окиси пропилена).

Скорость инициирования А. п. может быть измерена по кинетике исчезновения инициатора или возникновения растущих цепей. Оба приема в принципе пригодны для установления констант скорости реакции инициирования. Более общим из них является последний, т. к. исчезновение исходного инициирующего агента не всегда тождественно акту инициирования. Возможны побочные реакции необратимой дезактивации инициатора, типичные для полярных мономеров (акрилаты, нитрилы, галогенпроизводные); в этих случаях лишь небольшая доля инициатора образует растущие цепи. Кроме того, первичные продукты взаимодействия инициатора с мономером не обязательно представляют собой активные центры реакции роста. Иногда такой активный центр может возникнуть лишь в результате присоединения нескольких молекул мономера к инициирующему агенту. При существенном различии в константах инициирования и роста это обстоятельство может привести к большим ошибкам при определении скорости инициирования по расходованию инициатора.

Реакционная способность любого инициатора анионного типа зависит от свойств среды, прежде всего от ее сольватирующей способности. Вследствие этого константы реакции инициирования А. п. специфичны для каждой конкретной системы и определяются природой всех ее компонентов — инициатора, мономера и растворителя. Результаты нек-рых измерений, характеризующих инициирование в системах с участием бутиллития, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Константы скорости инициирования анионной полимеризации ($\varkappa_1$); инициатор — бутиллитий *

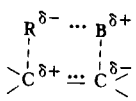
Растворитель	Темп-ра °С	k_1
Мономер — стирол		
Бензол	30	$23{,}3\cdot10^{-6}$ *л*$^{1/6}$ /(*моль*$^{1/6}$ *сек*)
Бензол	25	$25{,}5\cdot10^{-6}$ *л*$^{1/6}$ /(*моль*$^{1/6}$ *сек*)
Мономер — изопрен		
Гептан	20	$2{,}88\cdot10^{-3}$ *л*/(*моль сек*)
Диэтиловый эфир	20	$23{,}8\ 10^{-3}$ *л*/(*моль сек*)

* Различия в размерностях обусловлены способом расчета, к-рый может проводиться либо на мономерную, либо на ассоциированную форму исходного литийалкила; см. столбец 154.

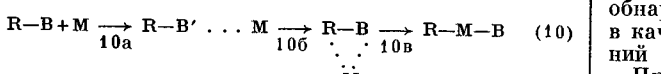
Подобные данные для полярных мономеров пока отсутствуют. Для таких систем следует ожидать гораздо более высоких значений k_1.

Рост и ограничение роста цепей. В простейшем случае рост цепи при полимеризации можно рассматривать как последовательность одностадийных актов присоединения молекул мономера к первичным инициирующим центрам. В случае ионных систем такой механизм возможен, напр., для свободных ионов. Для более сложных ионных активных центров, в частности для анионных типа $R^{\delta-}\ldots B^{\delta+}$, у к-рых компонент B координационно ненасыщен, следует учитывать возможность образования при росте цепи координационного комплекса активного центра с мономером за счет его двойной связи или электронодонорного атома функциональной группы (см. *Координационно-ионная полимеризация*).

Акту внедрения мономера по связи углерод — металл активного центра может предшествовать также образование промежуточного ион-дипольного или диполь-дипольного комплекса, напр. по следующей схеме:



В общем виде это формулируется схемой (10):



$$R{-}B + M \xrightarrow[10а]{} R{-}B' \ldots M \xrightarrow[10б]{} R{-}B \xrightarrow[10в]{} R{-}M{-}B \qquad (10)$$

В определенных условиях, в частности при реакции на свободных ионах или при отсутствии вакантных мест у компонента B (напр., вследствие их насыщения молекулами растворителя или комплексообразующего агента с более сильными донорными свойствами, чем у мономера), одна или обе промежуточные стадии отпадают. Стадии 10а и 10б существенны гл. обр. как факторы, определяющие строение и пространственную конфигурацию элементарных звеньев в макромолекуле. На кинетику процесса они влияют сравнительно редко.

Общий характер А. п. определяется прежде всего тем, содержит ли мономер функциональные группы, способные к различным побочным реакциям. Для ненасыщенных углеводородов типично отсутствие реакций кинетич. обрыва при незначительной роли или полном отсутствии актов передачи цепи. При этом образуются так наз. *«живущие» полимеры*. В простейшем случае характер кинетики такого процесса определяется только отношением констант скоростей реакций инициирования (k_1) и роста (k_2). При $k_1 \gg k_2$ для общей скорости полимеризации может оказаться действительным простое ур-ние

$$V = k_2[M]\,[C]_0 \qquad (11)$$

где [M] — концентрация мономера в данный момент и $[C]_0$ — исходная концентрация инициатора. Среднечисленная степень полимеризации $\overline{p}_n$ в таких системах рассчитывается из исходных концентраций мономера и инициатора:

$$\overline{p}_n = x\,\frac{\alpha\,[M]_0}{[C]_0} \qquad (12)$$

где x — конверсия, α — число растущих концов в макромолекуле. При $k_1 \gg k_2$ возможно образование полимеров с чрезвычайно узким молекулярно-массовым распределением.

Отклонения от закономерностей, отвечающих ур-ниям (11) и (12), часто проявляющиеся в реальных системах, м. б. обусловлены противоположным соотношением между k_1 и k_2, ассоциацией молекул инициатора, а также растущих цепей и параллельным ростом цепей на разных активных центрах.

При $k_1 \ll k_2$ процесс протекает нестационарно и ур-ние (11) соблюдается лишь после завершения инициирования. В таких случаях образуются полимеры с широким молекулярно-массовым распределением. Ассоциация обычно обусловливает дробный порядок реакции по инициатору и растущим цепям, т. к. ассоциированные формы, как правило, обладают низкой реакционной способностью и в равновесных системах $(MeR)_n \rightleftarrows n\,MeR$ (12а) развитие процесса практически целиком обеспечивается мономерной (MeR) или менее ассоциированной формой. В частности, известны факты, в соответствии с к-рыми кинетически эффективными частицами при реакциях литийалкилов являются их димерные формы (взаимодействие литийбутила с бутилбромидом в присутствии оснований Льюиса, полимеризация винилхлорида под действием литийбутила и др.). В этих условиях кажущиеся константы скоростей элементарных актов включают в себя соответствующие константы равновесия. Подобные черты свойственны многим процессам полимеризации, протекающим в неполярных средах под действием литийалкилов, где растущие цепи различных полимеров (стирола, бутадиена, изопрена) обычно существуют в виде ассоциатов, содержащих 2 молекулы. Дополнительные осложнения возникают из-за образования «перекрестных» ассоциатов растущих цепей с инициатором. Образование ассоциатов обнаружено и при полимеризации с использованием в качестве катализаторов калийорганических соединений в углеводородной среде.

При одновременном росте цепи на разных активных центрах, находящихся в равновесии и существенно различающихся по своей реакционной способности, кажущаяся константа роста зависит от концентрации растущих цепей, а, следовательно, и от концентрации исходного инициатора. Если, напр., рост идет одновременно на ионных парах и свободных ионах с константами k_2' и k_2'' соответственно, скорость процесса и кажущаяся константа роста k_2 (при малом значении константы равновесия K) выразятся ур-ниями:

$$V = k_2'[C][M] + k_2''(K[C])^{0,5}[M]$$

$$k_2 = k_2' + k_2''\left(\frac{K}{[C]}\right)^{0,5} \qquad (13)$$

Процессы, отвечающие ур-нию (13), отмечены при А. п. стирола в полярных средах.

Подобно ненасыщенным углеводородам ведут себя нек-рые мономеры, относящиеся к другим классам соединений, в частности формальдегид, окись этилена и силоксаны. В отсутствие примесей отвечающие им

растущие цепи

$$\sim CH_2OCH_2O^-,\ Me^+,\ \sim CH_2CH_2OCH_2CH_2O^-,\ Me^+$$

$$\sim O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}O^-,\ Me^+$$

не проявляют тенденции к реакциям передачи и обрыва цепи.

При отсутствии реакции обрыва и передачи каждая индивидуальная цепь растет с момента своего возникновения до завершения полимеризации. Это проявляется в линейном возрастании мол. массы полимера с конверсией, а также в сохранении реакционной смесью инициирующей активности по окончании процесса. В таких системах наряду с активными макромолекулами P^*, за к-рыми укрепилось название *живущие полимеры*, содержится нек-рое количество свободного мономера, что обусловлено существованием равновесия деполимеризация — полимеризация:

$$P_n^* \rightleftarrows P_{n-1} + M \qquad (14)$$

Равновесная концентрация мономера зависит от термодинамич. характеристик реакции (14) и может достигать весьма высоких значений для одного мономера (α-метилстирол) в условиях, при к-рых для другого мономера (стирол) она очень мала.

А. п. ненасыщенных мономеров с полярными заместителями редко протекает по типу, к-рый относился бы к одному из описанных случаев. Соответствующие процессы чаще всего характеризуются реакциями дезактивации исходного инициатора и растущих цепей. Их относительное значение определяется природой функциональной группы, темп-рой полимеризации и характером инициатора. У полярных мономеров, отличающихся большой склонностью к А. п., энергия активации реакции роста обычно ниже энергии активации побочных реакций, благодаря чему снижение темп-ры процесса позволяет существенно подавить (метилметакрилат), а иногда и полностью исключить (нитроэтилен) реакции второго типа. При низкой активности полярного мономера в процессах А. п. (винилхлорид и др. ненасыщенные хлорсодержащие мономеры) такой эффект не достигается из-за малого различия между соответствующими значениями энергии активации.

В анионных системах возможны следующие реакции ограничения роста цепей: перенос гидрид-иона с конца растущей цепи на противоион или мономер; отрыв протона растущей цепью от растворителя или мономера; изменение природы активного центра (изомеризация и др.), сопровождающееся уменьшением его реакционной способности. Первая из этих реакций существенна при полимеризации этилена под влиянием триэтилалюминия:

$$[R_2Al]^+,\ ^-[CH_2-CH_2(CH_2)_nCH_3] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R_3AlH + CH_2=CH(CH_2)_nCH_3 \qquad (15)$$

Образующиеся при этом алкилгидриды алюминия способны при темп-ре полимеризации этилена (100—120° С) к присоединению мономера. Следовательно, реакция (15) — акт передачи цепи. Передача цепи на мономер вследствие переноса гидрид-иона возможна при полимеризации акрилонитрила, где в определенных условиях, наряду с независимостью степени полимеризации от концентрации мономера, установлено образование полимеров, содержащих двойные связи. Формально к тому же типу реакций ограничения относится элиминирование галогена с конца растущей цепи:

$$\sim CHXCH_2^-,\ Me^+ \longrightarrow \sim CH=CH_2 + MeX \qquad (16)$$

Однако реакция (16) представляет собой необратимую гибель активного центра. Она типична для хлоропрена, винилхлорида, винилиденхлорида. Поэтому при использовании в качестве инициаторов полимеризации указанных мономеров обычных металлалкилов характерно прекращение процесса задолго до исчерпания мономера.

Реакция передачи цепи путем отрыва протона растущей цепью приобретает большое значение при применении растворителей или мономеров с подвижным атомом водорода, напр. при А. п. изопрена и бутадиена в среде толуола и особенно при проведении процесса в жидком аммиаке:

$$\sim \overset{|}{\underset{|}{C}}^- + NH_3 \longrightarrow \sim \overset{|}{\underset{|}{C}}H + NH_2^-$$

В последнем случае, напр. для стирола, степень полимеризации не зависит от концентрации мономера и от конверсии.

Процессы спонтанной дезактивации активных центров, связанные с отщеплением гидридов щелочных металлов и изомеризацией карбанионов в более стабильные, наблюдаются при полимеризации углеводородных мономеров (изопрен, бутадиен, стирол). Скорость спонтанной дезактивации меняется в очень широких пределах в зависимости от строения карбаниона и от условий (температура, полярность среды, природа противоиона).

Реакции ограничения, сопровождающиеся заметным кинетич. эффектом, протекают при А. п. акриловых и метакриловых эфиров. Таким процессам сопутствуют акты взаимодействия металлорганич. соединений с карбонильной группой мономера и звеньями полимерной цепи с образованием малоактивных по отношению к этим мономерам алкоксидов металлов. Вследствие этого эффективная полимеризация в соответствующих системах возможна лишь при достаточно низкой темп-ре (порядка — 50° С), когда нек-рая часть исходного инициатора образует растущие цепи, способные к дальнейшему существованию.

Низкая эффективность инициирования (1—10%), типичная для многих систем металлалкил — полярный мономер, может быть обусловлена образованием неактивных продуктов на стадии первичного взаимодействия инициатора с мономером, а также конкуренцией реакций олигомеризации и полимеризации. Последнее обстоятельство способно оказаться решающим, как это, в частности, показано на примере А. п. акрилонитрила в углеводородной среде. Характерная особенность процессов А. п. полярных мономеров с низким коэфф. использования инициирующего агента из-за побочных реакций — относительно большая устойчивость растущих цепей, к-рые часто ведут себя в тех же условиях как «живущие» полимеры. Это относится, напр., к акрилатам и акрилонитрилу. Пониженная склонность высокомолекулярных металлорганических соединений данного типа (т. е. карбанионных растущих цепей, отвечающих полярным мономерам) к реакциям дезактивации, по сравнению с обычными металлалкилами, пока не нашла строгого объяснения. Анализ возможных причин этого явления приводит к необходимости принимать во внимание внутримолекулярную циклизацию активного центра с функциональной группой той же цепи, а также возможность его стабилизации вследствие комплексообразования с продуктами дезактивации инициатора (с алкоксидами металла, металлсодержащими циклоолигомерами и т. п.), обычно присутствующими в реакционной смеси в большом избытке по отношению к активным центрам.

Общая скорость полимеризации в большинстве анионных систем возрастает с увеличением сольватирующей способности среды. Это м. б. обусловлено как изменением суммарной константы скорости реакции роста [ослабление взаимодействия между ионом и противоионом; сдвиг равновесия (1) в сторону образования высокореакционноспособных свободных ионов], так и увеличением числа активных центров (распад ассоциатов,

снижение относительной роли реакций дезактивации). Заметные эффекты, вплоть до весьма значительных, могут наблюдаться уже в присутствии каталитич. количеств полярных соединений (ТГФ, диметилформамида, диметилсульфоксида и др.), выполняющих в этих условиях прежде всего функцию комплексообразующих агентов по отношению к исходному инициатору и к растущим цепям или модифицирующих их более сложным образом (например, по типу реакций Гриньяра). Поэтому строгая интерпретация А. п. в полярных средах требует детальных сведений о влиянии соответствующих соединений на скорость и степень полимеризации в широком интервале концентраций. Сопоставление соответствующих данных позволяет выявить относительную роль изменения константы скорости реакции роста и числа активных центров как факторов, определяющих общую скорость процесса.

Для А. п. характерен большой диапазон скоростей с максимальными значениями, существенно превышающими величины, известные для радикальной полимеризации. Это м. б. обусловлено более высокими значениями констант скоростей элементарных реакций или же гораздо большей (иногда на несколько порядков) концентрацией растущих цепей в анионных системах, к-рая в отсутствие дезактивации и ассоциации активных центров может достигать исходной концентрации инициатора.

Рост цепи во многих случаях А. п. сравнительно легко поддается количественному изучению. Для этой цели с успехом используются условия, отвечающие ур-нию (11), к-рые создаются в любой системе, свободной от обрыва и ассоциации активных центров, после завершения реакции инициирования. При необходимости последняя м. б. искусственно исключена путем применения для инициирования специально синтезированных «живущих» полимеров. Эта методика, впервые широко примененная Шварцем, в большинстве случаев лежит в основе определения констант скорости реакции роста. В силу причин, рассмотренных выше (сосуществование различных активных центров, возможность их взаимных переходов), константы реакции роста в анионных системах, рассчитанные по ур-нию (11) из наблюдаемой скорости полимеризации, должны рассматриваться в общем случае как суммарные величины. При интерпретации кинетич. данных необходимо учитывать возможность образования свободных ионов, к-рые по своей реакционной способности на несколько порядков отличаются от соответствующих им ионных пар, а также наличие ионных пар различной степени сольватации.

Многочисленные анионные системы, охарактеризованные количественно, ограничиваются довольно узким кругом мономеров. Нек-рые из известных суммарных констант реакции роста [см. ур-ние (13)] приведены в табл. 2.

Значения кажущейся энергии активации роста, найденные для нек-рых из приведенных в табл. 2 систем, лежат в пределах 17—25 *кдж/моль* (4—6 *ккал/моль*). Интересно, что даже для роста цепи на свободных анионах (полимеризация стирола в ТГФ) энергия активации равна ~ 25 *кдж/моль* (6 *ккал/моль*).

Использование «живущих» полимеров позволяет непосредственно устанавливать константы скорости взаимодействия растущих цепей определенного типа с другим мономером:

$$M_1^* \xrightarrow[M_2]{k_{12}} M_2^*$$

Обычно получение таких величин требует знания констант сополимеризации и абсолютных констант скорости роста для каждого из мономеров. Как и другие константы элементарных актов А. п., величина k_{12} зависит от свойств реакционной среды и противоиона, что затрудняет установление общих закономерностей. Все же результаты соответствующих измерений позволяют оценить относительную реакционную способность различных мономеров в А. п. Ниже приведены константы скорости (k_{12}) присоединения нек-рых мономеров к натрийстирольному активному центру в ТГФ при 25° С:

Таблица 2. Константы скорости реакции роста в анионных системах (k_2)

Противоион	Растворитель	Темп-ра, °С	k_2, *л/(моль сек)*
	Мономер — стирол		
Li	ТГФ	25	600
Na	ТГФ	25	500
Na	Диоксан	25	5
Na	Диметоксиэтан	25	3800
K	ТГФ	25	325
Cs	ТГФ	25	115
	Мономер — бутадиен		
Li	Диметоксиэтан	—56	1
Na	Диметоксиэтан	—56	8
Na	ТГФ	—56	0,6
K	Диметоксиэтан	—56	16
K	ТГФ	—56	3,1
	Мономер — изопрен*		
Li	Гексан	60	8,9
Li	ТГФ	60	0,4
	Мономер — 2-винилпиридин		
Na	ТГФ	25	7300
	Мономер — 4-винилпиридин		
Na	ТГФ	25	3500

* Рассчитано с учетом константы ассоциации соединений LiR.

2-и 4-Винилпиридины	> 30 000	2,4-Диметилстирол	160
n-Хлорстирол	23 000	*n*-*трет*-Бутилстирол	110
2-Винилнафталин	8 600	*n*-Метоксистирол	50
1-Винилнафталин	8 000	Бутадиен	33
1,1-Дифенилэтилен	2 300	α-Метилстирол	27
n-Фторстирол	1 800	β-Метилстирол	18
n-Винилдифенил	1 700	Изопрен	17
Стирол	950	2,4,6-Триметилстирол	1
o-Метилстирол	320	2,3-Диметилбутадиен	0,48
n-Метилстирол	180		

Микроструктура полимеров. Рост цепи на активных центрах, представляющих собой поляризованные молекулы или ионные пары, существенно отличается от аналогичных процессов, типичных для свободных радикалов или свободных ионов. Это отличие состоит в дополнительном влиянии, к-рое компонент В растущей цепи (ур-ние 10) оказывает на геометрию каждого элементарного акта роста и, следовательно, на пространственное строение формирующейся макромолекулы. Характер и степень такого влияния зависят от длины активной связи растущей цепи (т. е., главным образом, от ионного радиуса компонента В и от свойств реакционной среды), а также от способности активного центра к образованию промежуточных координационных комплексов с мономером (ур-ние 10а). В анионных системах это отчетливо проявляется в зависимости микроструктуры полимерной цепи от природы металла, используемого для инициирования полимеризации (в свободном состоянии или в виде какого-либо производного), и растворителя.

Ионный радиус металла является решающим фактором для формирования структуры цепи при полимеризации в неполярных средах. В полярных средах более существенны другие моменты: насыщение координационной сферы металла молекулами растворителя, обусловливающее исключение или резкое подавление стадии образования координационного комплекса противоиона с мономером (ур-ние 10а) и увеличение расстояния

между компонентами активного центра вследствие усиления эффекта сольватации. Первый из этих моментов часто может рассматриваться как основной, т. к. уже каталитич. количества комплексообразующих агентов (к их числу относятся соединения, к-рые могут применяться в анионных системах как растворители) способны вызывать значительные изменения в структуре макромолекулы. Наблюдаемая при этом в нек-рых случаях зависимость строения полимера от концентрации комплексообразующего агента КА, особенно в области его относительно низких концентраций, вполне объяснима равновесиями типа:

$$C + KA \rightleftarrows C\,KA \qquad (17)$$

$$C\,KA + KA \rightleftarrows C\,2KA \qquad (18)$$

Проявляющееся иногда влияние природы комплексообразующего агента на микроструктуру полимера м. б. в принципе приписано различию в геометрии соответствующих каталитич. комплексов и отвечающих им растущих цепей. Более вероятно, однако, что оно преимущественно обусловлено изменением констант равновесий (17) и (18) при переходе от одного агента к другому. В области больших концентраций КА различия в характере их влияния на строение полимерной цепи, как правило, сглаживаются. Для более строгого рассмотрения относительной роли каждого из факторов, сумма к-рых определяет конечный структурный эффект, экспериментальных данных, имеющихся в настоящее время, недостаточно.

Ориентирующее влияние компонента В (ур-ние 10) в реакции роста обеспечивает образование в ряде анионных систем *стереорегулярных полимеров*, т. е. макромолекул с высокой степенью однородности пространственного строения. В частных случаях, особенно типичных для литиевых инициаторов (металлич. литий, литийалкилы), это влияние преодолевает естественную для растущей цепи тенденцию к фиксированию термодинамически наиболее выгодной структуры. В неполярных растворителях на указанных инициаторах в случае полимеризации диеновых углеводородов образуются преимущественно или почти исключительно (изопрен) звенья 1,4-*цис*, а при полимеризации мономеров винильного ряда (метилметакрилат и др.) — макромолекулы с высоким содержанием изотактич. последовательностей. При применении тех же инициаторов в полярных средах или в присутствии малых количеств комплексообразующих агентов (эфиров, аминов, сульфидов и др.) основными структурными единицами в полимерах диенов становятся звенья 1,2, 3,4 и 1,4-*транс* (см. *Диенов полимеризация*). Для полимеров винильного ряда с полярными группами, образующихся в таких условиях, характерно преимущественное синдиотактич. построение цепи (см. *Метилметакрилата полимеры*).

Заметные эффекты достигаются при использовании анионных инициаторов, содержащих асимметрич. атом углерода (напр., комплекс бутиллития с l-ментиловым эфиром и др.). При синтезе макромолекул, характеризующихся тем или иным видом пространственной асимметрии, это приводит к преимущественному образованию одного из двух возможных энантиомеров (см. *Оптически активные полимеры*).

Различия между гомогенными (растворимые металлалкилы) и гетерогенными (щелочные металлы, нерастворимые металлорганич. соединения) анионными системами, заметные в кинетике соответствующих процессов, редко отражаются на структуре полимеров. Исключение составляют *алфиновые катализаторы*, представляющие собой сложные комплексы на основе органич. и неорганич. производных щелочных металлов и отличающиеся повышенной стереоспецифичностью по сравнению с обычными алкилпроизводными тех же металлов. Структурные параметры компонентов, образующих наиболее эффективные системы такого рода, находятся в согласии с представлением об ориентирующей роли поверхности катализатора.

Особая специфика анионных активных центров проявляется при полимеризации полуфункциональных мономеров, в случае к-рых возможно протекание реакции роста в принципиально различных направлениях, напр. с раскрытием связей C=C и C=O. Относительная роль каждого из этих направлений определяется рядом факторов (противоион, растворитель, темп-ра), но решающим часто оказывается общий механизм процесса. Несколько примеров приведено в табл. 3; подробнее см. *Дикетена полимеры*, *Диметилкетена полимеры*, *Акролеина полимеры*.

Таблица 3. Влияние механизма полимеризации полифункциональных мономеров на строение макромолекул

Мономер	Механизм полимеризации	Основная структурная единица в полимерной цепи
$(CH_3)_2C{=}C{=}O$	Катионный	$-C(CH_3)_2-C(=O)-C(CH_3)_2-C(=O)-$
То же	Анионный	$-C(=O)-O-C(=O)-O-$ $C(CH_3)_2$ $C(CH_3)_2$
$CH_2{=}C_1(-O-)-CH_2-C{=}O$	Катионный	$-CH_2-C(=O)-CH_2-C(=O)-$
То же	Анионный	$-O-C(=O)-CH_2-C(=O)-$ CH_2
$CH_2{=}CH-C(=O)H$	Радикальный	$-CH_2-CH(-C(=O)H)-$
То же	Анионный	$-C(-CH)(-CH_2)-O-$
$CH_2{=}CH-C(=O)NH_2$	Радикальный	$-CH_2-CH(-C(=O)NH_2)-$
То же	Анионный	$-CH_2-CH_2-C(=O)-NH-$

Пути развития анионной полимеризации. Теория А. п. далека от своего завершения. Современное ее состояние позволяет сформулировать отдельные закономерности, касающиеся реакционной способности мономеров в анионных системах, кинетики процесса, микроструктуры образующихся полимеров. Дискуссионными остаются истинная природа активных центров, полностью или преимущественно обеспечивающих течение процесса и детальный механизм элементарных актов. Представления в этой области редко опираются на непосредственные наблюдения; в большинстве случаев они основаны на результатах кинетич. исследований. В течение последних лет усилились попытки установить структуру активных центров, присутствующих в ани-

онных системах, с помощью физико-химич. методов, гл. обр. спектроскопич. Однако обнаружение агентов определенного типа в таких системах, напр. по характерным полосам поглощения в соответствующих спектрах, не исчерпывает вопроса. Ответственными за процесс полимеризации м. б. образования, присутствующие в очень малой, труднофиксируемой концентрации, но отличающиеся особенно высокой реакционной способностью. Сложность выявления конкретных действующих агентов усугубляется их большим многообразием, к-рое выходит за пределы общей схемы (1), прежде всего из-за явлений ассоциации и сольватации. В частности, необходимо учитывать возможность различных взаимодействий ионных пар друг с другом (образование квадруполей) или со свободными ионами (образование тройников).

Практическое использование А. п. затрудняется чрезвычайно большой чувствительностью анионных систем к ничтожным примесям различных веществ, разрушающих активные центры (вода, спирты и т. п.) или меняющих их природу вследствие комплексообразования. Тем не менее еще в 1932 был осуществлен технологич. процесс синтеза каучука, основанный на полимеризации бутадиена под влиянием металлич. натрия (Лебедев). Дальнейшее развитие этого процесса привело в 1954 к промышленному синтезу полиизопрена, совпадающего по структуре и свойствам с натуральным каучуком (полимеризация под влиянием металлич. лития, см. *Диенов полимеризация*). В настоящее время А. п. с успехом используется в крупном масштабе для получения капрона (см. *Капролактама полимеры*). В промышленном масштабе с помощью анионных процессов получают и другие полиамиды, а также полимеры формальдегида, окиси этилена, силоксанов. Целесообразность дальнейшего расширения круга технологич. процессов на основе А. п. определяется как специфич. свойствами образующихся полимеров (стереорегулярные полимеры, блоксополимеры и т. п.), так и др. практическими соображениями — высокой производительностью и возможностью осуществления непрерывных процессов.

Лит. Overberger C., Mulvaney J., Schiller A., Anionic polymerization, в кн.: Encyclopedia of polymer science and technology, v. 2, N. Y.— [a.o.], 1965, с. 95; Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л., Физика и химия макромолекул, М.—Л., 1965, Арест-Якубович А. А., Успехи в области ионной полимеризации, в кн.. Успехи химии полимеров, М., 1966; Reich L., Schindler A., Polymerization by organometallic compounds, N. Y., 1966; Шварц М., Анионная полимеризация, пер. с англ., М., 1971; Медведев С. С., Активные центры в процессах анионно-координационной полимеризации углеводородных мономеров, Усп. химии, 37, в. 11, 1923 (1968); Гантмахер А. Р., Анионно-координационная и анионная полимеризация углеводородных мономеров, Высокомол. соед., А 13, в. 6, 1263 (1971), Schulz G. V., Zustände und Reaktionen des Carbanions bei der anionischen Polymerisation, в кн.· Kinetics and mechanism of polyreactions; plenary and main lectures, Budapest, 1971, Ерусалимский Б. Л., Некоторые проблемы теории анионной полимеризации, Высокомол. соед., А 13, в. 6, 1293 (1971); его же, Ионная полимеризация полярных мономеров, Л., 1970.

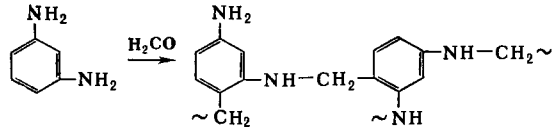
Б. Л. Ерусалимский.

АНИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ, смоляные аниониты (anion exchange resins, Anionenaustauscherharze, résines échangeuses d'anions) — синтетич. органич. *иониты*, способные к обмену анионов при контакте с р-рами электролитов. А. с.— твердые ограниченно набухающие полиоснования, получаемые на основе высокомолекулярных соединений различных типов. Положительный заряд молекулярного каркаса А. с. компенсируется подвижными анионами, за счет к-рых осуществляется анионный обмен с раствором электролита.

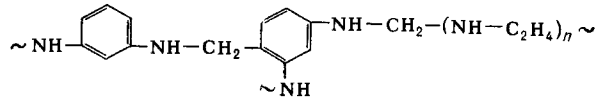
В соответствии с общей классификацией ионитов, А. с. по степени диссоциации ионогенных групп подразделяют на слабо(низко)-, средне- и сильно(высоко)-основные. Функциональными группами слабоосновных А. с. являются первичные, вторичные и третичные аминогруппы. В среднеосновных А. с., кроме вышеперечисленных, обычно есть нек-рое число четвертичных аммониевых групп. Сильноосновные А. с. содержат главным образом четвертичные аммониевые группы, а также четвертичные фосфониевые и третичные сульфониевые группы.

Получение. В зависимости от способа получения А. с.делят на поликонденсационные и полимеризационные. Последние, благодаря более высокой хим- и термостойкости, повышенной механич. прочности и др. ценным качествам, заняли ведущее место в производстве ионообменных смол.

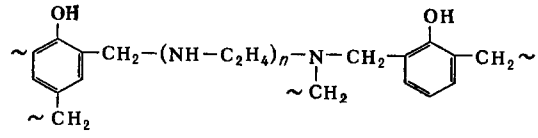
Поликонденсационные А. с. Основное сырье для синтеза таких смол — ароматич. или алифатич. амины. Одной из первых А. с. была низкоосновная аминосмола, полученная поликонденсацией *м*-фенилендиамина с формальдегидом в солянокислой среде:



Часть первичных аминогрупп в ходе реакции превращается во вторичные и третичные. Введение в реакционную смесь полиэтиленполиаминов дает А. с. более высокой основности:



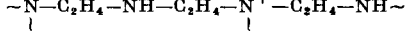
Сходные строение и свойства имеют А. с., полученные конденсацией полиэтиленполиаминов, фенола и формальдегида:



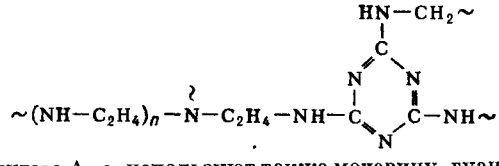
Совместно с альдегидом или вместо него иногда применяют сахариды, галогензамещенные углеводороды, ненасыщенные кетоны.

Ряд А. с. получен поликонденсацией аминов с эпихлоргидрином.

Сильно- и среднеосновные А. с. получают, используя триэтиламин, триэтаноламин, но наиболее широкое применение нашли смолы на основе полиэтиленполиаминов, содержащие сравнительно немного (10—12%) четвертичных аммониевых групп.



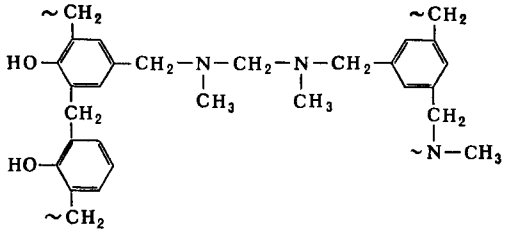
Низкоосновные А. с. получают поликонденсацией меламина с формальдегидом в кислой среде (по технологии, отличающейся от условий синтеза *меламино-формальдегидных смол* для пластических масс). Использование совместно с меламином полиэтиленполиаминов позволяет увеличить основность смолы:



В синтезе А. с. используют также мочевину, гуанидин, бигуанид и др. аминосоединения.

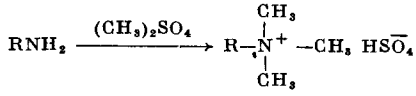
Основные группы можно ввести в поликонденсационную смолу не только с аминами, но и с аммиаком или

солями аммония. Безводный аммиак под давлением конденсируется с эпихлоргидрином, алифатич. дигалогенидами. Получены А. с. поликонденсацией фенола, формальдегида и сульфата аммония в кислой среде:

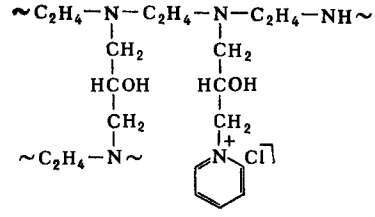


Возможен другой путь синтеза смол сходного строения — поликонденсация фенолов и альдегидов с нитропарафинами и последующее восстановление нитрогрупп алюминием в щелочной среде или цинком в солянокислой.

Сильноосновные А. с. поликонденсационного типа можно получить из слабоосновных смол алкилированием первичных, вторичных и третичных аминогрупп, напр. с помощью диметилсульфата:

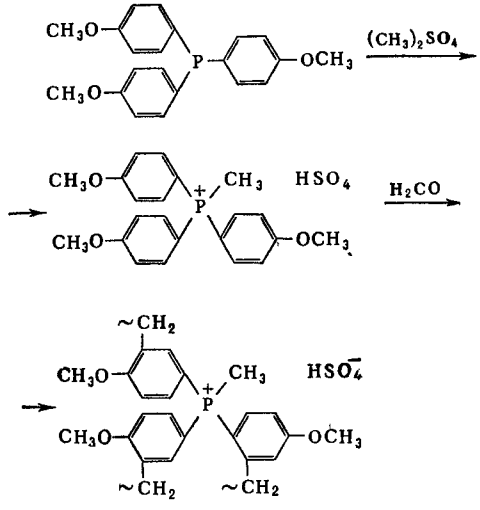


Однако промышленный синтез сильноосновных А. с. легче осуществить на основе гетероциклич. соединений азота, напр. конденсацией пиридина, полиэтиленполиамина (или этилендиамина) и эпихлоргидрина

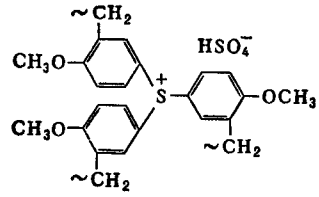


При конденсации смеси изомеров N-метилированного лутидина с формальдегидом также получают сильноосновную А. с.

Аниониты с четвертичными фосфониевыми группами синтезируют поликонденсацией мономерной фосфониевой соли с формальдегидом в присутствии небольшого количества фенола:

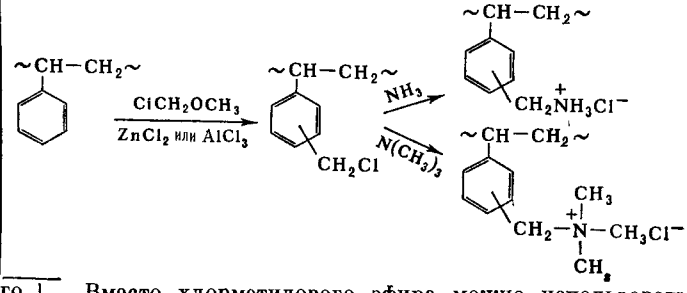


Аналогичным путем синтезируют А.с. с третичными сульфониевыми группами:



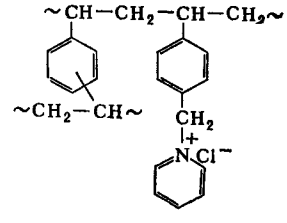
Промышленного применения эти аниониты пока не имеют.

Полимеризационные А. с. Важнейший исходный продукт для синтеза таких смол — сополимер стирола и дивинилбензола, получаемый суспензионной сополимеризацией. Этот сополимер служит молекулярным каркасом, в к-рый затем различными способами вводят основные группы. Вместо стирола иногда используют его производные (метилстирол, виниланизол), вместо дивинилбензола — различные соединения, содержащие не менее двух ненасыщенных связей (бутадиен, винилацетилен, виниловый эфир акриловой к-ты и др.). Наиболее часто А. с. получают хлорметилированием сополимера по реакции Фриделя — Крафтса с последующей обработкой аммиаком или аминами. Взаимодействие хлорметилированного продукта с аммиаком, первичными и вторичными аминами дает слабоосновные А. с. соответственно с первичными, вторичными и третичными аминогруппами. При действии третичного амина образуется сильноосновная А. с. с группами четвертичного аммониевого основания:



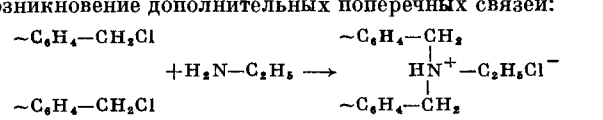
Вместо хлорметилового эфира можно использовать дихлорэтан или формальдегид и HCl. Аминирование хлорметилированного сополимера ведут в водной среде или органич. растворителях. Набор аминирующих реагентов, пригодных для получения слабоосновных А. с., весьма широк: диметиламин, полиэтиленполиамины, гексаметилендиамин, этилендиамин, пиперидин, этаноламин и др. Для получения сильноосновных А. с., содержащих ионогенные группы $-CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3X^-$ (тип I) и $-CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_2CH_2CH_2OHX^-$ (тип II), наиболее часто применяют соответственно триметиламин и диметилэтаноламин. Сильноосновные смолы типа II получают также обработкой слабоосновных А. с. с окисью этилена. Основность смол второго типа несколько ниже, чем первого, но они легче регенерируются.

Сильноосновная А. с., склонная к комплексообразованию с нек-рыми тяжелыми металлами, образуется при взаимодействии хлорметилированного сополимера с пиридином:

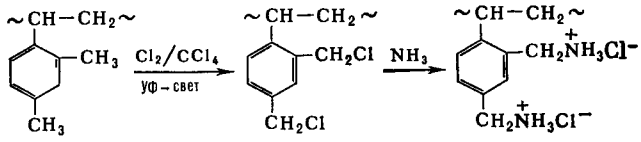


Смолы аналогичного строения, но с меньшей обменной емкостью по ионам тяжелых металлов можно получить, заменив пиридин α-пиколином или хинолином.

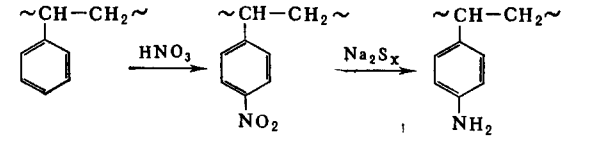
Обработка хлорметилированных сополимеров третичными и вторичными аминами дает монофункциональные А. с.; аммиаком, первичными аминами и полиаминами — полифункциональные. Во втором случае возможно возникновение дополнительных поперечных связей:



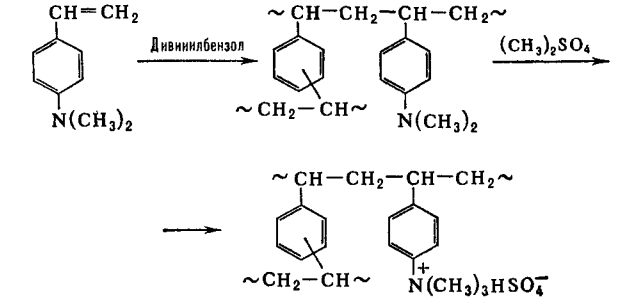
А.с. можно получить хлорированием метильных групп сополимера диметилстирола и дивинилбензола с последующей обработкой полученного продукта аммиаком или аминами:



Очень слабоосновные аниониты получают нитрованием сшитого полистирола с последующим восстановлением нитрогрупп:

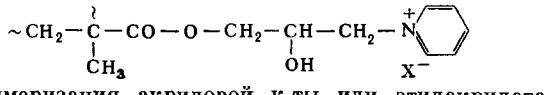


А. с. аналогичного строения синтезируют непосредственной сополимеризацией *п*-аминостирола и дивинилбензола. В этом случае можно получить и монофункциональную сильноосновную смолу:

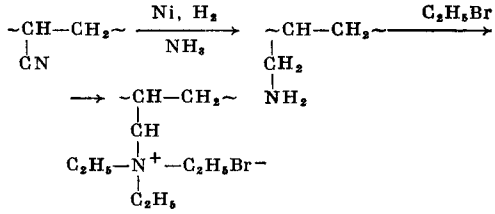


Однако этот путь синтеза не нашел распространения из-за отсутствия экономичных методов получения аминостиролов.

А. с. получают также на основе других виниловых полимеров: производных полиакриловой и полиметакриловой к-т, полиметилвинилкетона, поливинилового спирта и др. Так, возможен синтез сильноосновной смолы на основе полиглицидилметакрилата и пиридина:

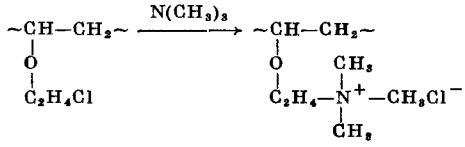


Полимеризация акриловой к-ты или этилакрилата в присутствии полиаминов приводит к образованию слабоосновной полифункциональной А. с. Полиакрилонитрил, сшитый дивинилбензолом, легко восстановить до полиамина, обладающего слабо выраженными основными свойствами. Последующая обработка алкилгалогенидом превращает его в сильноосновный монофункциональный анионит:



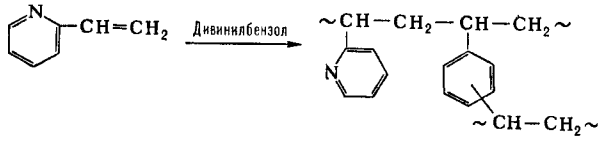
Трехмерная молекулярная матрица для А. с. подобного типа образуется также при гидрировании полиакрилонитрила с дихлорэтаном.

А. с. можно получить аминированием сшитого поливинилхлоралкилового эфира:

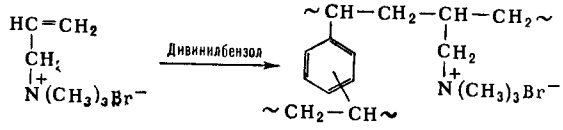


Поливинилхлорид превращается в слабоосновный анионит, реагируя с жидким аммиаком, полиэтиленполиаминами и, при повышенных темп-рах, с пиридином или его производными.

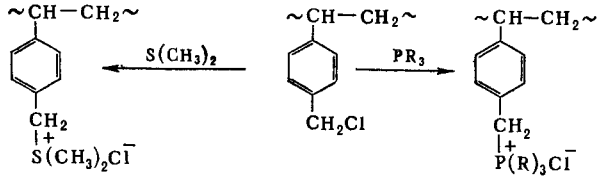
А. с. получают не только путем введения функциональных групп в готовый макромолекулярный каркас, но и полимеризацией оснований или их солей, содержащих ненасыщенные связи, напр.:



Вместо винилпиридина можно использовать метилвинилпиридин, винилхинолин и его производные. N-Алкилирование сшитого поливинилпиридина приводит к получению сильноосновного анионита, к-рый не стоек к действию щелочей, но пригоден к длительной эксплуатации в кислых и нейтральных средах. Четвертичные аммониевые группы вводят также в исходный мономер до полимеризации. Таким путем получают, напр., сильноосновную А. с. из аммониевых оснований с аллильными группами:



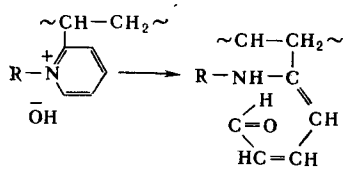
Сильноосновные А. с. с четвертичными фосфониевыми и третичными сульфониевыми группами на стиролдивинилбензольной основе получают обработкой хлорметилированного сополимера замещенными фосфинами или алкилсульфидами:



$R = C_6H_5,\ C_3H_7,\ N(C_2H_5)_2$

Свойства. Свойства А. с. весьма разнообразны и зависят от строения макромолекулярного каркаса, рас-

положения в нем фиксированных ионов и типа заместителей у атома азота. Однако почти все А. с. по химич. и термич. стойкости уступают *катионообменным смолам*, что обусловлено природой их функциональных групп. Исключение составляют А. с. на основе пиридинов — наиболее хим- и термостойкие среди ионообменных смол. Но и эти смолы не могут длительное время работать в щелочной среде, т. к. подвергаются деструкции:



Ввиду пониженной стойкости сильноосновных А. с. в ОН-форме к действию агрессивных сред и повышенных темп-р они, как правило, выпускаются в солевой (обычно в хлоридной) форме. Ниже приведены приближенные значения предельно допустимых температур (°С) эксплуатации А. с. основных типов:

Сильноосновные полимеризационные *	
тип I	35—60 (75)
тип II	30—40 (75)
Слабоосновные полимеризационные	60—100
Поликонденсационные	
на основе алифатич. и ароматич. аминов	30—50
на основе пиридина и его производных	до 130

* Приведены значения для ОН-формы (в скобках — для Cl-формы).

Обменная емкость А. с. варьирует в пределах 2—10 *мг-экв/г*. Она, как и другие физико-химич. и эксплуатационно-технологич. характеристики ионитов (набухание, прочность и др.), зависит не только от концентрации и степени диссоциации ионогенных групп в фазе смолы, но и от структуры ионообменного материала, определяющей степень доступности функциональных групп для обменивающихся ионов и кинетику *ионного обмена*.

А. с. выпускают гелевидными (микропористыми) и макропористыми. Последние, в отличие от гелевидных смол, имеют губчатую (микрогетерогенную) структуру и пронизаны каналами (истинными порами) диаметром до 120—140 *нм* (1200—1400 Å). Пористость таких смол сохраняется при высушивании и обеспечивает высокую скорость обменных процессов в водных и неводных средах. См. *Пористые ионообменные смолы*.

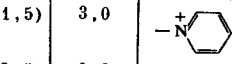
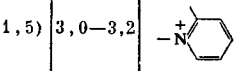
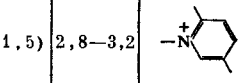
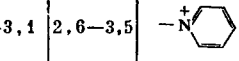
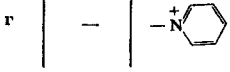
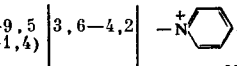
Большинство гелевидных смол вследствие неравномерного распределения поперечных связей в молекулярном каркасе неоднородно по плотности структурной сетки и является гетеропористым. Средняя «пористость» и, соответственно, набухаемость гелевидных смол полимеризационного типа регулируется содержанием сшивающего агента, к-рое составляет обычно 2—10% (табл. 1).

Таблица 1. Влияние степени сшивки на обменную емкость сильноосновных анионитов типов I и II в Cl-форме

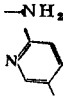
Содержание дивинилбензола, %	Обменная емкость	
	мг-экв на 1 *г* сухой смолы	*мг-экв* на 1 *мл* набухшей смолы
1	3,5	0,5
2	3,5	0,8
4	3,5	1,2
8	3,2	1,4
10	3,2	1,5

Смолы, у к-рых средний размер «пор», т. е. ячеек молекулярного каркаса, превышает 3 *нм* (30 Å) (содер-

Таблица 2. Краткая характеристика отечественных анионообменных смол

Марка анионита	Статич. обменная емкость по 0,1 н HCl (NaCl), *мг-экв/г*	Уд. объем набухшей смолы, *мл/кг*	Функциональные группы	Основное сырье
Сильноосновные полимеризационные[a]				
АВ-15	3,8 (1,6)	2,9	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$	Стирол, ДВБ, триметиламин
АВ-17	3,6—4,2 (3,4—3,7)	2,5—3,3	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$	Стирол, ДВБ, триметиламин
АВ-17 1 б	3,5—4,0	5,0—8,5	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$	то же
АВ-18	3,0 (1,5)	3,0		Стирол, ДВБ, пиридин
АВ-19	3,0 (2,5)	3,2	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$	Винилнафталин, ДВБ, триметиламин
АВ-20	3,5 (1,5)	3,0—3,2		2-Винилпиридин, ДВБ
АВ-21	3,3—3,4 (2,8—3,3)	3,8—4,3	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$	Аценафтилен, ДВБ
АВ-21 1 б	2,4 (1,7)	—	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$	то же
АВ-23	3,5 (1,5)	2,8—3,2		2-Метил-5-винилпиридин, ДВБ
АВ-27	4,0 (3,7)	2,6	$-\overset{+}{N}(CH_3)_2C_2H_4OH$	Стирол, ДВБ, диметиламины, окись этилена
АДВ-1	2,8 (2,2)	—	$-\overset{+}{N}R_3$	—
АСД-2	1,9	—	$-\overset{+}{N}R_3$	Стирол, триметилдиамин
МТ	2,9—3,0	3,1—4,4	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$	Глицидилметакрилат, ДЭТ, триметиламин
МТП	3,0—3,1	2,6—3,5		Глицидилметакрилат, ДЭТ, пиридин
АМ	3,0—3,1[г]	—	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$	Стирол, ДВБ, триметиламин
АМП	2,9[г]	—		Стирол, ДВБ, пиридин
Сильноосновные поликонденсационные[a]				
АВ-16 АВ-16Г	8,0—9,5 (1,2—1,4)	3,6—4,2	 $\equiv N$, $=NH$	Пиридин, ПЭПА, эпихлоргидрин
ПЭК	6,0 (1,9)	3,5	$-\overset{+}{N}R_3$, $\equiv N$, $=NH$	ПЭПА, эпихлоргидрин, диметилсульфат
Слабоосновные полимеризационные				
АН-4	6,5	4,0	$\equiv N$, $=NH$	Поливинилхлорид, аммиак
АН-7	7,4	3,5	$\equiv N$, $=NH$	Поливинилхлорид, ПЭПА
АН-10	10,0	4,0	$-NH_2$	Аллиламины
АН-15	5,5	2,0	$-NH_2$	Стирол, ДВБ

Продолжение

Марка анионита	Статич. обменная емкость по 0,1 н HCl (NaCl), *мг-экв/г*	Уд. объем набухшей смолы, *мл/кг*	Функциональные группы	Основное сырье
АН-17	4,5	2,5	=NH	Стирол, ДВБ
АН-18	3,5—5,0	2,0—2,5	≡N	Стирол, ДВБ, диметиламин
АН-19	6,0	2,5	≡N, =NH, —NH_2	Стирол, ДВБ, ПЭПА
АН-20	3,0	2,2	=NH, —NH_2	Стирол, ДВБ, аммиак
АН-21	6,0	2,8	=NH, —NH_2	Стирол, ДВБ, гексаметилендиамин
АН-22	7,0	2,8	=NH, —NH_2	Стирол, ДВБ, этилендиамин
АН-23	5—6,5	2,0—2,4		2-Винилпиридин, ДВБ
АН-25	5—6,2	1,8—2,2		2-Метил-5-винилпиридин, ДВБ
АДВ-3	3,8	—	—NH_2	—
ВП-1	6,5 [г]	—		2-Метил-5-винилпиридин, ДВБ
ВП-2	6,0 [г]	—		2-Метил-5-винилпиридин, ДЭТ
Слабоосновные поликонденсационные				
АН-1	4,2	2,2—2,7	≡N, =NH	Меламин, форм.
АН-2Ф АН-2ФГ	8,5—10,0	2,5—3,2	≡N, =NH	ПЭПА, фенол, форм.
АН-9 [в]	4,5	3,0	≡N, =NH	Фенол, форм., соли аммония
АН-31	9,5—10,5	2,6—3,2	≡N, =NH	ПЭПА, эпихлоргидрин, аммиак
НО, Н, МН	4,1—4,4	—	≡N, =NH	Мочевина, меламин, гуанидин, форм.
ММГ	3,8	1,6—2,0	≡N, =NH	то же
ЭДЭ-10П	8,5—9,5 (1,0—1,3)	3,2—4,0	$-\overset{+}{N}R_3$, ≡N, =NH	ПЭПА, эпихлоргидрин

[а]Выпускаются, как правило, в Cl-форме. [б]Макропористые. [в]Обладает амфотерными свойствами. [г]Полная обменная емкость.

Сокращенные обозначения: ДВБ — дивинилбензол, ПЭПА — полиэтиленполиамины, ДЭТ — диметакриловый эфир триэтиленгликоля, форм. — формальдегид.

жание дивинилбензола в стирол-дивинилбензольном сополимере менее 6—8%), иногда наз. пористыми (или высокопористыми).

Гелевидные А. с., поперечные связи в к-рых распределены равномерно, а участки с плотной структурой отсутствуют, наз. изопористыми. Их можно получить, создавая межцепочечные связи после завершения полимеризации мономера, образующего основу анионита. Функциональные группы изопористых А. с. в равной степени доступны для всех обменивающихся анионов. Такие А. с. менее подвержены «отравлению» органич. веществами с крупными молекулами, чем гетеропористые.

А. с. обладают неодинаковой поглотительной способностью по отношению к различным анионам. Обычно сродство А. с. к анионам увеличивается с ростом мол. массы и заряда последних. Однако порядок расположения анионов в ряду относительного сродства может зависеть также от типа А. с. и условий ионного обмена. Так, для гелевидной смолы с четвертичными аммониевыми группами сродство к аниону увеличивается в ряду: F^-, OH^-, Cl^-, NO_2^-, CN^-, Br^-, NO_3^-, HSO_4^-, I^-, SCN^-, ClO_4^-, MoO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, тартрат, цитрат.

Краткая характеристика отечественных А. с. дана в табл. 2; наиболее известные зарубежные марки А. с. приведены в табл. 3, стр. 171—172.

Обычный размер гранул (зерен) полимеризационных (поликонденсационных) А. с. лежит в пределах от 0,25 до 1,0—1,5 (1,8—2,0) *мм*, насыпная масса — 0,6—0,8 (0,4—0,9) *г/см*^{3}.

Применение. Основная область применения А. с.— водоподготовка. В сочетании с катионообменными смолами их используют при полной деминерализации или частичном обессоливании воды, идущей на питание паросиловых, опреснительных установок, различных технологич. нужд. Низкоосновные смолы обычно применяют для обработки воды, предварительно пропущенной через слой катионита. В случае высокоосновных смол последовательность обработки воды катионитом и анионитом диктуется конкретными производственно-технологич. требованиями. В фильтрах с шихтой, состоящей из механич. смеси ионообменных смол различных типов, используют А. с. со сферической формой частиц.

Широкое применение находят А. с. в гидрометаллургии для извлечения металлов в виде комплексных анионов. С помощью высокоосновных смол извлекают из промывочных вод и возвращают в хромировочное производство хроматы и др. компоненты гальванич. р-ров. Применение А. с. позволяет очищать сточные промышленные воды от вредных примесей, в частности радиоактивных анионов; пек-рые из смол успешно используют как молекулярные сорбенты органич. веществ.

Важная область применения А. с.— производство сахара, где к методам ионного обмена прибегают для удаления из сиропов аминокислот и др. органич. к-т и неорганич. анионов, обработки побочных продуктов сахарного производства.

Разнообразны области применения А. с. в аналитич. химии и ионообменной хроматографии. В органич. химии А. с. используют как катализаторы, напр. в реакциях конденсации, гидролиза и др.

Лит.: Гельферих Ф., Иониты, пер. с нем., М., 1962; Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С., Ионообменные высокомолекулярные соединения, М., 1960; Справочник химика, т. 4, 2 изд., М.— Л., 1965, с. 150; Семенов А. И., Полякова К. К., Зарубежные промышленные полимерные материалы и их компоненты. Толковый словарь-справочник, М., 1963; Ласкорин Б. Н. [и др.], в сб.: Ионообменные сорбенты в промышленности, М., 1963, с. 21; ЖПХ, 34, № 4, 881 (1961); Самуэльсон О., Ионообменные разделения в аналитической химии, пер. с англ., М.—Л., 1966, с. 408, Тремийон Б., Разделение на ионообменных смолах, пер. с франц., М., 1967, с. 33. См. также лит. при ст. *Иониты*.

Л. А. Шиц.

АНТЕГМИТ — см. *Графитопласты*.

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ (anticorrosive polymeric coatings, polymere Korrosionsschutzüberzüge, revêtements anticorrosifs polymères) — покрытия на основе высокомолекулярных соединений, предназначаемые для защиты металла, бетона и др. конструкционных материалов от коррозии. Ниже рассматриваются А. п. п., имеющие значительно бо́льшую толщину, чем лакокрасочные покрытия. Последним посвящены специальные статьи — см. *Защитные лакокрасочные покрытия*, *Бензо- и маслостойкие лакокрасочные покрытия*, *Водостойкие лакокрасочные покрытия*, *Химстойкие лакокрасочные по-*

Таблица 3. Анионообменные смолы зарубежных марок

Торговое название (страна)	Тип смолы, функциональные группы				
	Полимеризационные сильноосновные		Полимеризационные слабоосновные, $\equiv N$, $=NH$, $-NH_2$	Поликонденсационные сильно- и среднеосновные, $-NR_2$, $\equiv N$, $=NH$, $-NH_2$	Поликонденсационные слабоосновные, $\equiv N$, $=NH$, $-NH_2$
	Тип I, $+$ $-N(CH_3)_3$	Тип II, $+$ $-N(CH_3)_2C_2H_4OH$			
Амберлит (США, Япония)	IRA-400, IRA-401, IRA-402 IRA-405, IRA-900 *, IRA-904 *	IRA-410, IRA-411, IRA-910 *, IRA-911 *	IRA-45, IRA-93 *, IRA-68 ****	—	IR-4B
Амберлист *** (США)	A-26 *, A-27 *	A-29 *	A-21 *	—	—
Алозьон (Франция)	Aa-217, AR-10	AQ-227, AR-20	—	AW-2, AW-3B, A30B	—
Диайон (Япония)	SA-10A, SA-101, SA-11A	SA-20A, SA-21A	—	—	—
Дауекс (США)	1, 11, 21K	2	3	—	4
Дуолит (США, Франция)	A-42, A-101D, A-111	A-40, A-102D	A-14	A-30B, A-41, A-43	A-2, A-4, A-5, A-7, A-6
Имак (Голландия)	S5-40, S5-50	S5-52	A-20, A-21	—	A-27, A-13, A-33, A-34
Ионак (США, Швейцария)	A-540	A-550	—	A-300	A-260, A-330
Кастель (Италия)	A-500, A-500 P *	A-300, A-300P *	—	—	A-100
Леватит (ФРГ)	M-500, MP-500*	M-600, MP-600 *	MP-60 *, MP-62 *	M, M-1	MIH-59
Пермутит (США, Зап. Берлин)	S-1, ESB	S-2, ES	E	A	W, CCG
Вофатит (ГДР)	ESW, SBT, SBW	SBK	—	МД	M, N
Зеролит (Англия)	FF, FF-IP **	N, N-IP **	G, M-IP **, H-IP **	E	—

Примечания: * Макропористые или макросетчатые ** Изопористые. *** Выпускают специально для использования в неводных средах. **** Содержат также четвертичные аммониевые группы.

Особо чистые смолы для хроматографии и др. целей выпускают в США под названиями био-рад А (аналоги смол дауекс), био-рекс, амберлит CG. Средне- и сильноосновные смолы, содержащие пиридиновые группы, выпущены различными фирмами под названиями: дуолит А-47, А-580, А-590, пермутит SK, SKB, вофатит SBU, био-рекс 9. Жидкие аниониты, представляющие собой 5—40%-ные р-ры первичных и вторичных аминов (мол. масса 340—395) в углеводородах, выпущены в США под названиями амберлит LA-1, LA-2, LA-3.

крытия. О покрытиях на основе эластомеров см. *Гуммирование*.

Оценка антикоррозионных свойств покрытий. Антикоррозионные свойства покрытий определяются в основном химич. стойкостью полимера (табл. 1), составляющего основу покрытия, проницаемостью покрытия и его адгезией к защищаемому объекту. Воздействие агрессивных сред на А. п. п. всегда сопровождается влиянием других факторов, из к-рых наибольшее значение имеет темп-ра. Ее влияние на скорость химич. и физич. процессов в покрытии, соприкасающемся с агрессивной средой, можно выразить ур-нием $\lg k = A - B/T$, где k — срок службы покрытия, ч; A и B — постоянные величины, определяемые экспериментально; T — абсолютная темп-ра, К.

Среди карбоцепных термопластов значительной химич. инертностью и стойкостью к термодеструкции обладают полиолефины (полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен и др.) и особенно их фторзамещенные (фторопласты 3 и 4). Гетероцепные термопласты (полиамиды, полиуретаны, полиорганосилоксаны) склонны к гидролитич. распаду, особенно в кислой среде; поэтому их применяют в качестве покрытий только в электролитах с pH, близким к 7, напр. в морской воде. Покрытия из материалов на основе реактопластов (фенолоформальдегидных, фурановых, эпоксидных, полиэфирных и др.) неплавки и нерастворимы.

Тонкие пленки любых полимеров практически всегда проницаемы. Поэтому для защиты оборудования от сильно агрессивных сред используют покрытия большой толщины. Диффузия агрессивной среды в покрытие приводит к *набуханию* полимера. В практике эксплуатации А. п. п. обычно наблюдается ограниченное набухание, к-рое соответствует максимальной, или равновесной, степени набухания, не меняющейся во времени.

В табл. 2 приведены характеристики полимеров, наиболее часто применяемых в защитных покрытиях.

Методы получения антикоррозионных покрытий и применяемые материалы. Адгезия А. п. п. на основе реактопластов к защищаемым объектам достаточно велика. Термопласты не обладают адгезией к металлам, поэтому покрытия на их основе обычно наносят на какую-либо промежуточную прослойку из клея или грунта, к-рые, кроме того, создают дополнительный антикоррозионный барьер, препятствующий проникновению агрессивной среды из набухшего покрытия к металлу. В нек-рых случаях удается получить удовлетворительную адгезию путем химич. или теплового воздействия на полимер, в результате чего в макромолекуле появляются полярные, напр. кислородсодержащие, группы. Вероятно, такие группы возникают при газопламенном напылении термопластов. Часто адгезию повышают, вводя в полимерные составы различные адгезивы; при этом, как правило, снижается химическая стойкость и повышается проницаемость покрытия.

Ниже рассматриваются наиболее распространенные методы получения А. п. п. (см. также схему и табл. 3 на стр. 177—178 и 179—180).

Обкладка листовыми или обмотка ленточными материалами. Значительное количество полиолефинов и др. термопластов, применяемых в А. п. п., расходуется на изготовление листовых и ленточных материалов и т. наз. металлопластов (листовые металлы, покрытые с одной или обеих сторон тонкой полимерной пленкой, нанесенной машинным способом). Последние применяют для изготовления вентиляционных воздуховодов, кровли промышленных зданий и других сооружений, подвергающихся коррозии.

Таблица 1. Сравнительная химическая стойкость антикоррозионных покрытий в различных агрессивных средах (в числителе данные для холодных сред, в знаменателе — для горячих)

Материал	Разб. р-ры минеральных к-т	Р-ры минеральных к-т средней концентрации	Р-ры минеральных к-т высокой концентрации	Разб. органич. к-ты	Органич. к-ты, нерастворимые в воде	Р-ры минеральных солей	Р-ры щелочей	Р-ры окислителей	Минеральные масла	Алифатич. растворители	Ароматич. растворители	Галогенсодержащие алифатич. растворители	Примечание
Антегмит АТМ-1	5/5	5/5	5/4	5/5	5/5	5/5	2/1	1/1	5/5	5/5	5/5	5/4	Нек-рые галогенсодержащие растворители при нагревании извлекают небольшую часть связующего
Асбовинил	5/5	5/5	5/4	5/4	5/4	5/5	5/4	3/2	5/5	5/5	5/4	5/4	Данные для асбовинила, содержащего антофилитовый асбест; при употреблении хризотилового асбеста стойкость ниже
Графит бакелитированный	5/5	5/5	5/4	5/4	5/4	5/5	1/1	1/1	5/5	5/5	5/5	5/4	Нек-рые галогенсодержащие растворители при нагревании извлекают небольшую часть пропитывающего состава
Пентапласт	5/5	5/5	5/4	5/4	5/4	5/5	5/4	4/3	5/4	5/4	5/4	5/4	—
Перхлорвиниловые композиции	5/5	5/4	5/4	5/4	5/4	5/5	5/4	4/3	5/4	5/3	1/1	1/1	Покрытия часто армируют стеклотканью
Полиамиды	3/2	2/1	1/1	5/4	1/1	5/4	5/4	2/1	5/4	5/4	5/3	4/3	Стойкость сильно зависит от марки материала
Поливинилхлорид (винипласт)	5/5	5/5	5/4	5/4	5/4	5/4	5/4	4/3	5/4	5/5	1/1	1/1	—
Поливинилхлорид пластифицированный (пластикат)	5/4	5/4	1/1	4/2	2/1	5/4	4/3	2/1	2/1	2/1	1/1	1/1	—
Полиизобутилен ПСГ	5/5	5/5	4/3	5/4	2/1	5/5	5/5	4/3	1/1	1/1	1/1	3/2	—
Поликарбонаты	5/	5/	3/1	5/	5/1	5/	1/1	5/	5/	5/	1/1	1/1	—
Полипропилен	5/5	5/5	5/3	5/4	5/4	5/5	5/5	4/3	5/4	3/2	1/1	1/1	—
Полистирол	5/5	5/4	4/2	4/3	3/3	5/4	5/4	4/2	5/4	4/3	1/1	1/1	Данные для ударопрочного полистирола, к-рый характеризуется меньшей стойкостью к растворителям, чем обычный
Полиформальдегид	1/1	1/1	1/1	4/3	4/3	5/4	4/	4/1	5/4	5/4	4/3	4/	—
Полиэтилен	5/5	5/5	5/3	5/4	3/2	5/5	5/5	4/2	4/2	3/2	1/1	1/1	Полиэтилен высокой плотности более стоек к действию горячих сред, чем полиэтилен низкой плотности
Фаолит А	5/5	5/5	5/4	5/4	4/3	5/5	1/1	2/1	5/5	5/4	5/4	5/4	К-ты HF и кремнефтористоводородная постепенно разрушают фаолит А; в этих случаях применяют фаолит Т
Фторопласт-3М	5/5	5/5	5/4	5/5	5/4	5/5	5/5	5/4	5/5	4/2	4/1	3/1	—
Фторопласт-4	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	—
Фурановые композиции	5/4	5/4	5/4	5/4	5/4	5/5	5/4	2/1	5/4	5/4	5/4	5/4	Стойкость сильно зависит от марки материала
Эпоксидные композиции	5/3	4/3	3/1	4/3	5/5	5/5	5/4	1/1	5/4	5/4	5/3	5/3	То же

Примечание: 5 — высокая стойкость, 4 — удовлетворительная, 3 — материал устойчив не во всех случаях; требуется предварительное испытание, 2 — недостаточная стойкость; к применению не рекомендуется, 1 — материал нестоек; защита не обеспечивается.

Изоляция труб ленточными материалами осуществляется методом обмотки с помощью специальных машин высокой производительности. Т. к. такая изоляция защищает трубы, кабели и т. п. объекты не только от почвенной коррозии, но и от коррозии, вызываемой блуждающими токами, она обычно выполняется из материалов, обладающих электроизоляц. свойствами. В СССР распространены поливинилхлоридные и полиэтиленовые ленты с липким полиизобутиленовым подслоем, нанесенным с одной стороны. В Англии аналогичные материалы выпускают под названиями транолек, лассо и др.; в США — трантексы VID-10 и VID-20 (поливинилхлоридная пленка), Е-10 и Е-20 (полиэтиленовая пленка). В обоих случаях цифры указывают толщину пленки в милах (1 *мил*=0,0254 *мм*=25,4 *мкм*).

Обкладка и оклейка листовыми материалами особенно широко применяется при защите емкостей на химич. и родственных им заводах. Если листы полимерного материала соединяются друг с другом с помощью клея, то антикоррозионные свойства готового покрытия определяются качеством клеевых швов. При употреблении термопластичных листовых материалов, допускающих сварку, получается покрытие, практически однородное по физико-механич. и антикоррозионным свойствам. Реактопласты используют в виде обкладочных материалов в меньшем масштабе, чем термопласты, несмотря на то, что по теплостойкости и по устойчивости к действию растворителей они превосходят последние. Это объясняется большими технологич. трудностями получения таких покрытий, т. к. приклеенную «сырую» обкладку (напр., из фаолита — см. *Фенопласты*) необходимо нагревать по ступенчатому режиму.

Обкладки из пленочного винипласта, пластиката, наполненного полиизобутилена и многих других термо-

Таблица 2. Физико-механические и эксплуатационные характеристики некоторых полимеров и покрытий из них

Материал	Плотность, *г/см³*	Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	Твердость по Бринеллю, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	Морозостойкость, °С	Теплостойкость по Мартенсу, °С	Свариваемость	Водопоглощение за 24 *ч*, %	Электрич. прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	Вид материала, используемого для получения покрытия	Способы крепления покрытия к металлу	Верхняя предельная температура эксплуатации покрытия, °С	Защищаемые объекты
Термопласты												
Полиамиды												
капрон	1,13	55—70 (550—700)	1—1,2 (10—12)	Высокая	55—60	Горячими газами, нагретым инструментом, трением, токами высокой частоты	10—11 *	22,0	Мелкодисперсный порошок	Непосредственный контакт	100	Валы, крыльчатки вентиляторов, втулки и др. легконагружаемые детали
П-68	1,10	45—50 (450—500)	1—1,5 (10—15)	То же	55—60		3,3 *	22,0				
П-АК-7	1,13	70—73 (700—730)	1,5—1,8 (15—18)	»	55—60		8,9 *	22,0				
Поливинилбутираль	1,1	45—50 (450—500)	—	—60	50—55	—	0,5—0,6	28,0	То же	То же	—	Изделия и детали, эксплуатируемые во влажной атмосфере
Поливинилхлорид непластифицированный (винипласт, винидур)	1,38	45—60 (450—600)	1,5—1,6 (15—16)	До —10 (для ударопрочного до —50)	⩾65	Горячими газами (с помощью сварочных прутков), токами высокой частоты, трением	0,4—0,6	45,0	Пластины, листы, ленты	С помощью перхлорвиниловых, эпоксидных и др. клеев	60	Химич. аппаратура, трубопроводы
Поливинилхлорид пластифицированный (пластикат листовой, прокладочный)	1,2—1,3	⩾10 (100)	—	до —15	—	Горячими газами, нагретым инструментом (паяльником), токами высокой частоты	0,3—0,4	—	Листы	То же	40	Химич. аппаратура
Полиизобутилен ПСГ (оппанол ORG, вистанекс)	1,32—1,36	2—6 (20—60)	—	—24	—	Горячими газами, нагретым инструментом (паяльником)	⩽1	<0,1	Пластины, листы	С помощью клея 88-Н, 61, термопренового и др.	80 ****	Химич., в т. ч. бетонная, аппаратура и трубопроводы
Пентапласт (пентон)	1,4	40—42 (400—420)	100 [по Роквеллу]	—	Начало деформации при 143	Горячими газами	0,01	15—16	Порошок, гранулы, пластины	Непосредственный контакт	120	Трубы, вентили, детали центробежных насосов
Полиэтилен низкой плотности	0,918—0,935	12—16 (120—160)	0,14—0,25 (1,4—2,5)	Ниже —70	108—110 **	Горячими газами, в том числе с применением сварочных прутков	<0,5 (30 *сут*)	45—60	Порошок, пластины, пленка, ленты	Непосредственный контакт ***	70	Химич. аппаратура, трубы, листовые металлы (металлопластики)
Полиэтилен высокой плотности	0,945—0,955	22—32 (220—320)	0,45—0,58 (4,5—5,8)	Ниже —70	120—128 **	То же	0,004 (30 *сут*)	45—60	То же	То же	80	То же
Полипропилен	0,90—0,91	25—40 (250—400)	0,65 (6,5)	От —5 до —15	160 **	»	<0,5 (6 *мес*)	28—40	»	»	125	»
Политрифторхлорэтилен (фторопласт-3, фторлон-3)	2,09—2,16	35—40 (350—400)	1—1,3 (10—13)	—195	Темп-ра плавления 208—210	Плохая (сваривается в особых условиях, с применением специального нагревательного оборудования)	0	13—15	Суспензии ксилольные, спиртовые, спиртоводные и др.	Непосредственный контакт	125	Небольшие сосуды для агрессивных сред, детали химич. аппаратуры
Политрифторхлорэтилен модифицированный (фторопласт-3М, фторлон-3М)	2,02	23—30 (230—300)	0,8 (8)	—195	—	То же	0	23—25	То же	Непосредственный контакт	150	Небольшие сосуды для агрессивных сред, детали химич. аппаратуры
Политетрафторэтилен (фторопласт-4, тефлон)	2,19	22—22,5 (220—225)	0,3—0,4 (3—4)	—269	Темп-ра плавления 327	»	0	35—40	Пластины, пленки, формованные вкладыши	Механический (после спец. обработки поверхности полимера возможно применение клеев)	260	Трубы, арматура, детали химич. аппаратуры

Продолжение

Материал	Плотность, г/см³	Прочность при растяжении, Мн/м² (кгс/см²)	Твердость по Бринеллю, Мн/м² (кгс/см²)	Морозостойкость, °С	Теплостойкость по Мартенсу, °С	Свариваемость	Водопоглощение за 24 ч, %	Электрич. прочность, Мв/м, или кв/мм	Вид материала, используемого для изготовления покрытия	Способы крепления покрытия к металлу	Верхняя предельная эксплуатационная температура, °С	Защищаемые объекты
Реактопласты												
Антегмит АТМ-1	1,8	18—22 (180—220)	—	—	⩾100	Не сваривается	—	> 0,1	Плитки, патрубки	С помощью замазок «арзамит»	140	Химич. аппаратура, кристаллизаторы
Графит бакелитированный	1,8—2,3	12—18 (120—180)	—	—	То же	То же	—	То же	То же	То же	150	То же
Асбовинил	1,54—1,64	—	1,9—2,5 (19—25)	—	—	»	0,5—1,0	—	Замазка	Непосредственный контакт	120	Химич. аппаратура, трубы
Фаолит	1,5—1,6	12—38,5 (120—385)	2 (20)	—	⩾100	»	0,3—1,1	—	Листы, замазки	С помощью феноло-формальдегидных смол или бакелитового лака	120	Химич аппаратура, центробежные насосы, краны

* Максимальное водопоглощение.
** По методу НИИПП.
*** При использовании полиэтилена, дублированного с тканью, применяют клей, для лент — липкий полиизобутиленовый состав.
**** При защите жесткой футеровкой до 100.

Таблица 3. Методы получения полимерных покрытий на защищаемых изделиях

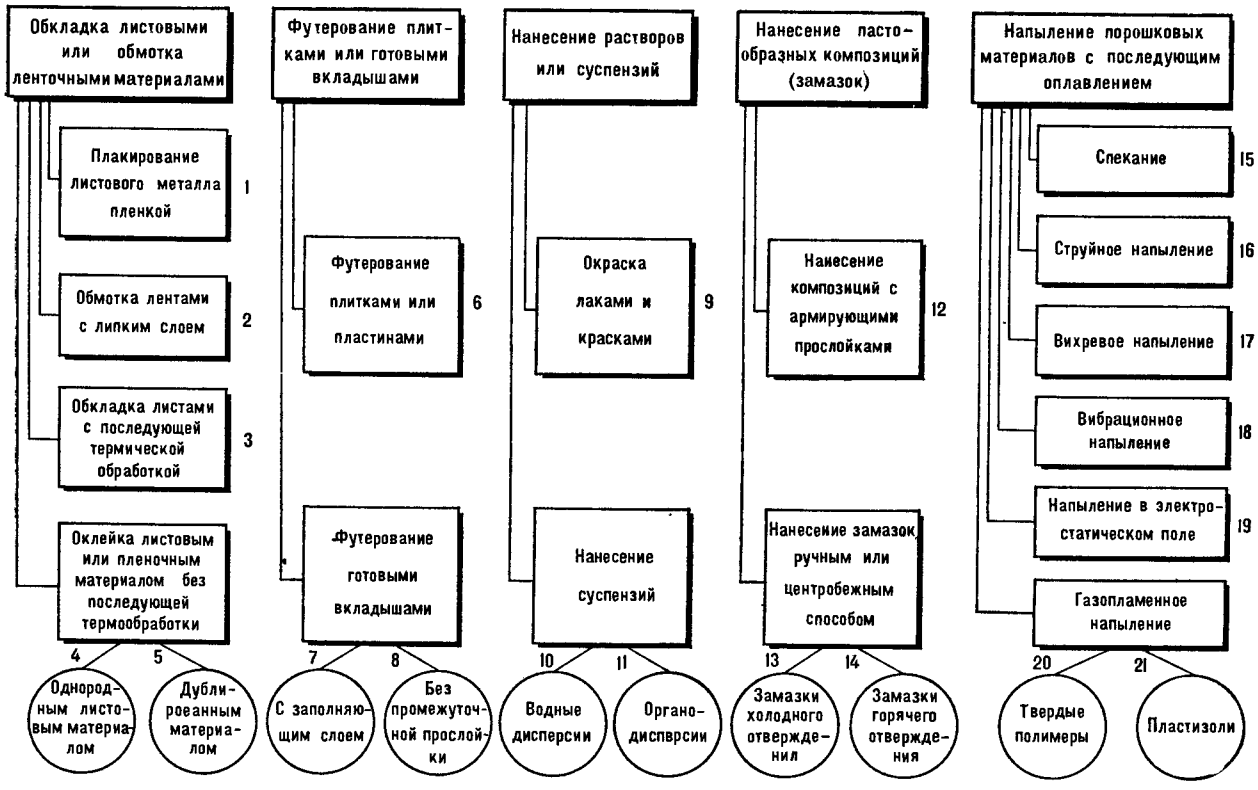
Материал	Метод нанесения *
Асбовинил	13, 14
Графитопласт прессовый — антегмит АТМ-1	6, 7, 8
Графитопласт литьевой НК	7, 8, 13, 14
Графит бакелитированный	6, 7, 8
Кремнийорганич. композиции	9, 12, 13, 14
Пентапласт	7, 8, 15—19, 20
Перхлорвиниловые композиции	9, 12, 13
Полиамиды	16—20
Поливинилбутираль (бутвар)	16—19
Поливинилхлоридные композиции	9, 21
Поливинилхлорид жесткий (винипласт)	4, 7, 8
Поливинилхлорид пластифицированный	1, 2, 4, 21
Полиизобутилен ПСГ	4
Поликарбонаты	7, 8, 15
Полипропилен	4, 5, 7, 8, 15—20
Полистирол ударопрочный	6
Политетрафторэтилен (фторопласт-4)	6, 7, 8, 10, 11, 15
Политрифторхлорэтилен (фторопласт-3М)	11
Полиуретановые композиции	9
Полиформальдегид	7, 8
Полизтилен	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 15—20
Полиэтилен с полиизобутиленом	4, 7, 8, 15—20
Полиэфирные композиции	9, 12, 13, 14
Фаолит А	3, 6, 7, 8, 14
Феноло-формальдегидные композиции	9, 12, 13, 14
Фурановые композиции	9, 12, 13, 14
Эпоксидные композиции	9, 12, 13, 14, 16—18, 20
Эпоксифеноло-формальдегидные композиции	9, 12, 13, 14

* Номера методов нанесения соответствуют приведенным на схеме стр. 179—180.

пластичных материалов могут использоваться для защиты не только металлич., но также бетонных и деревянных резервуаров. Широко применяется покрытие из полиизобутиленовой обкладки и одно-двухрядной футеровки метлахскими плитками или др. штучными силикатными материалами. При этом полиизобутилен выполняет роль непроницаемого подслоя и деформируемой мягкой подкладки, к-рая компенсирует большую разницу в температурных коэфф. расширения металлов и силикатных материалов. Листовой полиизобутилен ПСГ (композиция на основе равных количеств полиизобутилена, графита и сажи) является также важным составным элементом в конструкциях кислотостойких полов. Т. к. листы полиэтилена или полипропилена не удается надежно приклеить к металлич. поверхности, эти материалы дублируют: полиэтилен — с байкой или др. тканью, полипропилен — с химстойкой резиной. Такие обкладки крепят к металлич. поверхности с помощью феноло-формальдегидных или эпоксидных клеев, термопрена (клей на основе продуктов циклизации натурального каучука) и др. Защитная способность покрытий из дублированных материалов с тканевым подслоем недостаточно надежна: при повреждении полимерной пленки агрессивная среда проникает в ткань и вызывает подпленочную коррозию. Более надежны и перспективны материалы, в к-рых сочетаются два химстойких полимерных материала — пластик и эластомер, напр. листовой полипропилен, дублированный с бутилкаучуком (дуплен).

Футерование плитками или готовыми вкладышами. Из футеровочных материалов на органич. основе в СССР наиболее распространены плитки из *графитопластов* — антегмита АТМ-1 и графита, пропитанного бакелитовой смолой. Оба эти материала, наряду с высокой химстойкостью, обладают повышенной теплопроводностью, чем отличаются от др. органич. композиций. Для крепления футеровок

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЯХ



из графитопластов используют графитонаполненные замазки — арзамиты, отверждающиеся под воздействием тепла или катализаторов. Реже применяют футеровки из др. пластмассовых плиток, напр. из ударопрочного полистирола, поскольку они обычно не имеют существенных преимуществ перед плитками на силикатной основе, за исключением меньшей плотности.

Футерование емкостей отвержденными фаолитовыми плитками или пластинами применяют очень редко. Широко используется футерование фаолитовыми вкладышами патрубков у аппаратов. Стальные трубы большой длины футеруют полиэтиленовыми вкладышами. Футерование фторопластом-4 с применением механизированного поточного метода затруднительно. Практич. применение пока получили только фторопластовые вкладыши для коротких труб. Иногда между монолитной защитной футеровкой из полимерного материала и стенкой аппарата или трубы закладывают какую-либо самоотверждающуюся массу (замазку), к-рая способствует более равномерному распределению механич. нагрузки на футеровку.

Нанесение суспензий. Для получения кислотостойких А. п. п. применяют суспензии фторопластов марок 3, 3М, 4Д и др. После нанесения этих суспензий на защищаемый объект образуется толстая пленка, к-рая после прогрева при 260—270° С (для фторопласта 4Д при более высокой темп-ре) приобретает монолитность, беспористость и адгезию ко многим металлам. Такие А. п. п. обеспечивают длительную защиту не только от действия сильных минеральных к-т, но и от окислителей (напр., HNO_3). За рубежом применяют также органодисперсии хлорсульфированного полиэтилена (хайпалона) и др. химстойких полимеров.

Нанесение замазок. Практич. применение как самостоятельные антикоррозионные материалы, отверждающиеся на холоду и при нагревании, получили замазки на основе дивинилацетиленовых (асбовинил) и фурановых (ФЛ-2) смол. Известны также графитонаполненные замазки на основе эпоксидных и полиэфирных смол, а также различные композиции, где в качестве связующего применяют стирол-бутадиеновые и др. сополимеры. А. п. п. на основе замазок м. б. усилены армирующими прослойками.

Напыление порошковых материалов. Напыление термопластичных полимеров в порошкообразном состоянии — прогрессивное направление в технологии получения А. п. п. Суть метода состоит в том, что при нагревании защищаемого изделия напыленные частицы полимера переходят в вязкотекучее состояние и соединяются в сплошную пленку, к-рая после охлаждения превращается в беспористое покрытие, достаточно прочно соединенное с металлом. При использовании порошка или мелких гранул фторопластов, пентапласта (пентон), поликарбонатов и др. термопластов методом спекания получают толстослойные монолитные покрытия на кранах, вентилях, фиттингах и др. Струйное напыление порошкообразных полимеров в основном применяют для получения внутренних покрытий на трубах, аппаратах и др. крупногабаритных изделиях. Для покрытия относительно небольших изделий или деталей применяют порошкообразные полимеры (в СССР — чаще всего на основе поливинилбутираля) в виде аэрозоля, к-рые наносят вихревым, вибрационным и вибровихревым методами, а также методом электростатич. напыления.

Методом газопламенного напыления на объекты любого размера наносят полиэтилен, обычно пластифицированный полиизобутиленом, полиамиды и др. термопласты. Термопласты, у к-рых темп-ра разложения ниже темп-ры перехода в вязкотекучее состояние, не пригодны для газопламенного напыления. Нек-рые из таких полимеров, напр. поливинилхлорид, напыляют в виде

пластифицированной массы (пластизоля). Подробно о методах напыления см. *Напыление*.

Испытания антикоррозионных покрытий. Толщину покрытий на магнитных металлах измеряют магнитным толщиномером ИТП-1 (до 0,5 *мм*) или автоматич. феррометром Акулова (до 1,5 *мм*). При измерении толщины более толстых покрытий (до 20 *мм*) применяют прибор ЭМГ-2М, к-рый можно использовать для испытаний покрытий на любых металлах. Сплошность пленок определяют с помощью электрич. дефектоскопов, а также электрохимич. или химич. методами.

Экономическая эффективность применения антикоррозионных покрытий. С помощью А. п. п. удается значительно продлить сроки службы оборудования и сократить расход дорогостоящих цветных металлов. Если стоимость футерования листовым свинцом площадью 1 $м^2$ условно принять за 100, то стоимость покрытия той же площади полимерными материалами составит (по зарубежным данным):

Поливинилхлорид (толщиной 2 *мм*) . .	40
Сополимер винилхлорида и винилиденхлорида (саран)	60—70
Полиэтилен высокой плотности	60
Полиэтилен низкой плотности	100
Политетрафторэтилен (толщина 0,25 *мм*)	300
Полиэфирные смолы, армированные стекловолокном	35—40
Эпоксидная смола	40—50
Феноло-формальдегидная смола	35
Фурановая смола	40

Экономическую эффективность применения того или иного полимера для получения А. п. п. следует подсчитывать не только с учетом стоимости основных и вспомогательных материалов, трудозатрат при получении и ремонте покрытия, но и с учетом срока службы покрытия. Для решения задач по выбору оптимального А. п. п. целесообразно использовать современные ЭВМ. Во Франции, напр., разработана специальная система, с помощью к-рой для каждого конкретного случая ЭВМ выбирает тип покрытия, наиболее рациональный с технич. и экономич. точек зрения.

Лит.: Применение полимеров в антикоррозионной технике, [сб. ст.], под ред. И. Я. Клинова, П. Г. Удыма, М., 1962, Применение полимерных материалов в качестве покрытий, М., 1968; Яковлев А. Д., Здор В. Ф., Каплан В. И., Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе, Л., 1971; Пластмассы и синтетические смолы в противокоррозионной технике, М., 1964; Химически стойкие мастики, замазки и бетоны на основе термореактивных смол, под ред. Н. А. Мошанского, М., 1968, Evans V., Plastics as corrosion resistant materials, Oxf., 1966. *А. Л. Лабутин.*

АНТИМИКРОБНЫЕ ВОЛОКНА (antimicrobial fibres, Mikrobenschutzfasern, fibres antimicrobiennes) — волокна, способные задерживать рост различных микроорганизмов (бактериостатич. свойства) или вызывать их гибель (бактерицидные свойства). А. в. могут быть получены следующими тремя способами.

1. Химич. взаимодействием бактерицидного (БП) или фунгицидного (ФП) препарата с макромолекулами волокнообразующего полимера. Для этого волокна предварительно модифицируют с целью введения в макромолекулы активных функциональных групп, способных взаимодействовать с БП или ФП, или же применяют препараты, содержащие активные группы, способные реагировать с функциональными группами макромолекулы. Биологич. активность полученных этим способом А. в. обусловлена постепенным отщеплением небольшого количества БП или ФП вследствие гидролиза или диссоциации связи между препаратом и волокнообразующим полимером. Такие А. в. сохраняют антимикробную активность при многократных мокрых обработках.

2. Введением БП или ФП в прядильный р-р или расплав при *формовании волокон*. При использовании этого метода не усложняется обычный технологич. процесс производства волокон и в ряде случаев удается получить волокна, антимикробная активность к-рых сохраняется при многократных мокрых обработках. Недостаток способа — очень ограниченное число применяемых БП и ФП, т. к. многие из таких препаратов либо не растворяются в растворителях, используемых для приготовления прядильных р-ров, либо частично или полностью разлагаются при высоких темп-рах (при плавлении полимеров) и под действием компонентов прядильного р-ра и осадительной ванны.

3. Пропиткой волокна р-ром, эмульсией или суспензией БП или ФП с последующим высушиванием волокна. Этим методом нельзя получить волокна, антимикробная активность к-рых сохраняется при длительной эксплуатации.

В качестве БП и ФП применяют ионы металлов (серебра, меди, цинка, ртути), ртуть- и оловоорганич. соединения, четвертичные аммониевые соединения, антибиотики, производные фенола и салициловой к-ты, соединения нитрофуранового ряда.

А. в. могут быть использованы для изготовления перевязочных материалов, нижнего белья, одежды, халатов, масок, предметов личной гигиены, простыней, применяющихся в медицинских организациях. Ткани из А. в. можно применять в качестве упаковочного материала для хранения стерильных хирургич. инструментов и мягких материалов, для фильтрации воды и соков в целях обеззараживания и консервирования. Нетканые материалы из А. в. могут быть использованы для стерилизации воздуха. Чулки, носки и стельки в обувь, изготовленные из А. в., могут служить одним из средств профилактики грибковых заболеваний.

Лит.: Вольф Л. А., Меос А. И., Волокна специального назначения, М., 1971.

АНТИМИКРОБНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ (antimicrobial polymeric coatings, polymere Mikrobenschutzüberzüge, revêtements antimicrobiens polymères) — покрытия, обладающие способностью подавлять жизнедеятельность микроорганизмов (бактерицидные покрытия) или ограничивать их развитие (бактериостатич. покрытия). Специфич. требование к А. п. п.— отсутствие вредных воздействий на организм человека.

В состав А. п. п. входит один из следующих типов антимикробных препаратов: 1) химический консервант (сорбиновая, бензойная, *п*-нитробензойная к-ты, а также их соли и эфиры); 2) антибиотик (низин, тетрациклин и его производные); 3) ион металла (серебра и др.), обладающий бактерицидным действием.

А. п. п. получают: 1) введением консервантов или антибиотиков в лаковую композицию с последующим ее нанесением на защищаемый объект; 2) обработкой готовых полимерных покрытий р-рами консервантов; 3) введением ионов металла в состав молекул пленкообразующего полимера.

Наиболее широкое распространение в пищевой промышленности получили бактерицидные покрытия на основе сорбиновой к-ты и ее солей, подавляющие жизнедеятельность многих типов микроорганизмов и прежде всего дрожжей и плесени. Водными или спиртовыми р-рами сорбатов калия и натрия обрабатывают готовые покрытия. Эти соединения оказывают не только поверхностное бактерицидное действие на упакованный пищевой продукт, но, постепенно растворяясь в жидкой фазе последнего, подавляют жизнедеятельность микроорганизмов во всей его массе. Сорбат кальция, нерастворимый в воде и спирте, наносят на поверхностный слой упаковочного материала (пергамента, бумаги) в композиции с пленкообразующим — *поливинилацетатом*. Для этого высокодисперсный сорбат кальция вводят в поливинилацетатную эмульсию; в нек-рых случаях это соединение образуется в среде эмульсии в результате реакции между сорбатом калия и хлоридом кальция. Композицию наносят на поверхность упаковочного материала тонким слоем (методом наката), затем ее сушат инфра-

красными лучами. На 1 $м^2$ поверхности обрабатываемого материала расходуется 0,2—20 *г* сорбата кальция и 1—20 *г* поливинилацетата.

Для получения А. п. п. с антибиотиками последние вводят в растворитель (напр., в этиловый спирт), затем туда же добавляют пленкообразователь (напр., ацетоглицериды). Покрытие получают непосредственно на пищевом продукте (методом окунания или распылением); нанесенную пленку подсушивают. Содержание антибиотика в покрытии 0,0005—0,001%.

Ионы металлов вводят в карбоксильные или гидроксильные группы привитых сополимеров целлюлозы с полиакриловой или полиметакриловой к-той. Затем из этих полимеров образуют покрытия на защищаемых объектах.

А. п. п., содержащие консерванты, применяют для длительного хранения хлебобулочных и кондитерских изделий, ряда плодоовощных, молочных, мясных и рыбных продуктов. А. п. п. с антибиотиками используют для упаковки мяса, рыбы и сыров.

Лит Мельниченко Е. Л. [и др.], Тр. Украинского н.-и. ин-та консервной пром-сти, 28, в. 5 (1964); Красна Б. Я., Харчева промисловість, № 6 (36), 46 (1967), Гуль В Е., Беляцкая О. Н., Пленочные полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов, М., 1968, Поповский В. Г. [и др.], Применение полимерных материалов в консервной промышленности, М., 1971. *Я. Г. Муравин.*

АНТИОЗОНАНТЫ (antiozonants, Antiozonanten, antiozonants) — вещества, повышающие устойчивость резин к действию атмосферного озона. Последний присоединяется к макромолекулам по кратным связям с образованием озонидов. Распад озонидов приводит к разрыву цепей макромолекул и,как следствие, к образованию на поверхности растянутых резин трещин, дальнейшее разрастание к-рых ведет к разрушению резин (см. *Озонное старение*). Различают химически активные и инертные А.

Химически активные антиозонанты. Озон с А. этого типа реагирует с большей скоростью, чем с макромолекулами каучука, что характеризуется приводимыми ниже данными (k и k' — скорости реакции озона с А. и с бутадиен-стирольным каучуком соответственно):

	k/k'
N,N'-Ди-*втор*-бутил-*n*-фенилендиамин	320
N,N'-Ди-(1-метилгептил)-*n*-фенилендиамин	275—340
N,N'-Ди-(1-этил-3-метилпентил)-*n*-фенилендиамин	250
n-Фенилендиамин	200
N-Фенил-*n*-фенилендиамин	120
N,N-Дифенил-*n*-фенилендиамин	25
N,N'-Ди-β-нафтил-*n*-фенилендиамин	32
Бензидин	4

Химически активные А. образуют на поверхности резины с продуктами озонолиза защитную микропленку и повышают критич. энергию образования трещин.

Важнейшие химически активные А.— N-замещенные ароматич. амины, производные хинолина и фенола, N,N'-замещенные тиомочевины, Ni-соли диалкилдитиокарбаминовых и ксантогеновой к-т и др.

N-Замещенные ароматические амины. К этому классу химич. А. относятся N,N'-диалкил-, N, N'-дифенил-, N-фенил-N'-алкил-*n*-фенилендиамин, N, N'-диалкилдиаминодифениламин, N, N'-диалкилдиаминодифенилсульфид и др. Наиболее эффективны в этом ряду — N-фенил-N'-изоалкил-*n*-фенилендиамины общей ф-лы $RNHC_6H_4NHR'$ (I). Соединения этого типа получают каталитич. алкилированием *n*-фенилендиамина спиртами, альдегидами или кетонами при повышенных давлении и темп-ре. N-Арилзамещенные менее эффективны, чем N-алкил- и арилалкилзамещенные. А. с первичными алкильными группами резко повышают склонность резиновых смесей к *подвулканизации*. У производных фенилендиамина защитный эффект ослабевает в зависимости от положения аминогрупп: наиболее эффективны *пара*-, наименее — *мета*-замещенные.

Высокой эффективностью обладают А. типа

$$RC_6H_4NHC_6H_4NHR' \qquad (II)$$

где R=H, CH_3; R'=$CH(CH_3)_2$,

$$CH(CH_3)C_6H_5,$$

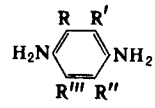
$$\begin{array}{l} CH_3 \qquad\quad CH_3 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH-CH_2-CH-CH_3. \end{array}$$

Соединения II получают каталитич. алкилированием 4-метил-4'-аминодифениламина или 4-аминодифениламина кетонами или вторичными спиртами.

Количество А. в резинах на основе различных каучуков повышается в след. ряду: бутилкаучук, хлоропреновый каучук, бутадиен-стирольный каучук, натуральный каучук. Для А. типа I оно изменяется от 0,5—0,75 до 3—4, для А. типа II — от 1,5 до 2,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

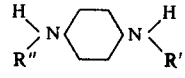
Вследствие высокой реакционной способности значительная часть А. типов I и II может быть «потеряна» при вулканизации. Так, в присутствии *ускорителей вулканизации* тиазольного типа теряется от 18 до 35%, а в присутствии дифенилгуанидина или тиурамов — от 82 до 85% А. Термич.и печные сажи с pH≥7 не влияют на эффективность А., тогда как канальные сажи (pH<7) ее резко снижают.

Как правило, А. типов I и II окрашивают резины в темный цвет. Однако среди производных *n*-фенилендиамина известны А., не окрашивающие резину, напр. продукты его С-алкилирования общей ф-лы:



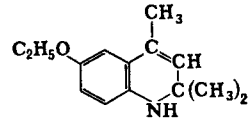
где R, R' и R''— H, CH_3 и C_2H_5; R''' — изоалкил с 8—9 углеродными атомами. Такие соединения по своему защитному действию уступают N,N'-алкилзамещенным *n*-фенилендиамина.

К неокрашивающим А. относятся также гидрированные в кольце производные *n*-фенилендиамина:



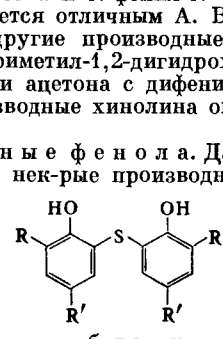
где R' — изоалкил, R'' — *н*-алкил или арил. Эти соединения резко повышают склонность резиновых смесей к подвулканизации.

Производные хинолина. Наиболее эффективный А. этой группы — 6-этокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин (сантофлекс AW):



Смесь этого вещества и N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамина является отличным А. Весьма эффективны также нек-рые другие производные хинолина, напр. 6-додецил-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин, а также продукты реакции ацетона с дифениламином или анилином. Все производные хинолина окрашивают резину в темный цвет.

Производные фенола. Для защиты светлых резин применяют нек-рые производные фенола, напр.:

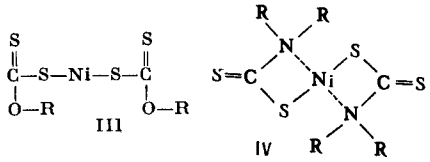


где R—метил, R'—*трет*-бутил, кумил. Эти соединения в смеси с воскообразными веществами (в соотношении

2 : 1) хотя и повышают озоностойкость резин, но значительно уступают по своей эффективности производным ароматич. аминов.

Производные тиомочевины. Алкилзамещенные тиомочевины, напр. $R_2NC(S)NHR$,— слабоокрашивающие А., к-рые по своей эффективности превосходят фенолсульфидные А. и приближаются к А. типов I и II.

Внутрикомплексные соединения никеля. Эффективными А., особенно в смеси с воскообразными веществами (2,5 : 1), являются и нек-рые ксантогенаты (III), дибутил- и диэтилдитиокарбаматы никеля (IV):



III IV

Соединения никеля окрашивают резины в зеленый цвет и несколько снижают их сопротивление тепловому старению. Ксантогенаты обладают неприятным запахом.

Инертные антиозонанты. К этой группе относятся насыщенные углеводороды (парафин, церезин, воски, нек-рые каучуки), к-рые не реагируют с озоном и образуют на поверхности резин эластичную, не проницаемую для озона пленку.

Инертные А. используют для защиты резин след. тремя способами: 1) вводят в резиновые смеси; 2) наносят на поверхность резин окунанием последних в расплавленный воскообразный антиозонант; этот процесс наз. «воскованием»; 3) привулканизовывают к поверхности резины защитный слой озоностойкого каучука, напр. хлорсульфированного полиэтилена; этот способ защиты резин от озона наиболее эффективен, однако и наиболее трудоемок.

Защитное действие инертных А., вводимых в резиновые смеси, возрастает с увеличением их содержания в резине. Однако введение их в количестве более 2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука ухудшает технологич. свойства резиновой смеси и снижает прочность вулканизатов. Эффективность действия защитного слоя, образующегося при восковании, возрастает с увеличением толщины слоя. Поверхностная защита резин с помощью инертных А. эффективна в статич. условиях эксплуатации резины и при ее хранении. В динамич. условиях эксплуатации и при повышенных темп-рах происходит разрушение защитного слоя.

Токсичность антиозонантов и действие их на кожу. N,N′-Замещенные *n*-фенилендиамина и производные хинолина токсичны, вызывают дерматит или экзему. Применение этих соединений для защиты резин, используемых в пищевой пром-сти, а также резин медицинского и бытового назначения, не допускается. Производные фенолов и инертные А. на кожу не действуют.

Лит.: Cox W. L., Rubb. Chem. Technol., **32**, № 2, 364 (1959); Veith A. G., там же, **32**, № 2, 346 (1959); Ferris S. W., Kurtz S. S., Sweely J. S., там же, **32**, № 2, 379 (1959); Ambelang J. C. [a.o.], там же, **36**, № 5, 1497 (1963); Scott G., Atmospheric oxidation and antioxidants, Amst.—[a.o.], 1965, p. 476; Гринберг А. Е. [и др.], Антиозонанты для светлых и цветных резин, М., 1969.

А. Е. Гринберг.

АНТИОКСИДАНТЫ, антиокислители, ингибиторы окисления (antioxidants, Antioxydanten, antioxydants) — вещества, повышающие устойчивость полимеров к действию кислорода.

Полимеры окисляются по механизму цепных реакций с вырожденными разветвлениями. Эти реакции идут с самоускорением и характеризуются периодом индукции τ, во время к-рого окисления практически не происходит и свойства полимера меняются мало. Ускорение объясняется вырожденными разветвлениями, обусловленными распадом гидроперекисей, образующихся в результате окисления полимера. Цепь развивается через радикалы — алкильный $R^{\cdot}$ и перекисный $RO_2^{\cdot}$(см. *Старение, Термоокислительная деструкция*).

Ингибиторы (InH) могут обрывать цепную реакцию, взаимодействуя с перекисями: $RO_2^{\cdot}+InH \rightleftarrows ROOH+In^{\circ}$. При введении в полимер А. удлиняется период индукции τ (рис. 1) и увеличивается вероятность обрыва цепи β.

При незначительных концентрациях А. β меньше вероятности разветвления δ, так что τ практически не удлиняется. Только когда концентрация А. превышает «критическую», β становится больше δ и период индукции начинает удлиняться (рис. 2). При критич. концентрации А. β=δ.

Свойствами А. обладают вторичные ароматич. амины, фенолы, бисфенолы, фенолсульфиды и др. (табл.). Подвижный водород фенолов и ароматич. аминов легко отрывается и присоединяется к радикалу $RO_2^{\cdot}$, обеспечивая обрыв цепи; при этом образуется гидроперекись, к-рая распадается на два радикала. Эти радикалы лишь очень редко выходят из «клетки» (см. *Клетки эффект*),

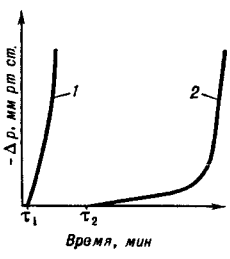


Рис. 1.

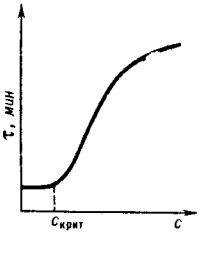


Рис. 2.

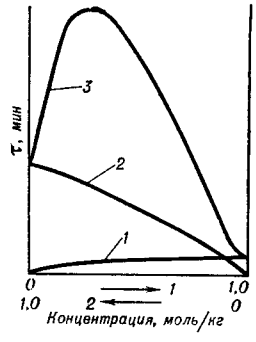


Рис. 3.

Рис. 1. Кинетические кривые окисления полипропилена. *1* — без антиоксиданта; *2* — с антиоксидантом, τ_1, τ_2 — периоды индукции; —Δ*p*— уменьшение давления кислорода в процессе окисления (1 *мм рт. ст.*≈ 133 *н/м*²).

Рис. 2. Типичная кривая зависимости периода индукции от концентрации антиоксиданта. $C_{крит}$ — критич. концентрация антиоксиданта.

Рис. 3. Зависимость периода индукции τ окисления полипропилена от состава и концентрации антиоксиданта *1* — дилаурилтиодипропионат; *2*—4,4-метилен-бис-(2,6-*трет*-бутилфенол); *3* — смесь двух антиоксидантов (суммарная концентрация 0,015 *моль/кг*).

вызывая разветвления. В большинстве случаев они сразу рекомбинируют, образуя устойчивые соединения. Если в «клетку», в к-рой распадается гидроперекись, попадает А. с двумя функциональными группами (двухатомный фенол или диамин), то он может прореагировать с двумя радикалами и ликвидировать вероятность разветвления.

А. с одной функциональной группой может прореагировать только с одним радикалом, благодаря чему повышается вероятность выхода второго радикала из «клетки» с образованием разветвления. Поэтому соединения с двумя близко расположенными функциональными группами относятся к сильным А., критич. концентрация к-рых сравнительно невелика. А. с одной функциональной группой по защитному действию являются средними или даже слабыми. Выгодно, следовательно, иметь такие А., активные группы к-рых находятся в пространстве близко друг к другу и могут попасть в одну «клетку». Иногда удаленные друг от друга активные группы А. могут сблизиться при соответствую-

Наиболее распространенные антиоксиданты

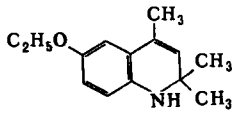
Антиоксидант *	Растворитель	Стабилизируемый материал ** и количество (в % от массы материала)
Окрашивающие антиоксиданты		
N-Фенил-α-нафтиламин (неозон А), α-$C_{10}H_7NHC_6H_5$, т. пл. 62 °С	Бензол, хлороформ, спирт	СК, резины (1—3%), полиэтилен (эффективен с N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамином, 0,1—0,5%)
N-Фенил-β-нафтиламин (неозон Д), β-$C_{10}H_7NHC_6H_5$, т. пл. 108 °С	Бензол, горячий спирт, эфир, ацетон	СК, резины (0,5—3%), полиэтилен, полиизобутилен (0,2—1,5%)
n-Оксифенил-β-нафтиламин (параоксинеозон) β-$C_{10}H_7NHC_6H_4OH$-*n*, т. затв. 135 °С	—	Резины (1—2%)
n,n'-Диметоксидифениламин (термофлекс), $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2NH$, т. пл. 103 °С	Бензол, толуол, горячий спирт	Резины (1—3%)
Альдоль-α-нафтиламин (альнафт, нонокс S) α-$C_{10}H_7N\text{-}CHCH_2CH(OH)CH_3$, т. пл. 60—70 °С	Бензол, хлороформ, ацетон	Резины (0,5—5%), полиэтилен (0,2—1,5%)
2,2,4-Триметил-6-этокси-1,2-дигидрохинолин (хинол ЭД, сантофлекс AW), I, т. кип. 169 °С	Лигроин, сольвент-нафта, бензол, спирт, четыреххлористый углерод	Резины (эффективен с N-изопропил-N'-фенил-*n*-фенилендиамином; 1—6%)
Поли-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин (ацетонанил, сантофлекс R), II, т. пл. 120 °С	Бензол, хлороформ, ацетон, спирт, соляная к-та	Резины (0,25—6%)
N-Изопропил-N'-фенил-*n*-фенилендиамин (диафен ФП, сантофлекс IP, антиоксидант 4010 NA, нонокс ZA) $(CH_3)_2CHNHC_6H_4NHC_6H_5$, т. пл. 80,5 °С	Хлорированные углеводороды, эфир, спирт, ацетон, р-ры кислот, пиридин и др.	Стереорегулярные СК, резины (0,5—1,5%), полиэтилен и др. пластики (0,1—1,0%)
N,N'-Дифенил-*n*-фенилендиамин (диафен ФФ, ДФФД, нонокс DPPD) $C_6H_5NHC_6H_4NHC_6H_5$, т. пл. 152 °С	Углеводороды, горячий хлорбензол, полихлорбензол, этиловый и бутиловый спирты	Стереорегулярные СК, резины (0,25—1%), полиамиды, полиэтилен (эффективен с неозоном А; 0,1—0,3%)
N,N'-Ди-β-нафтил-*n*-фенилендиамин (диафен НН) $(\beta\text{-}C_{10}H_7NH)_2C_6H_4$, т. пл. 235 °С	—	Резины (0,5—1%), пентапласт, полипропиленоксид, поли-ε-капроамид (0,1—1,0%), полипропиленовые и полиамидные волокна, полипропилен (0,2—0,5%)
Неокрашивающие антиоксиданты		
2,6-Ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (алкофен БП, П-21, ионол, СаО-1), III, т. пл. 70 °С	Изопентан, бензол, спирт, ацетон, сложные эфиры, жиры	СК, резины (0,5—2%), полиэтилен (до 0,1%), полипропиленовое волокно (эффективен с моносульфидами алкилированных фенолов, до 0,5%)
2,4,6-Три-*трет*-бутилфенол (алкофен Б, П-23), IV, т. пл. 135 °С	Углеводороды, спирт, эфиры, ацетон	СК, резины (0,5—2%), полиолефины, ударопрочный полистирол (до 0,1%)
Изоборнилметилфенол (алкофен ИП), V, т. кип. 165—182 °С/2—5 *мм рт.ст*, или 270—670 *н/м²*	Керосин, бензол, дихлорэтан, ацетон, спирт	Полиэтилен, винипласт, полипропилен, поливинилхлорид, ацетобутираты целлюлозы (0,01—0,3%), полипропиленовое волокно (до 0,5%)
2,6-Диизоборнил-4-метилфенол (алкофен ДИП), VI	Бензол, толуол, спирт	Полиэтилен, полипропилен (0,5%), полипропиленовое волокно (0,5%)

Продолжение

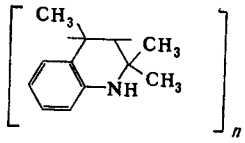
Антиоксидант *	Растворитель	Стабилизируемый материал ** и количество (в % от массы материала)
2,6-Ди-(α-метилбензил)-4-метилфенол (алкофен МБП), VII	Бензол, бензин, ацетон, уксусная к-та и др.	Резины (0,5—2%); полиолефины, поливинилхлорид, полиолефиновые волокна (до 0,5%)
Ди-(5-метил-3-*трет*-бутил-2-оксифенил)метан (бисалкофен БП, антиоксидант 2246, СаО-5), VIII, т. пл. 130—131,5 °С	Спирт, ацетон, этилацетат, хлористый метилен, четыреххлористый углерод, бензол	СК (1,0—2,0%), резины (0,5—2%), полиолефины, пентапласт, ударопрочный полистирол, полипропиленовое волокно (эффективен с моносульфидами алкилфенолов, 0,5—1%)
2,5-Ди-*трет*-бутилгидрохинон (дибуг, сантовар О), IX, т. пл. 218 °С	Бензол, хлороформ, горячий спирт, ацетон и др.	Резины, полиолефины, полиформальдегид (0,01—2%), полиолефиновые волокна (эффективен с N,N'-ди-β-нафтил-*n*-фенилендиамином; до 0,5%)
2,5-Ди-*трет*-амилгидрохинон (дитаг, сантовар А), X, т. пл. 180 °С	Бензол, хлороформ, ацетон, этилацетат	Резины (эффективен с N,N'-ди-β-нафтил-*n*-фенилендиамином; 0,5%), полиолефиновые волокна (до 0,5%)
Ди-(5-метил-3-*трет*-бутил-2-оксифенил)моносульфид (тиоалкофен БП, СаО-6), XI, т. пл. 86 °С	Ацетон, бензол, дихлорэтан	Резины (1,5—2%), полиолефины, пентапласт (0,1—1%), полиолефиновые волокна (до 0,5%)
Ди-(5-метил-3-α-метилбензил-2-оксифенил)моносульфид (тиоалкофен МБП), XII, т. пл. 114 °С	Бензол, хлороформ, ацетон, эфир и др.	Поливинилхлорид, полиолефины, полиолефиновые волокна (эффективен с фосфитами)
Ди-(2-метил-5-*трет*-бутил-4-оксифенил)моносульфид (тиоалкофен БП, сантонокс), XIII, т. пл. 158 °С	Бензол, четыреххлористый углерод, ацетон, спирт, сероуглерод, монохлорбензол; мало растворим в петролейном эфире	Полиолефины (0,5—1%), полиолефиновые волокна (до 0,5%)
Три-(*n*-нонилфенил)-фосфит (фосфит НФ, полигард) $(C_9H_{19}C_6H_4O)_3P$, вязкая жидкость	Сольвент-нафта, лигроин, бензол, четыреххлористый углерод, ацетон, спирт	СК (1—2%), ударопрочный полистирол, уретановые каучуки, поливинилхлорид (0,1—0,3%)
2,6-Ди-*трет*-бутил-4-метилфениловый эфир пирокатехин-фосфористой к-ты (фосфит алкофена БП), XIV, т. пл. 89 °С	Бензол, эфир, диоксан и др.	
α-Нафтиловый эфир пирокатехинфосфористой к-ты (альфанафтол-фосфит), XV, т. пл. 89 °С	Хлорбензол, хлороформ, четыреххлористый углерод, эфир, спирт и др.	Полиамиды, полиолефины, полиэтилентерефталат (0,1—0,3%), полипропиленовое волокно (эффективен со стабилизаторами фенольного типа; до 0,5%)
Смесь 4-(α-метилбензил)фенилфосфита, XVI,	Бензол, ацетон	
2,4-ди-(α-метилбензил)фенилфосфита, XVII, и	То же	Полиэтилен, полипропилен, сополимер этилена с пропиленом (0,1—0,3%)
2,4,6-три-(α-метилбензил)фенилфосфита (фосфит П-24), XVIII, т. затв. —5 °С	То же	
Дибутилдитиокарбамат никеля (карбамат БНИ), $[(C_4H_9)_2N-C=(S)S]_2Ni$, т. пл. 90 °С	Четыреххлористый углерод, ацетон, плохо растворим в спирте	Резины на основе хлоропренового и бутадиен-нитрильного каучуков (2—5%)

* Римскими цифрами обозначены номера структурных формул соответствующих А. ** СК — синтетич. каучуки общего назначения.

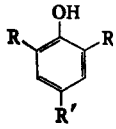
щей конформации молекул. Эффективность А. такого типа примерно на порядок превосходит эффективность всех ранее описанных; примером может служить ди-(4-фениламинофенокси)-диметилсилан $(C_6H_5NHC_6H_4O)_2Si(CH_3)_2$.



I



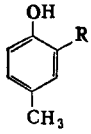
II

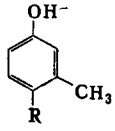


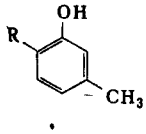
III. R=$-C(CH_3)_3$; R′=$-CH_3$

IV. R=R′=$-C(CH_3)_3$

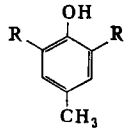
III, IV



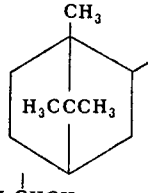




V

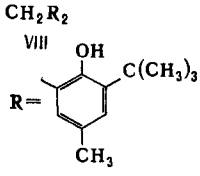


VI, VII



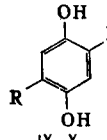
V, VI R=

VII R=$C_6H_5\overset{|}{C}HCH_3$



VIII

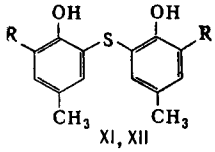
R=



IX, X

IX. R=$-C(CH_3)_3$

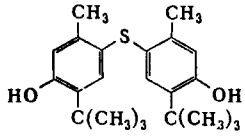
X. R=*трет* $-C_5H_{11}-$



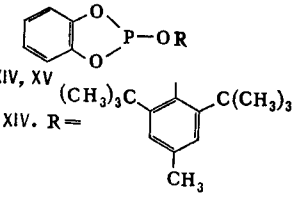
XI, XII

XI. R=$-C(CH_3)_3$

XII. R=$C_6H_5\overset{|}{C}HCH_3$



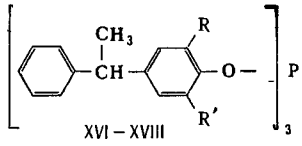
XIII



XIV, XV

XIV. R=

XV. R=α-$C_{16}H_7$



XVI – XVIII

XVI. R=R′=H

XVII. R=H; R′=$C_6H_5\overset{|}{C}HCH_3$

XVIII. R=R′=$C_6H_5\overset{|}{C}HCH_3$

Кроме А., обрывающих цепи, для стабилизации полимеров широко применяют вещества, способные разрушать гидроперекиси (сульфиды или фосфиты), а также смеси веществ, обрывающих цепи, с веществами, разрушающими гидроперекиси. При совместном применении таких веществ (т. наз. синергических смесей) эффект действия каждого из них усиливается (рис. 3).

Действие А. не сводится только к обрыву цепей. Во время периода индукции значительная часть А. окисляется кислородом воздуха и расходуется непроизводительно, а возникшие при этом радикалы могут стать инициаторами окисления полимера.

А. резко тормозят изменение структуры и свойств полимеров при их хранении, переработке и эксплуатации. Особенно большое значение имеет стабилизация с помощью А. синтетич. каучуков, содержащих ненасыщенные связи и подвергающихся поэтому интенсивному окислению даже в условиях хранения при комнатной темп-ре. Применение А. для пластиков, макромолекулы к-рых не содержат ненасыщенных связей, обусловлено необходимостью защиты этих полимеров от окисления в условиях переработки при высоких темп-рах.

Различают окрашивающие А., к-рые окрашиваются под действием света и изменяют цвет полимерных материалов, и неокрашивающие А. Изменение окраски последних под действием света незначительно, и поэтому их можно вводить в полимеры, предназначенные для изготовления белых и цветных изделий.

При стабилизации полимерных материалов, особенно используемых в пищевой пром-сти, следует учитывать токсические свойства А. Нек-рые А. типа фенолов допущены для применения в изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами. Ароматич. амины более токсичны, чем фенолы. Эфиры пирокатехинфосфористой к-ты действуют на центральную нервную систему; наименее токсичен среди эфиров фосфористой к-ты три-(*п*-нонилфенил)-фосфит.

Ингибирование окисления с помощью А. было открыто в 1917 Ш. Муре и Ш. Дюфрессом.

Лит.: Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, М., 1964; Нейман М. Б., Миллер В. Б., Журн. ВХО, 11, № 3, 247 (1966); Нейман М. Б., Шляпников Ю. А., Бестн. АН СССР, № 8, 64 (1966): Шляпников Ю. А., Миллер Б. Б., в кн.: Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, М., 1966, с. 27; Вспомогательные вещества для полимерных материалов. Справочник, под ред. К. Б. Пиотровского и К. Ю. Салнис. М., 1966; Moureu C., Dufresse C., Chem. Rev., 3, 113 (1926).

В. Б. Миллер.

АНТИПИРЕНЫ (flame retardants, Flammenschutzmittel, agents ignifugeants) — вещества, понижающие горючесть полимерных материалов.

А. должны удовлетворять след. требованиям: совмещаться с полимером; не ухудшать механич. и др. физич. свойств материалов; быть нетоксичными, бесцветными. Во многих случаях требуется также, чтобы А. были атмосферостойкими, прозрачными, имели высокие диэлектрич. показатели, обладали или, наоборот, не обладали пластифицирующим действием.

Методы испытаний огнестойкости пластмасс очень разнообразны. Поэтому сравнительная оценка этого свойства по данным разных стран затруднительна, тем более что опыты плохо воспроизводимы и почти не имеют количественных критериев. Понятия «горючесть», «самозатухаемость», «воспламеняемость» и др. употребляются довольно произвольно. Представляет интерес определение кислородных индексов воспламеняемости полимеров, т. е. нахождение состава смеси азота с кислородом при таком минимальном содержании последнего, при к-ром полимер еще может загореться.

Предполагают, что А. действуют двояко: 1) препятствуют пиролизу полимера и замедляют выделение горючих газов пиролиза; 2) образуют слаболетучие него-

рючие газы, препятствующие воспламенению газов пиролиза.

А. можно разделить на инертные (не вступающие в реакцию с полимером и образующие с ним однородную физич. смесь) и химически активные (вступающие в химич. реакцию с полимером). К инертным А. относят след. группы соединений:

1. Эфиры фосфорных к-т: трикрезилфосфат, крезилдифенилфосфат, октилдифенилфосфат, триоктилфосфат, трибутилфосфат, трифенилфосфат, трифенилфосфит, трихлорэтилфосфат, дибромпропилфосфат и др.; введение галогенов в молекулу эфира усиливает огнезащитный эффект. Почти все эти эфиры к тому же хорошие пластификаторы, а нек-рые также тепло- и светостабилизаторы. А. этой группы применяют для поливинилхлорида и, в меньшей степени, для полиолефинов, поливинилацетата, полиуретанов, нитроцеллюлозы, феноло-формальдегидных и полиэфирных смол.

2. Производные сурьмы: трехокись сурьмы (окрашивает материалы и делает их непрозрачными), трифенилсурьма (придает пластмассам высокую огнестойкость без потери прозрачности). Эти А. применяют гл. обр. для поливинилхлорида и полиолефинов, а также для полиуретанов, полиэфирных смол и нек-рых др. полимеров.

3. Хлорированный парафин с содержанием хлора 50—80% и добавками сурьмусодержащих соединений; употребляют для пластифицированного поливинилхлорида, полиолефинов, реже — для полистирола, полиэфирных смол и полиуретанов.

4. Борат цинка $2ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$; один из самых дешевых А.; эффективен в присутствии галогенсодержащих соединений; при высокой темп-ре теряет влагу и образует хлорид цинка, борную к-ту и оксихлорид цинка, к-рые, собственно, и придают материалам огнестойкость. Борат цинка особенно эффективен в сочетании со Sb_2O_3; используют его для поливинилхлорида, поливинилиденхлорида и полиэфирных смол.

I

Среди химически активных А. наибольшее значение имеют:

1. Хлорэндиковая кислота (I) и ее ангидрид. Их в основном применяют для придания огнестойкости полиэфирным смолам, гл. обр. используемым в качестве связующих для стеклопластиков. Эти А. могут быть использованы также для алкидных, эпоксидных смол и жестких пенополиуретанов.

2. Фосфорсодержащие полиолы, напр. тетраметилолфосфонийхлорид $(HOCH_2)_4\overset{+}{P}\overset{-}{Cl}$. Их применяют для полиуретанов, алкидных, эпоксидных и полиэфирных смол.

3. Галогензамещенные органич. соединения: бромированные алифатич. эфиры (с 15—33% брома), тетрабромфталевый ангидрид, бромтрихлорметан вместе с триаллилфосфитом, гексахлорциклопентадиен и тетрахлорбисфенол.

Ниже приводятся способы придания с помощью А. огнестойкости нек-рым широко используемым в промышленности полимерам.

Поливинилхлорид обладает нек-рой огнестойкостью благодаря наличию в его составе хлора; поэтому редко возникает потребность в снижении горючести жесткого поливинилхлорида. Нек-рые пластификаторы увеличивают его горючесть. На 100 мас. ч. полимера вводят (мас. ч.): 30—40 трикрезилфосфата, 40—45 хлорированного парафина (с 52—55% хлора) и 10 Sb_2O_3. Борат цинка вводят в поливинилхлорид в количестве от 4 до 25%.

Полиэфирным смолам придают огнестойкость, используя как инертные, так и химически активные А. Из инертных А. применяют «церехлор» — порошкообразную смесь хлорированных парафинов (содержание хлора не менее 70%). Для усиления огнезащитного эффекта хлорпарафины применяют вместе со Sb_2O_3 или с трихлорэтилфосфатом. Примерный состав стеклопластика с такими А. (25—30% наполнителя от массы смолы): полимера 82%, хлорпарафина 10—15%, Sb_2O_3 3—8%. Из химически активных А. применяют хлорэндиковую к-ту и ее ангидрид, тетрахлорфталевый ангидрид, дихлормалеиновую к-ту и ее ангидрид, дихлорангидриды фосфиновых и арил(алкил)фосфорных к-т, фенилдиаллилфосфинат, дихлорстирол, непредельные эфиры алкилфосфиновых к-т, диалкилфосфористые к-ты, фторорганич. соединения (напр., фторопласт-3), хлор- и фторсодержащие сурьмаорганич. соединения. Совместное введение хлор- и фосфорорганич. соединений повышает огнестойкость. Для достижения большего эффекта инертные и химически активные А. применяют часто вместе.

Полиэтилену хлорированный нафталин придает огнестойкость, но значительно ухудшает механич. и диэлектрич. свойства. Хорошей огнестойкостью обладают композиции, в к-рые вводятся хлорпарафин (с 70% хлора) и трехокись сурьмы в след. соотношениях (%): полиэтилен 80—85, хлорпарафин 15—10, Sb_2O_3 5—7,5. Трехокись сурьмы можно заменить трикрезилфосфатом, трифенилфосфатом и др. Для достижения огнестойкости необходимо не менее 0,5 *моль* Sb_2O_3 или 1 *моль* трикрезилфосфата на 100 групп C_2H_4 в полимере при общем содержании А. не ниже 20%.

Жесткие самозатухающие пенополиуретаны составляют до 50% от всего производства *пенополиуретанов*. Огнезащитные свойства этих материалов достигаются введением в основном химически активных А.— хлорэндиковой к-ты или ее ангидрида, фосфорсодержащих полиолов, кремнийорганич. соединений, гипофосфористой к-ты и моноэфиров фосфиновых к-т. Можно использовать и инертные А. Композиции с 40 мас. ч. трихлорэтилфосфата на 100 мас. ч. полимера обладают хорошей огнестойкостью; подобно трикрезилфосфату действуют поливинилхлорид или хлорпарафин со Sb_2O_3.

Эпоксидным смолам огнестойкость придается галоген- и фосфорсодержащими А.: производными трифосфонитрилхлорида, эпихлоргидрином с хлорбисфенолами, галогенсодержащими ароматич. аминами и полиаминами, моно- и дибромфталевым ангидридом с трехокисью сурьмы.

Для феноло-формальдегидных смол можно использовать инертные А.: трихлорэтилфосфат, октилдифенилфосфат, трифенилфосфит. В производстве бумажно-слоистых пластиков на основе этих смол применяют ди- и моноаммонийфосфаты, к-рые можно ввести в бумагу при ее получении; пригодны также нек-рые фосфор- и фторсодержащие химически активные А.

Для полистирола эффективно и экономично применять хлорпарафин с трехокисью сурьмы в след. соотношениях (%): 82 полистирола, 10—15 хлорпарафина, 3—8 Sb_2O_3. Можно использовать и химически активные А., напр. галогенсодержащие ароматич. эфиры дикарбоновых к-т; их вводят в стирол при его полимеризации.

Главные потребители огнестойких пластмасс — авиация и судостроение, где последствия загорания наиболее опасны. Возрастает спрос на А. для пластмасс, используемых в строительстве, ва железнодорожном транспорте и в производстве бытовых электроизделий, в текстильной пром-сти и др.

Лит. Mod. Plast., 44, № 1, 102, 194 (1966); Ashton L. A., Reinforced Plast., 9, № 10, 298, 302 (1965), Fenimore C. P., Martin F. J., Combustion and Flame, 10, № 2, 135 (1966); Carpenter C. H., Mack G. P., Austral. Plast. a. Rubb. J., 17, № 198, 27 (1962); Bell K. M., McAdam B. W., Wallington H. T., Plastics, 31, № 349, 1439, 1440, 1442, 1444 (1966); Parkyn B., British Plast., 32, № 1, 29, 34 (1959); Гефтер Е. Л., Фосфорорганические мономеры и полимеры, М., 1960, Cooke E. I., British Plast., 26, № 284, 19, 36 (1953);

Phillips T. L., British Plast., 32, № 1, 20, (1959); Шмидт В., Хим. и технол. полимеров, № 8, 106 (1966), Thiéry P., L'ignifugation, P., 1967, Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. Справочник, М., 1970; Allen L. B., Chellis L. N., Test. Polym, 2, 349 (1966). *Л. Г. Плоткин.*

АНТИРАДЫ (antirads, Antiraden, antirads) — вещества, повышающие стойкость полимеров к действию ионизирующих излучений. Наиболее эффективные А.— различные ароматич. соединения: углеводороды (нафталин, антрацен, фенантрен, бензантрацен и др.), амины (N,N′-диоктил-, N,N′-циклогексил-, ди-β-нафтил-*n*-фенилендиамины, фенил-β- и фенил-α-нафтиламины, дифениламин и др.), фенолы (β-нафтол, *n*-метоксифенол, пирокатехин и др.), тиофенолы, тионафтолы, дифенилдисульфиды и др. Такие А. действуют как «энергетические губки». Они принимают на себя энергию, поглощенную полимером, и рассеивают ее в виде тепла или флуоресценции, не претерпевая при этом существенных изменений. Наиболее детально изучен механизм защитного действия ароматич. аминов в пластиках. Известны А., для к-рых характерны др. механизмы защитного действия.

Количественно эффективность действия А. обычно характеризуют коэффициентом защиты $P=1-r_0/r_p$ (r_0 и r_p — дозы облучения, необходимые для одинакового изменения какого-либо свойства полимера соответственно в отсутствие и в присутствии А.) или фактором передачи энергии $E=E'/C$ (E' — доля энергии, к-рую принимает на себя А., C — концентрация А.).

При облучении полимеров на воздухе, сопровождающемся окислительными процессами, эффективную защиту обеспечивает совместное применение А. и *антиоксидантов*. Для ненасыщенных углеводородных эластомеров вторичные ароматич. амины являются одновременно антиоксидантами и ингибиторами радиационного окисления. Свойствами А. обладают также тиурам, сера и нек-рые др. ингредиенты резиновых смесей.

Иногда введение эффективных А. в резины связано с технологич. трудностями, ограничивающими возможности практич. использования этих добавок: недостаточной растворимостью в эластомере, плохим распределением в смеси, снижением скорости *вулканизации* или стойкости к *подвулканизации* резиновой смеси и т. д.

Многие пластики (полиэтилен, полипропилен, полистирол и др.) в меньшей степени подвержены действию ионизирующих излучений, чем ненасыщенные эластомеры. Однако изделия из полиэтилена (напр., изоляцию кабеля, подвергающуюся действию излучений на воздухе при повышенных темп-рах) тоже защищают с помощью А. от радиационного старения. Вопросы защиты изделий из др. пластиков с применением А. находятся в стадии разработки. Количество А. может составлять 0,2—10% (по массе) в расчете на полимер.

Лит.: Чарлзби А., Ядерные излучения и полимеры, пер. с англ., М., 1962, Болт Р., Каррол Дж., Действие радиации на органические материалы, пер. с англ., М., 1965; Финкель Э. Э., Лещенко С. С., Брагинский Р. П., Радиационная химия и кабельная техника, М., 1968, Кирхер Дж. Ф., Боуман Р. Е., Влияние облучения на материалы и элементы электронных схем, пер. с англ., М., 1967. *Т. Г. Дегтева.*

АНТИСКОРЧИНГИ — см. *Подвулканизация.*

АНТИСТАТИКИ (antistatic agents, Antistatika, agents antistatiques) — вещества, понижающие статич. электризацию полимерных материалов при введении их в состав материала или нанесении на поверхность изделий. Вследствие высоких *диэлектрических свойств* полимерных материалов на их поверхностях скапливаются электростатич. заряды, возникающие при трении или при разрыве контакта между полимером и проводниками или диэлектриками. Действие А. основано в большинстве случаев на повышении электрич. проводимости полимерных материалов, обусловливающей утечку зарядов.

Эффективность действия А. оценивают по уменьшению после их введения в полимерный материал след. показателей: уд. поверхностного ρ_s и объемного ρ_v электрич. сопротивления, электростатич. потенциала трения φ, полупериода утечки электростатич. зарядов τ или среднеквадратичного полупериода утечки $\tau_{MRS}=\sqrt{(\tau_+^2+\tau_-^2)/2}$, где τ_+ и τ_- — полупериоды утечки соответственно положительного и отрицательного статич. электричества (табл. 1).

Таблица 1. Значения полупериода утечки электростатич. зарядов τ и удельного поверхностного сопротивления ρ_s полимерных материалов, содержащих антистатики

Оценка действия А.	τ, *сек*	ρ_s, *ом*
Отличное	<0,5	$\leqslant 10^{10}$
Хорошее	0,5—2,0	10^{12}
Умеренное	2,0—10	10^{14}
Плохое	10,0—100	10^{15}
Отсутствует	>100	$\geqslant 10^{16}$

Практически не электризующимися и, следовательно, не нуждающимися в защите от статич. электричества считают материалы, ρ_v к-рых не превышает 10 *ком·м* (10^6 *ом·см*).

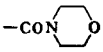
В качестве А. применяют: 1) электропроводящие материалы (порошки металлов и их окислов, хлориды металлов, графит, сажу); такие А. вводят в р-ры или дисперсии, к-рые наносят на поверхность изделий, или используют А. как наполнители; 2) нек-рые пленкообразующие полимеры с хорошими антистатич. свойствами, к-рые используют для приготовления р-ров или дисперсий, наносимых на поверхность изделий; 3) поверхностно-активные вещества, к-рые наносят на поверхность изделий или вводят в состав полимерных композиций.

Растворы или дисперсии с электропроводящими материалами готовят на основе поливинилхлорида, полиэтилена, полиизобутилена, поливинилацетата, фурфурольно-ацетоновой смолы и др. В их состав входят также метилэтилкетон, метиловый спирт, ацетон, вода или другие растворители или диспергаторы. Покрытия наносят на поверхность изделий пульверизацией, окунанием, окраской кистью и др. К покрытиям с электропроводящими материалами предъявляют следующие требования: 1) равномерное распределение частиц электропроводящего агента и контакт между ними при любом способе нанесения покрытия; 2) хорошая адгезия к поверхности защищаемого материала; 3) близкие модули упругости покрытия и защищаемого материала; 4) устойчивость покрытия против старения и коррозии и сохранение необходимой электрич. проводимости в любых условиях эксплуатации.

В качестве электропроводящих материалов применяют: 1) порошок металлического серебра (этот А. дает покрытия с наибольшей электрич. проводимостью); 2) окись олова (в покрытиях для пластмасс); 3) гигроскопичные соли, напр. $CaCl_2$, LiCl, $MgCl_2$, к-рые используют редко, т. к. они корродируют оборудование; 4) сажу, к-рая при правильном выборе связующего дает стабильные покрытия с высокой электрич. проводимостью. Напр., покрытие с $\rho_s \sim 20$ *ом* получают из дисперсии, содержащей (мас. ч.): 100 поливинилхлорида, 20 диоктилфталата, 400 метилэтилкетона, 25 сажи, 10 метилового спирта.

В качестве пленкообразующих с хорошими антистатич. свойствами используют полимеры с различными функциональными заместителями (напр., N-алкиламидными), полиэлектролиты и др. Как правило, введение функциональных групп в боковую цепь обусловливает больший эффект анти-

Таблица 2. Антистатические свойства полимеров с различными функциональными группами

Высокие	Умеренные	Низкие
$-CON(CH_3)_2$ $-CON(C_2H_5)_2$ $HCONCH_3$ $-SO_3Na$ $-COONa$ $-N(OCH_2CH_2)-$ $-CONHCH_2NHCON(CH_3)_2$ 	$-CONH_2$ $-SO_3H$ $-COOH$ $-N(CH_3)_2$ $-COOCH_2CH_2N(CH_3)_2$	$-Cl$ $-CN$ $-OH$ $-COOCH_3$ $-CONHC(CH_3)_3$ $-SO_2NH_2$ 

статич. действия, чем введение этих же групп в главную цепь полимера. По способности ускорять утечку заряда с поверхности виниловых полимеров функциональные заместители подразделяют на три группы: с высокими, умеренными и низкими антистатич. свойствами (табл. 2).

Ниже приведены значения τ_{MRS} (в *сек*) при темп-ре 21 °С и относительной влажности воздуха 65% для нек-рых полимеров (высокие антистатич. свойства имеют полимеры с $\tau_{MRS}<10$ *сек*):

Поли-N-винилимидазол	0,19
Поливинилпентаметилфосфорамид	0,23
Полистиролсульфонат натрия	0,30
Полидиметилакриламид	0,58
Полиакриловая кислота	1,3
Полиэтиленсульфонат натрия	2,0
Полиакриламид	3,46
Поливинилфторид	8,4
Поливиниловый спирт	1389
Полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиметилакрилат	>8000

Электропроводящие наполнители (порошки Cu, Fe, Al, графит, сажу) вводят в каучуки и пластмассы в количествах, достигающих неск. десятков % (по массе). При этом получают композиции с ρ_v в пределах 1 *ом·м* — 100 *ком·м* (10^2— 10^7 *ом·см*). Действие электропроводящих наполнителей основано на создании в полимерном материале токопроводящей структуры (напр., сажевой цепочечной) и зависит не только от типа и количества наполнителя, но и от способа его введения, а также и от строения полимера. Один из лучших электропроводящих наполнителей — ацетиленовая сажа (табл. 3).

Таблица 3. Зависимость ρ_v композиции полиэтилена с полиизобутиленом от количества ацетиленовой сажи, введенной при вальцевании

Состав композиции, % (по массе) *		Уд. объемное электрич. сопротивление ρ_v
Полиэтилен высокой плотности	Ацетиленовая сажа	
70	10	210 *Том·м* ($2,1\cdot10^{16}$ *ом·см*)
65	15	3200 *ком·м* ($3,2\cdot10^{8}$ *ом·см*)
60	20	18 *ком·м* ($1,8\cdot10^{6}$ *ом·см*)
55	25	570 *ом м* ($5,7\cdot10^{4}$ *ом·см*)
50	30	230 *ом·м* ($2,3\ 10^{4}$ *ом см*)
40	40	6,1 *ом м* ($6,1\ 10^{2}$ *ом·см*)
35	45	0,46 *ом м* (46 *ом см*)

* Содержание полиизобутилена во всех случаях 20% (по массе).

Полимерные материалы с электропроводящими наполнителями применяют для изготовления: 1) трубопроводов, по которым транспортируют взрывчатые вещества, огнеопасные жидкости, различные сыпучие материалы; 2) емкостей для хранения и перевозки взрыво- и пожароопасных веществ; 3) листовых материалов, используемых в тех случаях, когда необходимо предотвратить электростатич. помехи, в мед. практике и т. д.

Поверхностно-активные вещества используют в качестве А. для синтетич. тканей, волокон и пластмасс. Для синтетич. тканей и волокон их применяют гл. обр. в виде 2—5%-ных р-ров или эмульсий, к-рые наносят на поверхность разбрызгиванием или погружают в них полимерный материал, а затем удаляют растворитель. При этом А. не должен улетучиваться вместе с растворителем. К А. для волокон и тканей предъявляют след. требования: 1) эффективность действия при относительной влажности воздуха ниже 40%; 2) способность хорошо адсорбироваться поверхностью волокна и смешиваться с вспомогательными текстильными веществами, не снижая их эффективности; 3) негорючесть, нетоксичность, отсутствие окраски и запаха. Для синтетич. волокон в качестве А. используют след.поверхностно-активные вещества: эфиры жирных к-т (напр., бутилстеарат), амины (напр., триэтаноламин), амиды [напр., N,N-ди-(2-оксиэтил)-стеарамид], производные этиленоксида, соли аминов (напр., соли октадециламина и стеариновой к-ты, гуанидина и алкилсульфатов, триэтаноламина и октадецилфосфиновой к-ты), алкилфосфаты и др. Обычно А. для синтетич. волокон являются одновременно и авиважными веществами (см. *Авиважная обработка*).

Поверхностно-активные вещества, применяемые в качестве А. для пластмасс, подразделяют на наружные и внутренние. Наружные А. наносят на изделия из 0,5—2%-ных р-ров (в воде, спиртах, ацетоне) путем напыления или погружением изделия в р-р с последующей сушкой. Условия сушки: 1) при комнатной темп-ре в течение 1—2 *сут*; 2) под вакуумом 400—700 *н/м²* (3—5 *мм рт. ст.*) при 25—30 °С в течение 3—5 *ч*; 3) при нормальном давлении и 50—60° С в течение 20 *ч*. Внутренние А. добавляют в пластмассы при их переработке в количестве 0,1—5% (по массе). При наружном нанесении эффективны только А. с хорошей адсорбционной способностью по отношению к поверхности пластмассы, т. к. в противном случае А. легко смываются водой или удаляются при трении. Действие внутренних А. более длительно и обусловлено их миграцией на поверхность пластмассы, где создается слой, способный поглощать из воздуха либо заряженные частицы, к-рые нейтрализуют заряд пластмассы, либо влагу, повышающую поверхностную проводимость. Внутренние А. должны с умеренной скоростью мигрировать на поверхность и сохранять устойчивость при повышенных темп-рах. В качестве таких А. для пластмасс применяют: производные имидазолина и их соли; амины и их соли; соли четвертичных аммониевых оснований; производные амидов; продукты взаимодействия алкилфенолов, высших спиртов, гликолей и к-т с этиленоксидом; алкилбензолсульфонаты металлов; диалкилфосфаты и алкилсульфаты металлов и др. Наиболее эффективны катионоактивные (напр., соли четвертичных аммониевых оснований) и амфотерные (напр., соли производных имидазолина) вещества. Эффект действия поверхностно-активных веществ в полиолефинах умень-

Таблица 4. Влияние поверхностно-активных веществ на изменение ρ_s полимерных материалов при темп-ре 21° С и относительной влажности воздуха 65%

А. введен в состав композиции в количестве 1% (по массе)		А. нанесен на поверхность из р-ров концентрации 0,4—1% (по массе)	
Название А.	ρ_s, *ом*	Название А.	ρ_s, *ом*
Полистирол ($\rho_s=7{,}6\cdot10^{16}$ *ом*)*			
Лаурилметил-ди-(оксипропил)-аммонийметасульфат	$7{,}6\cdot10^{8}$	Лауриламинопропионат натрия	$1{,}2\cdot10^{8}$
1-Окси-2-ундецилимидазолин	$1{,}2\ 10^{10}$	Натриевая соль 1-оксиэтил-1-сульфоэтил-2-ундецилимидазолиния	$4{,}8\cdot10^{8}$
Продукт взаимодействия лауриламина и двух молей этиленоксида	$4{,}2\ 10^{12}$	Лаурилтриметиламмонийхлорид	$7{,}5\cdot10^{8}$
		Продукт взаимодействия нонилфенола и девяти молей этиленоксида	$1{,}7\cdot10^{10}$
Полиэтилен низкой плотности ($\rho_s=7{,}3\ 10^{16}$ *ом*)*			
Кальциевая соль гидроокиси 1-оксиэтил-1-карбоксиметил-2-ундецилимидазолиния	$5{,}0\ 10^{9}$	Лауриламинопропионат натрия	$2{,}0\cdot10^{8}$
		Натриевая соль 1-оксиэтил-1-сульфоэтил-2-ундецилимидазолиния	$2{,}0\cdot10^{8}$
Продукт взаимодействия лауриламина и двух молей этиленоксида	$3{,}2\ 10^{8}$	Лаурилтриметиламмонийхлорид	$2{,}5\cdot10^{8}$
Триметилалкиламмонийхлорид (алкил C_{10}—C_{16})	$1{,}8\cdot10^{9}$	Продукт взаимодействия нонилфенола и девяти молей этиленоксида	$7{,}0\cdot10^{10}$
Полиэтилен высокой плотности ($\rho_s=3{,}2\cdot10^{16}$ *ом*)*			
Марганцовая соль гидроокиси 1-оксиэтил-1-карбоксиметил-2-ундецилимидазолиния	$1{,}0\ 10^{11}$	Эфир полиэтиленгликоля и стеариновой к-ты ***	$6{,}7\cdot10^{9}$
		Триметилалкиламмонийхлорид (алкил C_{10}—C_{16}) ***	$1{,}9\cdot10^{9}$
Продукт взаимодействия лауриламина и двух молей этиленоксида	$8{,}7\ 10^{10}$	Продукт взаимодействия октадециламина и двух молей этиленоксида***	$6{,}3\cdot10^{11}$
Триметилалкиламмонийхлорид (алкил C_{10}—C_{16})	$2{,}2\cdot10^{8}$	Бетаин ***	$5{,}0\cdot10^{11}$
Электростриппер ЕА (состав неизвестен)	$2{,}6\ 10^{11}$		
Полипропилен ($\rho_s>1{,}0\ 10^{15}$ *ом*)*			
Кальциевая соль гидроокиси 1-оксиэтил-1-карбоксиметил-2-стеарилимидазолиния	$6{,}0\cdot10^{10}$	Лауриламинопропионат натрия	$2{,}7\cdot10^{8}$
		Лаурилтриметиламмонийхлорид	$2{,}5\cdot10^{8}$
Электростриппер ЕА (состав неизвестен)	$6{,}0\cdot10^{10}$	Электростриппер QN (состав неизвестен)	$8{,}0\cdot10^{7}$
Сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола ($\rho_s=10^{13}$)			
Кемистат 1002 (состав неизвестен) **	$2{,}5\ 10^{10}$	—	—
Полиметилметакрилат ($\rho_s=6{,}0\ 10^{16}$ *ом*)*			
—	—	Триметилалкиламмонийхлорид (алкил C_{10}—C_{16}) ***	$2{,}9\cdot10^{8}$
—	—	Продукт взаимодействия стеарилового спирта и этиленоксида ***	$6{,}6\ 10^{10}$
—	—	Продукт взаимодействия моноэтаноламида и этиленоксида ***	$4{,}9\ 10^{9}$
		Алкилсульфонат натрия ***	$4{,}0\ 10^{11}$
Поливинилхлорид пластифицированный ($\rho_s=9{,}0\cdot10^{12}$ *ом*)*			
Оксиэтилоктилфталат	10^{10}	—	—
Электростриппер ЕА (состав неизвестен) **	$3{,}0\ 10^{10}$	—	—
Кемистат 4005 (состав неизвестен)	$3{,}0\cdot10^{9}$	—	—
Найлон ($\rho_s=10^{13}$ *ом*)*			
Оксиэтилоктилфталат	10^{10}	Лауриламинопропионат натрия	$1{,}8\ 10^{8}$
—	—	Лаурилтриметиламмонийхлорид	$2{,}5\cdot10^{8}$
—	—	Санстат № 6 (состав неизвестен)	$1{,}0\cdot10^{6}$

* Значения ρ_s полимера без А. ** Концентрация А. — 0,5% (по массе). *** Концентрация р-ров А — 2% (по массе).

шается по мере повышения степени кристалличности последних. Данные о влиянии поверхностно-активных веществ на изменение ρ_s нек-рых полимерных материалов приведены в табл. 4.

Пластмассы (напр., из полиэтилена), содержащие поверхностно-активные А., применяют при изготовлении пленки для покрытия парников, теплиц, упаковки одежды и грампластинок, при изготовлении светотехнич. изделий, корпусов приборов, шкал и т. д.

Устранение зарядов, возникающих при переработке полимерных материалов и эксплуатации изделий, имеет важное значение, т. к. электростатич. помехи являются причиной брака продукции, резко снижают скорости работы машин и аппаратов. Кроме того, искровые разряды статич. электричества могут вызывать взрывы и воспламенение горючих жидкостей, огнеопасных газовых смесей, пыли. Электризация полимерных материалов приводит к сильному загрязнению их поверхности и может также увеличивать скорость деструкции полимеров, сопровождающейся выделением токсичных веществ.

Лит.: Modern plastics encyclopedia, v. 44, № 1A, N.Y., 1966; то же, v. 45, N.Y., 1967; Valko J., Tesoro C., в кн.: Encyclopedia of Polymer science and technology, v. 2, N. Y.— [a.o.], 1965, p. 204; Shashona V. E., J. Polymer Sci., pt A, 1, № 1, 169 (1963); Химич. и технол. полимеров, № 10, 55 (1963); Marumo H., Takai M., Yukagaku (Japan), 14, № 10, 51 (1965); Marumo H., Takai M., Yukagaku (Japan), 14, № 11, 619 (1965); Справочник химика, т. 6, 2 изд., М., 1967, с. 348; Статическое электричество в полимерах. Сборник докладов семинара, Л., 1968; Справочник по пластическим массам, под ред. М. И. Гарбара [и др.], т. 2, М., 1969, с. 445; Гуль В. Е. [и др.], Электропроводящие полимерные материалы, М., 1968, Электрические свойства полимеров, под общ. ред. Б. И. Сажина, Л., 1970, с. 298; Сажин Б. И., Василенок Ю. И., Коноплев Б. А., Высокомол. соед., Б 11, 664 (1969); Сажин Б. И., Электропроводность полимеров, М.— Л., 1965, с. 159; Статическое электричество при переработке химических волокон, пер. с нем., под ред. И. П. Генца, М., 1966; Василенок Ю. И. [и др.], Пласт. массы, № 10, 11 (1971); Статическое электричество в химической промышленности, Л., 1971. *Ю. И. Василенок.*

АНТИФРИКЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (antifrictional polymeric materials, polymere Antifriktionsstoffe, matériaux polymères antifrictionels) — материалы, применяемые в узлах трения и характеризующиеся низким коэфф. трения и незначительным износом.

Достоинства полимеров как антифрикционных материалов определяются: 1) их способностью проявлять значительные упругие деформации, что затрудняет образование при трении адгезионных узлов сцепления в зоне контакта полимер — полимер и полимер — металл и позволяет применять полимерные материалы без смазки, с ограниченной смазкой или с подачей ее только в начальный период работы узла трения; 2) невысокими или низкими коэфф. трения, что облегчает применение

нек-рых полимерных материалов без смазки или с ограниченной смазкой; 3) легкостью введения в полимеры твердых (дисперсных) и жидких (типа пластификаторов) компонентов, к-рые могут сильно изменять их механич. свойства, адгезионные характеристики и, следовательно, коэфф. трения; 4) удовлетворительной стойкостью к действию абразивных частиц, к-рые могут упруго внедряться в полимерный материал или поглощаться его поверхностью; 5) стойкостью к действию многих агрессивных по отношению к металлам жидких и газовых сред; 6) высокой способностью гасить колебания, что снижает шум при работе узлов трения.

Сопротивление трению и соответственно антифрикционные характеристики полимерных материалов обусловлены: образованием адгезионных узлов сцепления между контактирующими поверхностями; механич. зацеплениями их выступов; внедрением выступов одной поверхности в другую, что приводит к «пропахиванию» (деформированию) более мягкого полимерного материала выступами более твердого контртела, несовершенной упругостью полимеров, вследствие чего деформирование поверхностей трения сопровождается гистерезисными явлениями и диссипативными потерями трения (переход механич. энергии в тепло).

Склонность полимерных материалов к образованию адгезионных узлов сцепления меньше, чем у металлов. Полимеры способны проявлять большие упругие деформации. Поэтому при сдвиге, к-рым всегда сопровождается трение, может отсутствовать интенсивное пластич. течение полимера в зонах контакта поверхностей трения, облегчающее их адгезионное сцепление. Упругие силы, действующие в зоне контакта, облегчают разрыв узлов сцепления при относительном перемещении этих поверхностей. Слабое растекание полимеров препятствует выносу из зоны контакта загрязнений и адсорбционных пленок, что также затрудняет образование и развитие адгезионных узлов сцепления.

Роль «пропахивания» при трении возрастает с увеличением различия в твердости контактирующихся поверхностей трения и приложенной к ним нагрузки. Гистерезисные потери имеют основное значение для трения качения резин и при трении резин со смазкой, но они могут быть существенными и при трении со смазкой пластмасс. Величина таких потерь в полимерных материалах зависит от темп-ры и характеристики циклич. режимов деформирования, к-рые всегда реализуются при трении. В тех случаях, когда коэфф. трения скольжения определяется преимущественно гистерезисными потерями, как, напр., у резин, его описание возможно с помощью метода температурно-скоростной суперпозиции и ур-ния Вильямса — Ленделла — Ферри. Это значит, что кривые зависимости коэфф. трения в функции логарифма скорости скольжения при разных темп-рах м. б. совмещены их параллельным переносом в направлении оси скорости.

Если адгезионная составляющая сопротивления перемещению поверхностей трения имеет основное значение, коэфф. трения μ грубо приближенно м. б. связан с прочностью на срез S менее твердого из контактирующихся материалов и текучестью P, определяемой при измерении твердости, соотношением $\mu = F/W \cong S/P$, где F — сила трения, W — нагрузка на поверхность контакта. Среди не учитываемых этим приближением обстоятельств важнейшим является то, что в зоне контакта действует сложное напряженное состояние. В большинстве случаев значения S/P примерно в два раза меньше измеренных μ. Значение S/P приближается к μ, когда узлы сцепления значительно упрочняются под действием высоких локальных давлений, что приводит к ориентации и упрочнению в них полимеров. Особое место занимает политетрафторэтилен, для к-рого S/P значительно меньше μ, что связано с низкой адгезией этого полимера, и, соответственно, с тем, что срез узлов сцепления осуществляется не внутри полимера, а на поверхности трения.

В зависимости от природы полимера и режимов работы коэфф. трения могут иметь значения от нескольких сотых до единицы. Как правило, коэфф. трения снижаются с увеличением кристалличности полимера. Т. к. полимерные материалы — типичные вязкоупругие тела, площадь их контакта в зоне трения зависит от времени. Особенно сильно это влияет на статич. коэфф. трения, к-рый может заметно возрастать со временем. Коэфф. трения полимеров зависят от структуры поверхностного слоя. На примере полиамидов показано, что в процессе трения достигается равновесная структура поверхностного слоя и постоянный коэфф. трения.

В широком интервале нагрузок коэфф. трения увеличивается как при их снижении, так и при повышении. В области низких нагрузок это повышение обусловлено усиливающейся ролью упругих деформаций. При высоких нагрузках возрастающее значение приобретает «пропахивание». Зависимость коэфф. трения от нагрузок для полимерных материалов выражена значительно сильнее, чем для металлов. Трение в условиях действия высоких нагрузок может сопровождаться сильным необратимым изменением структуры поверхностных слоев в полимерном материале, прежде всего ориентацией в направлении трения, что может существенно изменять коэфф. трения. Темп-ра сравнительно слабо влияет на трение полимерных материалов. Коэфф. трения значительно повышается при приближении к темп-рам стеклования и плавления.

В области низких скоростей скольжения их изменение не оказывает существенного влияния на коэфф. трения. При скоростях в десятые доли *м/сек* и выше трудно расчленить влияние на коэфф. трения собственно скорости и разогрева. Этот разогрев может вызывать структурные изменения и термич. деструкцию полимера, сильно влияющие на трение и износ.

Применение полимеров как антифрикционных материалов ограничивается: 1) их высокими температурными коэфф. расширения (в десятки раз больше, чем у металлов); 2) низкой теплопроводностью (в сотни раз ниже, чем у металлов); 3) низкой твердостью; 4) высокой механич. податливостью (низкие модули упругости), что уменьшает роль пластич. деформаций и затрудняет тем самым приработку поверхностей трения; 5) низкой эффективностью граничной смазки.

Сильное снижение коэфф. термич. расширения полимеров достигается их наполнением стекловолокном (войлоком). Для повышения твердости и теплопроводности А. п. м. в них вводят порошкообразные наполнители. Высокоэффективным приемом компенсации низкой твердости полимеров является нанесение их тонким слоем на поверхность металла, отличающегося высокой твердостью; этот твердый подслой уменьшает податливость полимерного материала, т. е. фактическую площадь контакта в зоне трения. Вместе с тем уменьшение толщины полимерного покрытия улучшает условия отвода тепла трения. Важный прием повышения теплопроводности и твердости полимерных покрытий — заполнение полимером пористых металлич. матриц, напр. пористой бронзы.

При использовании А. п. м. следует учитывать их способность электризоваться, что сопровождается локальными импульсными микроразрядами. Потенциал электрич. зарядов на поверхности полимеров может достигать сотен и тысяч вольт, что повышает силу трения на десятки процентов и увеличивает нагрев трущихся тел. В подшипниках скольжения высокие потенциалы наблюдаются при скольжении металлич. вкладыша по полимерному валу. Если металлич. вал контактируется с подшипниковым вкладышем, то микроразряды совершаются с более высокой частотой, что препятствует накоплению больших статич. зарядов.

Для уменьшения статич. заряда целесообразно изготовление деталей из полимерных материалов, к-рые одновременно приобретают противоположные заряды при трении. Смазка, как правило, снижает потенциал электризации.

Электризация А. п. м. влияет на износ в парах трения, если в них протекает ток. Преимущественно изнашивается деталь, теряющая электроны. Вещество, из к-рого состоит эта деталь, «намазывается» на контртело. Электризация неполярных полимеров (напр., политетрафторэтилена) обусловливает образование на их поверхности граничных смазочных слоев длинноцепочечных дифильных алифатич. молекул.

Механизм действия граничной смазки на А. п. м. такой же, как и на металлах. Эффективность граничной смазки, образующей на поверхности твердых тел ориентированные защитные слои, к-рые препятствуют непосредственному контакту этих тел при трении, резко падает с переходом от полярных материалов к неполярным. Однако даже для таких полярных полимеров, как полиамиды, снижение коэфф. трения и износа в присутствии способных адсорбироваться на их поверхности длинноцепочечных алифатич. дифильных соединений (амины, к-ты) незначительно. Причины незначительного влияния смазок на коэфф. трения А. п. м. следующие: 1) на поверхности полимера вследствие больших расстояний между полярными группами не образуются плотные адсорбционные слои; 2) даже в случае образования такого слоя его защитное действие обычно относительно слабое, т. к. прочность на срез этого адсорбционного слоя и полимера могут различаться не очень сильно.

Действие граничной смазки гораздо эффективнее при контактировании полимеров со сталью. Это объясняется образованием на металле плотного адсорбционного слоя. Повышение темп-ры выше нек-рой критической может вызывать дезориентацию и десорбцию граничной смазки, что приводит к повышению коэфф. трения и износа.

Важное значение для улучшения антифрикционных характеристик полимеров имеет введение в них порошкообразных веществ ламеллярного строения (напр., 5—30% MoS_2 или графита), отличающихся очень низкими коэфф. трения. Широкое применение получают покрытия металлов пленками (толщиной 20—30 *мкм*) отвержденных смол, содержащих около 30% MoS_2. Жидкие пластификаторы, а также нек-рые длинноцепочечные низкомолекулярные алифатич. соединения (амиды и т. п.), способные диффундировать к поверхности полимеров, образуя на них квазигидродинамич. и граничные смазочные слои, также снижают коэфф. трения. С уменьшением нагрузки, твердости полимерного материала, повышением смачиваемости контактирующихся тел и скорости скольжения эффективность этих слоев повышается.

Когда смазочной средой для А. п. м. является вода, при трении может интенсифицироваться коррозия стали.

Основные области применения А. п. м.— подшипники скольжения, зубчатые передачи, уплотнительные устройства. Низкие теплофизич. и механич. характеристики А. п. м. не допускают их использования в узлах трения с высокими скоростями скольжения и нагрузками. Для подшипников скольжения за критерий работоспособности полимерных материалов ориентировочно принимают мощность трения, равную μPV, где P — нагрузка, V — скорость скольжения. Т. к. величина коэфф. трения сильно зависит от условий измерений, то обычно пользуются величиной PV. Для шестерен из А. п. м. критерий, подобный PV, отсутствует.

Политетрафторэтилен — лучший антифрикционный материал в условиях сухого трения. Он не дает прерывистого трения скольжения. При невысоких контактных давлениях может применяться в широком диапазоне скоростей скольжения. Политетрафторэтилен отличается высокой стойкостью к удару, к действию растворителей и химически активных сред. Его существенные недостатки — сильная хладотекучесть, плохие прочностные характеристики и низкая твердость. Поэтому чаще всего он используется с наполнителями (стекловолокно, асбест, бронза, графит, MoS_2) в количестве 10—50%.

Текстолит из политетрафторэтиленовой ткани с феноло-формальдегидным связующим является антифрикционным материалом, работоспособным в условиях низких скоростей скольжения при высоких нагрузках. Довольно широкое применение находят многослойные вкладыши для подшипников, в к-рых как А. п. м. используют политетрафторэтилен. Вкладыши состоят из стальной ленты, покрытой пористой бронзой, к-рая заполняется политетрафторэтиленом, наполненным свинцом (~до 20%) или графитом; политетрафторэтилен покрывает пористую бронзу тонким слоем. Антифрикционные материалы на основе политетрафторэтилена находят широкое применение, несмотря на их очень высокую стоимость. Они являются уникальными антифрикционными материалами при работе с жидкими водородом и кислородом.

Текстолиты широко применяют для изготовления шестерен и подшипников самого различного назначения. В качестве связующего обычно используют феноло-формальдегидную смолу (до 50%). Для больших нагрузок рекомендуют более тяжелые ткани. Введение около 10% графита позволяет использовать текстолиты как самосмазывающиеся материалы. Текстолиты отличаются высокими модулями упругости и прочностями (особенно при сжатии), слабо зависящими от темп-ры, что важно в подшипниках скольжения. Для текстолитов с хлопчатобумажной тканью на переходных режимах трения допускается кратковременное повышение темп-ры до 120 °С. В случае текстолитов с асбестовой тканью допустимы темп-ры (при непрерывной работе) до 175 °С. Текстолиты отличаются хорошей износостойкостью. Для ее повышения рабочую поверхность во вкладышах подшипников должны образовывать торцы нитей основы, а нити ткани располагаться параллельно оси вала. Текстолитовые подшипники лучше всего работают при смазке водой, что обеспечивает очень низкие коэфф. трения. Текстолит поглощает до нескольких процентов воды, разбухая в направлении, перпендикулярном к слоям ткани. Набухание в направлении нитей ничтожно.

Древесные пластики. Для изготовления подшипников, работающих на смазке водой, применяют *древесно-слоистые пластики*, у к-рых направление древесных волокон во всех листах шпона совпадает, причем рабочая поверхность подшипника должна быть образована торцами волокон. Это улучшает износостойкость подшипников и уменьшает изменение зазора между телом подшипника и валом под влиянием водопоглощения древесно-слоистым пластиком. Для шестерен используют древесно-слоистые пластики с одинаковыми механич. свойствами во всех направлениях. Древесно-слоистые пластики, применяемые как антифрикционные материалы, содержат до 18—22% связующего — феноло-формальдегидной смолы. В свободном состоянии они могут поглощать до 20% воды, разбухая в направлениях, нормальных к волокнам; под нагрузкой водопоглощение уменьшается.

В условиях, аналогичных применению древесно-слоистых пластиков, с успехом используют пластифицированную древесину.

Прессовочные композиции из пропитанных резольной смолой древесной пресскрошки, опилок, кусочков ткани и т. д. также применяют как А. п. м. При пропитке этих наполнителей раствором смазочного масла в

резольной смоле и введении в материал графита получают самосмазывающиеся А. п. м.

Из многочисленных сортов древесины, как антифрикционный материал для подшипников, работающих на воде, ограниченное применение находит бакаут. Эта древесина содержит до 22—26% гваяковой смолы, придающей ее поверхности «жирность». Бакаут в свободном состоянии поглощает до 12—18% воды. Особенности применения бакаута в подшипниках те же, что и для древесно-слоистых пластиков.

Резина. Коэфф. кинетич. и особенно статич. трения резины без смазки высокие (до 0,8). Как антифрикционный материал резину применяют прежде всего в подшипниках при смазке их водой. Особое преимущество по сравнению со всеми др. антифрикционными материалами резина имеет в случае наличия в смазочной среде абразивных частиц (напр., песка). Попадая в зазор между металлич. валом и резиновым подшипником, они вдавливаются в упруго деформируемый подшипник, не внедряясь в него. Вследствие легкой деформируемости резины при остановке вала в зазоре между ним и подшипником может сохраниться тонкая прослойка воды, облегчающая последующий старт. При изготовлении подшипников предпочтение отдается мягким резинам. Резину можно применять при темп-рах до 110 °С. Резину широко используют также в уплотнительных устройствах, в к-рых в качестве смазок применяют различные гидроксилсодержащие соединения, не вызывающие ее заметного набухания.

Существенный недостаток обычных типов резин как антифрикционных материалов — их способность корродировать углеродистые стали, что приводит к необходимости облицовывать вал нержавеющей сталью или сплавами цветных металлов.

Полиамиды рекомендуют прежде всего там, где особенно важна сопротивляемость абразивному действию. Применяют их без смазки, со смазкой водой или маслами. Полиамиды набухают в воде и при этом несколько снижают свои механич. характеристики. Широко используют полиамиды, наполненные MoS_2 и графитом. Полиамиды могут быть получены также в виде микропористых образцов с очень высоким содержанием смазочных масел (до 50%), что обеспечивает им прекрасные антифрикционные характеристики и, в частности, позволяет использовать детали из них в контакте с металлич. поверхностями низкого класса обработки. Пористые маслонаполненные полиамиды можно использовать при PV до 10 $кгс \cdot м \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}$. Прогрессивный прием изготовления деталей из полиамидов антифрикционного назначения — их формование одновременно с процессом синтеза.

Полиформальдегид и поликарбонаты характеризуются малым различием статич. и кинетич. коэфф. трения, поэтому они не дают прерывистого скольжения. Они отличаются малой склонностью к ползучести, высокой сопротивляемостью усталости и ударам, стойкостью к влаге и к действию многих растворителей. Легкость изготовления из них деталей литьем под давлением обеспечивает им преимущество по сравнению с текстолитом.

Аман (антифрикционный материал Академии наук) — высоконаполненная композиция на основе полимерных связующих. Нек-рые свойства аманов приведены ниже:

Плотность, $г/см^3$	2—4
Прочность при сжатии, $Мн/м^2$ ($кгс/см^2$)	80—150 (800—1500)
Ударная вязкость, $дж/м^2$ ($гс \cdot см/см^2$)	1,5—10
Твердость по Бринеллю, $Мн/м^2$ ($кгс/мм^2$)	150—300 (15—30)
Коэфф. трения	0,008—0,13

Аман можно подвергать всем видам механич. обработки, а также приклеивать к металлам. Он хорошо выдерживает термоудар от —150 до 200 °С. Достоинства амана особенно проявляются при его использовании в узлах трения, работающих в высоком вакууме при действии ионизирующего излучения при высокой (150—300 °С) и низкой темп-рах.

Аман применяют в основном для изготовления втулок подшипников скольжения, работающих при средних нагрузках 0,2—2 $Мн/м^2$ (2—20 $кгс/см^2$) и скоростях скольжения до 4 $м/сек$, а также в сепараторах подшипников качения.

См. также *Истирание*, *Трение*.

Лит.: Bowden F. P., Tabor D., The friction and lubrication of solids, pt 1—2, Oxf., 1954—67; Крагельский И. В., Трение и износ, 2 изд., М., 1968; Билик Ш. М., Пары трения металл — пластмасса в машинах и механизмах, М., 1966; Митрович В. П., Исследование трения полиамидов по стали, М., 1963; Платонов В. Ф., Подшипники из полиамидов, М., 1961; Давыдов А. П., Резиновые подшипники в машиностроении, Л., 1968; Архангельский Б. А., Неметаллические судовые подшипники, Л., 1957; Schalamach A., Rubb. Chem. Technol., **39**, 320 (1966).

Г. В. Виноградов.

АППРЕТИРОВАНИЕ (finishing, Appretieren, apprêtage) — пропитка или нанесение на ткани и др. текстильные изделия веществ (аппретов), придающих им различные специальные свойства (жесткость, несминаемость, негорючесть и др.). Аппреты не должны удаляться с изделий при промывке и стирке. В качестве аппретов используют: для придания изделиям жесткости и наполненного грифа — крахмал, его производные, р-ры целлюлозы в щелочи и цинкатных р-рах, водорастворимые эфиры целлюлозы (оксиэтиловый, карбоксиметиловый, метиловый); для придания несминаемости — мочевино- или меламино-формальдегидные смолы; упругости — синтетич. латексы сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида (СВХ-1), винилиденхлорида и метилметакрилата, полиметилметакрилата, бутадиен-стирольного каучука (Л-7), полиметилсилоксана (ПМС-200А). Латексы хлорсодержащих полимеров придают изделиям и огнестойкость.

Лит.: Садов Ф. И. [и др.], Химическая технология волокнистых материалов, М., 1952, с. 752; Абрамов С. А., Химическая технология отделки трикотажных изделий, М., 1966, с. 289.

А. Б. Пакшвер.

АППРЕТИРОВАНИЕ СТЕКЛОВОЛОКНА — см. *Стеклянные волокна.*

АРЗАМИТ — см. *Герметизирующие составы.*

АРМИРОВАННЫЕ ПЛАСТИКИ (reinforced plastics, verstärkte Plaste, plastiques rénforcés) — пластмассы, содержащие в качестве упрочняющего наполнителя волокнистые материалы. Армирование повышает механич. прочность и теплостойкость полимеров, снижает их ползучесть и придает им нек-рые специфич. свойства (теплозащитные, радиотехнич. и др.).

Армируют трехмерные и линейные полимеры. Армирование феноло-формальдегидных, меламино-формальдегидных, кремнийорганич. полимеров, ненасыщенных гетероцепных полиэфиров позволяет улучшить их механич. свойства, особенно ударную вязкость. С этой же целью армируют термостойкие полимеры с гетероциклами в основной цепи (полиимиды, полибензоимидазолы, полиамидоимиды и др.). Армирование термопластов (полиэтилена, фторопластов, поливинилхлорида, полиамидов, полистирола и др.) резко снижает их ползучесть.

В качестве армирующих наполнителей используют элементарные волокна, пряди, жгуты, нити, ткани различной структуры, войлокоподобные материалы (холсты, маты), бумагу, шпоны.

В зависимости от природы наполнителя различают след. А. п.: *стеклопластики* (наполнители — стекловолокнистые материалы); *текстолиты* (ткани различной структуры); *асбопластики* (асбоволокнистые материалы); *древесно-слоистые пластики* (древесный шпон); *гетинакс* (бумага); пластики на основе химических во-

Таблица 1. Свойства волокон — армирующих наполнителей

Волокно	Плотность, *г/см³*	Диаметр, *мкм*	Прочность сухих волокон, *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	Модуль упругости, *Гн/м²* (*кгс/мм²*)	Относительное удлинение, %	Темп-ра размягчения, °С
Кварцевое	2,20	5—80	2100 (210)	100—110 (10000—11000)	0,5—4,0	1650—1700
Кремнеземное (рефразил)	2,18	1—10	800 (80)	4,8—12 (480—1200)	—	1600—1700
Алюмоборосиликатное	2,48	6—20	1500—2700 (150—270)	72 (7200)	0,3—3,5	740—760
Асбестовое	2,40	—	2500—3000 (250—300)	50—170 (5000—17000)	—	1500—1550
Борное	2,30—2,60	90—100	2500—3800 (250—380)	386—420 (38600—42000)	—	>2000
Угольное	1,30—1,90	5—50	350—1050 (35—105)	455 (45500)	—	3600
Графитовое	1,50—2,00	5—50	1050 (105)	273 (27300)	—	3600
Полиамидное	1,14	25	400—700 (40—70)	3,4 (340)	20,0	230—250
Териленовое	1,38	—	550—650 (55—65)	15,6 (1560)	7,0—14,0	230—240
Хлопковое	1,54	—	300—600 (30—60)	10—12 (1000—1200)	7,0—8,0	—
Льняное	1,48—1,52	15	440—700 (44—70)	20—30 (2000—3000)	4,5—6,0	—
Нитевидные кристаллы	3,95	3—10	21000 (2100)	434 (43400)	—	2040
Корундовое	3,21	1—3	то же	490 (49000)	—	2600

локон; углепластики (органические волокна и ткани, подвергнутые термической обработке в отсутствие воздуха); пластики, наполнителями к-рых служат металлич. волокна или нитевидные кристаллы.

Зависимость свойств пластиков от природы их компонентов. Свойства А. п. определяются свойствами входящих в них компонентов (табл. 1, 2), их соотношением и характером взаимодействия на границе раздела наполнитель — связующее.

Таблица 2. Свойства отвержденных связующих (для блочных образцов) *

Связующее	Плотность, *г/см³*	Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	Относительное удлинение, %	Предел пропорциональности, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	Модуль упругости при растяжении, *Гн/м²* (*кгс/см²*)
Феноло-формальдегидная смола (бакелит А)	—	42 (420)	2,0	—	2,1 (21000)
Феноло-формальдегидные смолы модифицированные					
ВФТ	1,20	50 (500)	3,4	35 (350)	2,45 (24500)
ФН	1,25	51 (510)	1,6	50,5 (505)	3,18 (31800)
Эпоксидно-фенольная смола ЭФ32-301	1,2	37,5 (375)	1,5	36 (360)	2,78 (27800)
Полиэфирная смола ПН-1	1,10—1,45	42—70 (420—700)	5	—	2,1—4,6 (21000—46000)
Кремнийорганич. полимер К-9	1,21	11 (110)	0,65	10 (100)	1,72 (17200)
Кремнийорганич. полимер модифицированный К-9Э	1,21	21 (210)	1,02	20,8 (208)	2,06 (20600)

* Механич. свойства пленок связующих выше; это следует иметь в виду при оценке влияния связующего на свойства пластика в случае применения наполнителей, в структуру к-рых не проникает связующее.

При текстильной переработке и превращении в бумагу, маты и холсты прочность исходных элементарных волокон и нитей снижается из-за частичного разрушения, уменьшается также степень использования их прочности вследствие неодновременного нагружения материала при работе. Высокопрочные А. п. получаются в том случае, если удлинение при разрушении связующего больше или равно удлинению при разрыве наполнителя; при этом «используется» вся прочность последнего. Это условие соблюдается для стекло- и асбопластиков, пластиков на основе борных волокон, углепластиков и не выдерживается в случае хлопчатобумажных и синтетич. волокнистых наполнителей и связующих, имеющих жесткую трехмерную структуру. Распределение напряжений между компонентами нагруженного А. п. в первом приближении можно считать пропорциональным модулям упругости наполнителя и связующего. Кроме того, для получения пластика с максимальной прочностью наполнитель должен иметь в сечении форму, обеспечивающую лучшее заполнение объема пластика при наиболее полном смачивании его полимером. Наибольшей термостойкостью и способностью длительно работать при повышенных темп-рах обладают наполнители на основе неорганич. волокон. Особенно велика термостойкость кварцевых, кремнеземных, асбестовых, угольных и графитовых волокон, нитевидных кристаллов — окислов, нитридов, карбидов нек-рых металлов. Наполнители из кварцевых, кремнеземных, алюмоборосиликатных волокон лучшие диэлектрики; они сохраняют стабильность диэлектрич. свойств в условиях действия повышенной темп-ры и влажности. К армирующим наполнителям, применяемым в теплозащитных материалах, предъявляют требования повышен. эрозионной стойкости, малой теплопроводности и большой вязкости расплава, образующегося при действии очень больших тепловых потоков. В этом отношении лучшими являются наполнители на основе асбестовых, кремнеземных, алюмосиликатных, угольных и графитовых волокон.

Темп-ра длительной эксплуатации для пластиков на основе неорганич. наполнителей (до 350—400 °С) определяется термостойкостью связующего, а для пластиков с наполнителями из природных органич. материалов — термостойкостью последних, к-рая обычно не превышает 105—120 °С. Отвержденное связующее должно обладать максимальной прочностью. Удлинение при разрушении связующего, как уже отмечалось, должно быть больше или равно удлинению волокнистого наполнителя.

Существенное влияние на механич. свойства А. п. оказывает характер деформации связующего. В общем виде полная деформация полимеров ε равна сумме упругой, высокоэластич. и пластич. деформаций: $\varepsilon=\varepsilon_{упр}+\varepsilon_{вэ}+\varepsilon_{пл}$. Для трехмерных полимеров характерны упругая и высокоэластич. деформации. Полная деформация таких полимеров вполне удовлетворительно описывается обобщенным ур-нием Максвелла, к-рое в случае одноосного напряженного состояния можно представить в следующем виде:

$$\frac{d\varepsilon}{dt}=\frac{1}{E}\cdot\frac{d\sigma}{dt}+\frac{\sigma-E_\infty\,\varepsilon_{вэ}}{\eta}\exp\left(\frac{\sigma-E_\infty\,\varepsilon_{вэ}}{m}\right)$$

где ε — полная деформация, т. е. относительное удлинение, определяемое в опыте; t — время; E и E_∞ — соответственно модули упругости и высокоэластичности; σ — напряжение; η — коэфф. начальной вязкости вы-

сокоэластич. деформации; m — модуль скорости. Первый член ур-ния характеризует скорость упругой деформации, второй — высокоэластической. Это ур-ние можно использовать и для А. п., только со своими величинами параметров.

Прочность связи полимера с наполнителем определяется: смачивающей или пропитывающей способностью связующего по отношению к волокну; адгезией связующего к волокну (для стекловолокна ее повышают аппретированием); усадкой при отверждении; отношением температурного коэфф. линейного расширения волокна и полимера; характером подготовки наполнителя; влиянием химич. состава и структуры наполнителя на физико-химич. свойства связующего. Высокая смачивающая или пропитывающая способность связующего по отношению к наполнителю создает условия для хорошего контакта между полимером и волокном.

В этом случае исключается появление на поверхности раздела волокно — полимер пустот и газовых включений, вызывающих концентрацию напряжений. Смачивающая и пропитывающая способность определяется состоянием поверхности волокна, вязкостью связующего, а также свойствами растворителя. При хорошем смачивании создаются условия для проявления сил адгезионного взаимодействия между отвержденным связующим и наполнителем, что обеспечивает передачу напряжений от одного волокна к другому при нагружении А. п. (табл. 3).

При отверждении связующего вокруг волокон и по поверхности раздела волокно — полимер развиваются напряжения вследствие разности температурных коэфф. расширения наполнителя и связующего, а также в результате усадки последнего при отверждении (см. табл. 3). Эти напряжения в ряде случаев достигают значительных размеров. При прочих равных условиях, чем меньше модуль упругости полимера, тем ниже напряжения. При использовании в качестве наполнителя короткого волокна напряжения сравнительно невелики. Незначительные напряжения могут увеличивать прочность связи волокно — связующее; при больших напряжениях в результате сдвига возможно появление расслоений, трещин и даже разрушение волокна. Увеличению прочности связи волокно — связующее способствует также специальная подготовка поверхности волокна: удаление замасливателя, термохимич. обработка, удаление воска и жира, обработка природного волокна и др. В ряде случаев химич. состав волокна влияет на характер отверждения связующего, вследствие чего полимер, непосредственно примыкающий к поверхности наполнителя, находится в напряженном состоянии. Это может привести к снижению прочности пластика.

Таблица 3. Характеристика нек-рых термореактивных связующих

Связующее	Адгезионная прочность в системе стекловолокно — связующее *, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	Усадка при отверждении, %	Температурный коэфф. линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$, °C⁻¹		
			от −100 до −50 °C	от 0 до 50 °C	от 100 до 150 °C
Феноло-формальдегидная смола (бакелит А)	21,0±1,4 (210±14)	6—7	46,6	75,0	—
Феноло-формальдегидные смолы модифицированные					
ВФТ	20,6±1,4 (206±14)	4—5	41,8	40,0	8,0
ФН	22,3±1,4 (223±14)	6—7	41,6	41,8	66,8
Эпоксидно-фенольная смола ЭФ 32—301	36,5±2,9 (365±29)	3	41,6	53,2	—
Полиэфирная смола ПН-1	7,9 (79)	5—8	48,2 **	83,4 **	100,0 **
Кремнийорганич. полимер К-9	29±1,1 (290±11)	2—3	80,4	87,2	155,6
Кремнийорганич. полимер модифицированный К-9Э	17,8±0,8 (178±8)	3,6	—	—	—

* Определено по методу Института химич физики АН СССР. ** Для полиэфирной смолы 911.

От типа связующего зависят не только прочностные свойства А. п., но и их теплостойкость, влагостойкость, диэлектрич. свойства, стойкость к действию агрессивных сред и др.

Раньше, чем другие связующие, в производстве А. п. начали применять феноло-формальдегидные смолы, что объясняется их доступностью, термостойкостью, жесткостью и сравнительно высокой адгезией к большинству волокнистых наполнителей. Вследствие способности образовывать прочный кокс А. п. на основе феноло-формальдегидных смол обладают высокой абляционной стойкостью. Феноло-формальдегидные смолы можно легко модифицировать, улучшая этим их технологич. свойства и в достаточно широких пределах изменяя физико-механич. характеристики. Феноло-формальдегидные смолы применяют в производстве текстолита, гетинакса, асбопластиков, стеклопластиков, углепластиков и древесных пластиков.

Отверждение полиэфирных смол практически не сопровождается выделением летучих продуктов, поэтому процесс изготовления А. п. на их основе проводят при низких давлениях и темп-рах. Полиэфирные смолы применяют в основном в производстве стеклопластиков и пластиков на основе синтетич. волокон.

Высокопрочные и водостойкие А. п. получают на основе эпоксидных смол, обладающих высокой смачивающей способностью и хорошей адгезией к большинству наполнителей, малой усадкой при отверждении и хорошими технологич. свойствами. Эпоксидные смолы применяют в производстве стеклопластиков, гетинакса, пластиков на основе синтетич. волокон, боропластиков.

Кремнийорганич. полимеры обладают повышенными диэлектрич. свойствами, высокой стойкостью к термоокислительной деструкции, водостойкостью, химич. инертностью; применяются в производстве стекло- и асбопластиков. Высокой термостойкостью обладают полимеры с гетероциклами в основной цепи, использующиеся в производстве стекло-, угле-, боро- и асбопластиков.

Вследствие хороших диэлектрич. свойств в качестве связующих нашли применение термопласты — полистирол, полиэтилен, фторопласты и др. (см. табл. 4). Термопласты армируются в основном стеклянным волокном. Армированные полиэтилен, полиамид и нек-рые другие термопласты хорошо перерабатываются в изделия методом

Таблица 4. Характеристика нек-рых термопластичных связующих

Связующее	Адгезионная прочность в системе стекловолокно — связующее, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	Температурный коэфф линейного расширения α 10^6 (от 0 до 50 °C), °C⁻¹
Поливинилхлорид . . .	6,68 (66,8)	80
Полистирол	9,80 (98,0)	80
Полиарилат	11,2 (112,0)	—
Полиэтилен	11,6 (116,0)	220

литья под давлением, экструзией, ротационным формованием и т. д.

Технология изготовления армированных пластиков. Метод производства А. п. в значительной мере определяется видом наполнителя, а технологич. параметры переработки (давление, темп-ра и время прессования) — типом связующего. При изготовлении волокнитов наполнитель смешивают со смолой и др. ингредиентами; полученную композицию высушивают и после этого перерабатывают в изделия прессованием или литьем под давлением 5—200 *Мн/м²* (50—2000 *кгс/см²*). Производство слоистых пластиков (текстолитов, гетинакса, древесно-слоистых пластиков) состоит из след. операций: пропитка («лакировка») наполнителя, высушивание пропитанного наполнителя, сборка «пакета» из нескольких листов наполнителя или намотка наполнителя на какую-либо оправку, прессование или формование листовых материалов и изделий и последующая термообработка.

В производстве волокнитов и слоистых пластиков для равномерной пропитки наполнителя используют р-ры, водные эмульсии, расплавы полимеров или жидкие полимеры. В последних двух случаях операция высушивания пропитанного наполнителя исключается. При наличии растворителей процесс усложняется из-за трудности удаления их из наполнителя; большое же содержание растворителя в материале может привести к появлению в готовом изделии вздутий и трещин. При использовании войлокоподобных наполнителей м. б. применены сухие смолы или жидкие связующие, не содержащие инертных растворителей. В этом случае вначале формуют не изделие, а заготовку, вводя сухое связующее на стадии формования или пропитывая заготовку жидким связующим. А. п. в виде листов или изделий изготовляют на гидравлич. прессах, специальных установках непрерывного формования, центробежным методом или др. способами. Крупногабаритные изделия из А. п. изготовляют прессованием на гидравлич. прессах при давлениях 1—20 *Мн/м²* (10—200 *кгс/см²*), намоткой, методом вакуумформования (0,06—0,1 *Мн/м²*, или 0,6—1 *кгс/см²*), способом прессскамеры (0,15—0,5 *Мн/м²*, или 1,5—5 *кгс/см²*) и автоклавным методом (0,5—2,5 *Мн/м²*, или 5—25 *кгс/см²*). Выбор способа формования определяется преимущественно типом связующего, а также габаритами изделия и количеством выпускаемых изделий.

Свойства армированных пластиков. Свойства А. п. зависят от входящих в его состав компонентов и технологии переработки. Наличие армирующего наполнителя обусловливает структурную анизотропию А. п., с к-рой в металлах обычно не считаются. Эта анизотропия свойств наиболее четко выражена у слоистых пластиков и в изделиях из них, а также у материалов, получаемых методом намотки элементарного волокна, пряди, жгута или нити. У изделий, получаемых из волокнитов, анизотропия практически отсутствует. Вследствие особенностей строения А. п. их свойства при сжатии и растяжении заметно отличаются, особенно у текстолитов (табл. 5). Практически это отличие отсутствует у волокнитов. Наибольшую прочность при статич. изгибе имеют стекло- и асбопластики. Для косвенной оценки способности материала сопротивляться внезапным ударным воздействиям служит ударная вязкость; сравнение ударной

Таблица 5. Сравнение механических свойств некоторых армированных пластиков с другими конструкционными материалами

Материал	Плотность, *г/см²*	Прочность, *Мн/м²* (*кгс/см²*)		Уд. прочность *, *Мн м/кг* (*кгс см/г*)		Модуль упругости, *Гн/м²* (*кгс/см²*)	Уд. жесткость **, *Мн м/кг* (*кгс см/г*)
		при растяжении	при сжатии	при растяжении	при сжатии		
Сталь 30ХГСА	7,85	1600 (16000)	1600 (16000)	0,2040 (2040)	0,2040 (2040)	210 (2100000)	26,8 (268000)
Дуралюмин Д 16Т	2,8	440 (4400)	440 (4400)	0,1570 (1570)	0,1570 (1570)	72 (720000)	25,7 (257000)
Титан ОТ-4	4,5	800 (8000)	800 (8000)	0,1775 (1775)	0,1775 (1775)	115 (1150000)	25,5 (255000)
Сосна	0,52	123 (1230)	42 (420)	0,2370 (2370)	0,0810 (810)	13 (130000)	25,0 (250000)
Дельта-древесина листовая (вдоль слоев)	1,25	210 (2100)	360 (3600)	0,1680 (1680)	0,2920 (2920)	20 (200000)	16 (160000)
Текстолит ПТК (вдоль слоев)	1,35	110 (1100)	—	0,0810 (810)	—	10 (100000)	7,7 (77000)
Гетинакс (вдоль слоев)	1,4	150 (1500)	170 (1700)	0,1070 (1070)	0,1215 (1215)	—	—
Лавсанотекстолит (вдоль слоев основы)	1,2	143,5 (1435)	—	0,1200 (1200)	—	5,01 (50100)	4,17 (41700)
Асботекстолит (вдоль слоев по основе)	1,8	150 (1500)	150 (1500)	0,0833 (833)	0,0833 (833)	24 (240000)	13,33 (133300)
СВАМ (1:1) ***	1,9	500 (5000)	420 (4200)	0,2600 (2600)	0,2200 (2200)	35 (350000)	18,4 (184000)
Стеклотекстолит ЭФ32-301 (вдоль слоев по основе)	1,7	418 (4180)	300 (3000)	0,2400 (2400)	0,1760 (1760)	22 (220000)	13 (130000)
Стеклопластик однонаправленный из волокон стекла алюмосиликатного состава	1,8—2,0	1050 (10500)	—	0,5800 (5800)	—	53,2(532000)	29,6 (296000)
из волокон высокомодульного стекла	1,8—2,0	1400 (14000)	—	0,7700 (7700)	—	56 (560000)	31 (310000)
Пластик на основе волокна бора однонаправленный (вдоль слоев)	2,06	2240 (22400)	1920 (19200)	—	—	252 (2520000)	—
Углетекстолит на основе графитовой ткани (вдоль слоев основы)	1,4	31,6 (316)	70 (700)	0,0225 (225)	0,0500 (500)	—	—
Углепластик однонаправленный на основе низкопрочных волокон	1,4	483 (4830)	—	0,3370 (3370)	—	23,8 (238000)	16,75 (167500)
на основе высокопрочных волокон	1,4	1470 (14700)	—	1,03 (10300)	—	252 (2520000)	176,5 (1765000)

* Уд. прочность — отношение прочности материала [в *Мн/м²* (*кгс/см²*)] к его плотности [в *кг/м³* (*г/см³*)]. ** Уд. жесткость — отношение модуля упругости материала [в *Мн/м²* (*кгс/см²*)] к его плотности [в *кг/м³* (*г/см³*)]. *** Соотношение поперечных и продольных слоев.

вязкости (*кдж/м²*, или *кгс·см/см²*) нек-рых конструкционных материалов представлено ниже:

Сталь 30ХГСА	450
Дуралюмин Д 16Т	300
Дельта-древесина	120
Текстолит	40—80
Гетинакс	8—20
Асботекстолит	25
Стеклотекстолит	100—150
СВАМ	245—270

Длительная прочность А. п. зависит от химич. структуры и физико-механич. свойств связующего. При использовании армирующего наполнителя из синтетич. волокон длительная прочность пластика и его ползучесть определяются также поведением наполнителя. В силу анизотропии А. п. ползучесть их зависит от направления армирующих элементов.

Усталостная прочность А. п. ниже, чем у металлов. Это объясняется гетерогенной структурой пластиков, предопределяющей наличие дефектов, к-рые снижают этот показатель. Усталостная прочность А. п. уменьшается при повышении темп-ры и влажности окружающей среды, а также при наличии концентраторов напряжений. Однако прочность конструктивных элементов, работающих в условиях переменных нагрузок, зависит не только от их предела усталости, но и от демпфирующей способности материала. Для А. п. демпфирующая способность значительно выше, чем для металлов. Благодаря низкой теплопроводности большинства пластиков они могут кратковременно работать при их нагреве до темп-ры значит. более высокой, чем темп-ра деструкции входящих в пластик компонентов.

На механич. свойства А. п. существенно влияют условия эксплуатации (темп-ра, влажность, среда, облучение и др. факторы). Свойства А. п. при длительном влиянии окружающей среды изменяются меньше, чем у металлов. Однако механич. свойства А. п. значительно более чувствительны к изменениям внешних условий, особенно к колебаниям влажности и темп-ры среды. Наиболее сильно подвержены воздействию влаги пластики с органич. наполнителем, влаго- и водопоглощение к-рых значительно больше, чем у стекло- и асбопластиков. Механич. свойства пластиков обычно ухудшаются с повышением темп-ры, хотя для пластиков на основе нек-рых связующих в начале действия повышенных темп-р прочность растет вследствие дальнейшего структурирования связующего. При понижении темп-ры эксплуатации до —200 °С для большинства А. п. наблюдается повышение осн. показателей прочности. А. п. на основе природных и синтетич., а также стеклянных и асбестовых волокон являются хорошими диэлектриками.

Лучшими электроизоляционными и радиотехнич. свойствами обладают гетинаксы и стеклопластики. Значительно ниже электроизоляционные свойства у пластиков на основе природных волокон, древесно-слоистых и асбопластиков (табл. 6).

Наиболее стабильными электроизоляционными свойствами в условиях повышенной влажности и темп-ры обладают стеклопластики, особенно на основе кремнийорганич. полимеров и полимеров с гетероциклами в основной цепи.

Теплофизич. свойства нек-рых А. п. приведены в табл. 7.

А. п., особенно слоистые, обладают анизотропией теплофизич. свойств. Термич. расширение слоистых пластиков перпендикулярно слоям обычно больше, чем вдоль слоев. Теплопроводность А. п. зависит не только от расположения и содержания наполнителя, но и от наличия пор. При воздействии очень высоких темп-р и больших тепловых потоков А. п. подвергаются абляции, значение к-рой определяется типом связующего и наполнителя. Наибольшей абляционной стойкостью обладают А. п. на основе феноло-формальдегидных смол и гетероциклич. полимеров, меньшей — пластики на основе кремнийорганич. полимеров. А. п. на основе др. связующих обладают сравнительно низкой абляционной стойкостью.

Таблица 6. Электроизоляционные свойства армированных пластиков

Показатели	Пластики на основе органич. наполнителей		Стеклопластики	Асбопластики
	гетинакс	текстолит		
Диэлектрич. проницаемость при 50 *гц*	8	8	3,5—5,5	—
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 50 *гц*	0,03—0,4	0,4	0,02—0,3	0,2
Уд. объемное электрич. сопротивление, *Гом·м* (*ом·см*)	1—100 (10^{11}—10^{13})	10 (10^{12})	1—1000 (10^{11}—10^{14})	10 (10^{12})
Электрич. прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	25—35	8	4—30	1,5—12

Таблица 7. Теплофизические свойства армированных пластиков

Материал	Удельная теплоемкость, *кдж/(кг К)* [*ккал/(кг·°С)*]	Коэфф. теплопроводимости, *вт/(м·К)* [*ккал/(м·ч·°С)*]	Температурный коэфф. линейного расширения, $\alpha \cdot 10^6$, °С$^{-1}$
Гетинаксы	1,47—1,51 [0,35—0,36]	0,27—0,35 [0,23—0,30]	20
Текстолиты	1,47—1,51 [0,35—0,36]	0,23—0,35 [0,20—0,30]	33—40
Древесно-слоистые пластики	—	0,15—0,20 [0,13—0,17]	4
Асботекстолиты	—	0,49 [0,42]	15—17
Углетекстолиты	1,72 [0,41]	0,64—0,90 [0,55—0,77]	6,9
Стеклотекстолиты	0,92—1,67 [0,22—0,40]	0,28—0,47 [0,24—0,40]	3—11

Нек-рые из А. п. (текстолит, древесные пластики) обладают хорошими антифрикционными свойствами; асбопластики имеют хорошие фрикционные свойства (коэфф. трения без смазки 0,3—0,4).

Области применения армированных пластиков. Широкий диапазон механич., электроизоляционных, теплофизич. и специальных свойств А. п. и разнообразные технологич. возможности переработки явились причиной применения их в различных отраслях народного хозяйства. Об областях применения А. п. см. *Асбопластики*, *Волокнит*, *Гетинакс*, *Древесно-слоистые пластики*, *Стеклопластики*, *Текстолит*.

Лит.: Огибалов П. М., Суворова Ю. В., Механика армированных пластиков, М., 1965; Рабинович А. Л., Введение в механику армированных полимеров, М., 1970; Козлов П. М., Применение полимерных материалов в конструкциях, работающих под нагрузкой, М., 1966, Андреевская Г. Д., Высокопрочные ориентированные стеклопластики, М., 1966; Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков, М., 1967; Современные композиционные материалы, под ред. Л Браутмана и Р. Крока, пер. с англ., М., 1970; Киселев Б. А., Стеклопластики, М., 1961.

Б. А. Киселев.

АСБОВОЛОКНИТ (asbovoloknit) — прессматериал, состоящий из волокнистого асбеста, пропитанного термореактивной синтетич. смолой (феноло-формальдегидной, кремнийорганич. или др.). Основные свойства нек-рых А. приведены в таблице.

Фенольный А. марки К-6 — композиция на основе водноэмульсионной резольной феноло-формальдегидной смолы и добавок (талька, смазки и др.). Пропитанный материал прокатывают на холодных вальцах в листы толщиной не более 1,5 *мм* и высушивают при 80—95 °С в вакуумсушилках. Материал К-6 мало подвержен старению. Его перерабатывают в изделия

Свойства асбоволокнитов, выпускаемых в СССР

Показатели	Фенольный К-6	Кремнийорганические	
		К-41-5	КМК-218
Плотность, *г/см³*	1,95	1,8—1,9	1,8—2,0
Теплостойкость по Мартенсу, °С	200	>350	>350
Рабочая темп-ра, °С	до 100	300—350	300—350
Температурный коэфф. линейного расширения, $\alpha\ 10^6$,°С$^{-1}$	25—28	—	—
Текучесть по Рашигу, *мм*	110—190	140—180	—
Усадка, %	0,1—0,2	0,6—1,6	—
Прочность при сжатии, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	80 (800)	132—142 (1320—1420)	120—147 (1200—1470)
Ударная вязкость, *кдж/м²* (*кгс·см/см²*)	20	15—20	3,8—6,2
Модуль упругости, *Гн/м²* (*кгс/см²*)	15—25 [(150—250)·10³]	—	—
Твердость по Бринеллю, *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	300 (30)	190 (19)	200 (20)
Дугостойкость, *сек*	—	50—60	>180
Водопоглощение за 24 *ч*, %	0,5	0,25	—
Маслостойкость, %	0,16—0,22	—	—
Бензостойкость, %	0,4—0,7	—	—
Уд. поверхностное электрич. сопротивление,			
Гом	10	10—5000	18—10000
ом	10^{10}	$1\cdot10^{10}$—$5\cdot10^{12}$	$1,8\cdot10^{10}$—$1\cdot10^{13}$
Уд. объемное электрич. сопротивление,			
Гом·м	0,1	8—80	0,5—400
ом·см	10^{10}	$8\cdot10^{11}$—$8\cdot10^{12}$	$5\cdot10^{10}$—$4\cdot10^{13}$
Тангенс угла диэлектрич. потерь при			
50 *гц*	0,88	0,53	0,34
1 *Мгц*	—	0,256	0,075—0,15
Электрич. прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	1,5	3,5	4,4

прессованием при темп-ре 170—200 °С и давлении 45 *Мн/м²* (450 *кгс/см²*). В процессе прессования в А. легко вводится металлич. арматура. А. марки К-6 легко подвергается механич. обработке. Из него изготовляют высокопрочные и теплостойкие детали (высоко- и низковольтные коллекторы, клеммные колодки, электрич. панели и др.).

К фенольным А. относится также фаолит, к-рый получают путем пропитки асбестового волокна фенолоформальдегидной смолой и последующего вальцевания композиции для получения ровных плотных листов, сохраняющих способность формоваться при повышенной темп-ре без применения высокого давления. Сырой фаолит может быть переработан в изделия шприцеванием. Фасонные изделия (тройники, краны, вентили и др.) прессуют на гидравлич. прессах. (Подробнее см. *Фенопласты*.)

Кремнийорганич. А. марки К-41-5 — композиция на основе полифенилсилоксана марки КМК-218 — на основе полиметилсилоксана. Эти А. отличаются высокой механич. прочностью, исключительной теплостойкостью и хорошими диэлектрич. свойствами. Для повышения прочностных и диэлектрич. свойств отпрессованные изделия из кремнийорганич. А. дополнительно подвергают термообработке. А. марки К-41-5 используют как жаростойкий электроизоляционный материал для изготовления оборудования, корпусов и деталей приборов, электроаппаратуры, подвергающихся постоянному нагреву до 200 °С и выше. Материал марки КМК-218 обладает максимальной дуго- и тропикостойкостью, устойчив при продолжительном воздействии высоких темп-р; применяется для изготовления лабиринтных дугогасящих камер, контакторов постоянного тока большой мощности, клеммных колодок и др.

АСБОПЛАСТИКИ (asbestos-reinforced plastics, asbestverstärkte Plaste, plastiques reinforcés par l'amiante) — пластмассы, содержащие в качестве упрочняющего наполнителя асбестовые волокнистые материалы. По виду наполнителя А. делят на: 1) слоистые пластики — асботекстолит (наполнитель — асбестовая ткань), асбогетинакс (бумага), асболит (бумага, картон); 2) асбоволокниты — волокнистый асбест, пропитанный синтетич. смолами.

Состав. В производстве А. применяют параллельно волокнистые асбесты из нитевидных кристаллов [хризотил $3MgO\cdot2SiO_2\cdot2H_2O$ и антофилит $(MgFe)\cdot O\cdot SiO_2$]. Хризотиловое волокно обладает высокой прочностью (~2,9 *Гн/м²*≈290 *кгс/мм²*) при плотности 2,5 *г/см³*. Хризотил содержит ~12,5% конституционной воды, к-рую он теряет при 450—700 °С, что приводит к потере механич. прочности и упругости. Антофилит обладает повышенной кислотостойкостью. Часто применяют смесь хризотилового и антофилитового асбестов. Для улучшения механич. прочности А. к асбестовому волокну добавляют хлопчатобумажные, стеклянные или полиамидные волокна. В производстве фрикционных материалов в состав А. вводят металлическую сетку или стружку, облегчающие отвод тепла при торможении.

В качестве связующих обычно применяют феноло-формальдегидные и меламино-формальдегидные смолы, реже кремнийорганич., фурановые смолы и суспензии политетрафторэтилена. Содержание связующего в А. составляет 45—55%; в асбоволокнитах, имеющих кроме асбестового волокна и др. наполнители (графит, каолин, тальк, белая сажа),— 30—40%.

Свойства. Свойства А. определяются в основном видом наполнителя и связующего (таблица). А.— наиболее термостойкие пластич. материалы, сохраняющие механич. свойства при длительной работе при температурах до 400 °С. А., не содержащие примесей органических наполнителей, хорошо работают в тропич. условиях.

Получение. Изготовление А. состоит в пропитке наполнителя (асбестового волокна, ткани, бумаги) р-рами или эмульсиями смол, высушивании пропитанного наполнителя и последующем прессовании при высоких давлении и темп-ре из пропитанной асбестовой ткани или бумаги листов или плит, а из асбоволокнитов — непосредственно изделий. Т. к. асбестовые бумаги при их смачивании водой и большинством растворителей сильно размокают и теряют свою прочность, их пропитывают на горизонтальных пропиточных машинах, где не возникает существенного усилия натяжения. А. на основе феноло-формальдегидных смол прессуют при 140—200 °С, на основе кремнийорганич. полимеров — при 180—250 °С. В ряде случаев формование изделий можно производить при комнатной темп-ре.

Изделия из слоистых А. получают механич. обработкой листов и плит, прессованием пропитанного наполнителя вакуумным или автоклавным способом.

Изготовление крупногабаритных изделий может производиться рольно-суспензионным методом или путем предварительного формования на специальных установках. По первому методу асбестовые волокна суспендируют в большом количестве воды в роллах, куда вводят другие наполнители и связующее. В нижней части установки расположена сетчатая форма. При отсосе воды основные компоненты распределяются по поверх-

Свойства асбопластиков на основе различных связующих

Показатели	Феноло-формальдегидная смола				Кремнийорганическая смола			Меламино-формальдегидная смола
	асботекстолит	пластик на основе матов, холстов	асбогетинакс	асбоволокнит	пластик на основе матов, холстов	асбогетинакс	асбоволокнит	асбогетинакс
Плотность, *г/см³*	1,4—1,8	1,6—1,8	1,5—1,83	1,7—1,9	1,6—1,75	1,65—1,75	1,8—1,9	1,75—1,85
Прочность, *Мн/м²* (*кгс/см²*):								
при растяжении	40—150 (400—1500)	120—390 (1200—3900)	80—280 (800—2800)	25—100 (250—1000)	175—225 (1750—2250)	100 (1000)	20—125 (200—1250)	245—266 (2450—2660)
при статич. изгибе	70—245 (700—2450)	250—390 (2500—3900)	70—245 (700—2450)	70—120 (700—1200)	175—245 (1750—2450)	140 (1400)	62—120 (620—1200)	110—210 (1100—2100)
Водопоглощение за 24 *ч*, %	0,4—3,0	—	0,3—0,5	0,5—1,0	—	1	0,1—1,0	0,4—5
Теплостойкость по Мартенсу, °С	200—250	250	160—300	200—300	250	250	250—350	100—205
Электрич прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	0,5—2,5	—	4,0—12	1,2—2,5	—	6—7	2—4	2,5—5

ности формы. После образования слоя требуемой толщины заготовка отжимается, высушивается и прессуется, обычно при невысоких давлениях [до 0,5 *Мн/м²* (5 *кгс/см²*)]. По второму способу волокна в закрытой камере насасываются благодаря вакууму на поверхность перфорированной формы, имеющей контуры будущего изделия. При формовании и перед снятием с формы заготовка смачивается связующими для придания необходимой прочности. Высушенная заготовка пропитывается смолой и прессуется.

Крупногабаритные изделия м. б. получены при использовании асбоволокнистых матов или холстов с преимущественно параллельным расположением волокон. Эти маты или холсты получают на асбесточесальных машинах. Пропитанные связующими холсты прессуют в сложные изделия при давлении до 1,5 *Мн/м²* (15 *кгс/см²*).

Трубы из слоистых А. изготовляют методом намотки на цилиндрич. оправку с последующим отверждением связующего. Для изготовления больших трубопроводов, арматуры и др. изделий применяют один из типов асболокнита — фаолит.

Из смеси измельченного асбеста и дивинилацетиленового лака этиноль (см. *Дивинилацетиленовые лаки и эмали*) получают асбовинил.

Применение. А. применяют в различных отраслях техники. Из асбогетинакса и асботекстолита изготовляют большой ассортимент деталей, обладающих повышенной теплостойкостью и механич. прочностью: лопатки ротационных насосов, панели для монтажа электрощитков, работающих при низком электрич. напряжении и др. Асбоволокниты предназначаются для изготовления коллекторов малогабаритных электрич. машин, контакторов, переключателей и др. Вследствие высоких характеристик трения А. используют для тормозных колодок вагонов метро и самолетов, тормозных дисков, гидравлич. передач и др.

Повышенная стойкость к действию к-т и р-ров солей обеспечивает применение фаолита в химич. машино- и аппаратостроении. А., отличающиеся высокой прочностью, а также жесткостью, применяют для изготовления крупногабаритных конструкционных деталей: элементов крыла и рулей самолетов и планеров, подвесных баков и др. Особенно широкое применение А. нашли в связи с развитием ракетной техники. Благодаря высокой теплостойкости, высокому значению эффективной энтальпии, стойкости к тепловому удару А. широко используют для тепловой защиты головных частей ракет, теплозащиты корпуса и днища двигателя ракет, раструбов пороховых и жидкостных ракетных двигателей, теплоизоляционных экранов (см. *Абляция*).

См. также *Асбоволокнит*, *Асботекстолит*.

Лит Барг Э. И., Технология синтетических пластических масс, Л., 1954, Барановский В. В., Шугал Я. Л., Слоистые пластики электротехнического назначения, М.— Л., 1963; Армированные пластмассы в ракетной технике. Экспресс-информация, 1958, РТ. 137—138, в. 46, № 136—139; Карроль-Порчинский Ц., Материалы будущего. Термостойкие и жаропрочные волокна и волокнистые материалы, пер. с англ., М., 1966.

Б. А. Киселев.

АСБОТЕКСТОЛИТ (Asbotextolit) — слоистый пластик на основе асбестовой ткани. Чаще всего в производстве А. применяют ткань на основе хризотилового асбестового волокна марок КВ-6, КВ-30 и АТ-1 с добавкой хлопковых волокон не более 10—15%. С увеличением содержания последних прочность А. повышается, но снижается его теплостойкость. Иногда применяют ткани из комбинации асбестовых и синтетических волокон.

Связующими в А. служат преимущественно феноло-(крезоло)-формальдегидные смолы резольного типа, реже — меламино-формальдегидные, фурфурольные, кремнийорганич. смолы и суспензии политетрафторэтилена. Содержание смолы в А. составляет 40—50%. Для нек-рых специальных марок А. в состав связующего вводят термостойкие порошкообразные наполнители (напр., кремнезем). Нек-рые свойства А. на основе феноло-формальдегидных смол приведены ниже (см. также таблицу):

Коэфф. теплопроводности, *вт/(м·К)* [*ккал/(м·ч·°С)*]	0,49 (0,42)
Температурный коэфф. линейного расширения, $10^6 \cdot \alpha$, °С$^{-1}$	1,5—1,7
Модуль упругости при растяжении вдоль основы, *Гн/м²* (*кгс/см²*)	12—24 (120000—240000)
Твердость по Бринеллю, *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	300—450 (30—45)
Коэфф трения при давлении 1 *Мн/м²* (10 *кгс/см²*) и скорости 0,4 *м/сек*	
без смазки	0,31—0,38
при смазке маслом	0,05—0,07
Износ за 1 *км* пути при давлении 1 *Мн/м²* (10 *кгс/см²*) и скорости 0,4 *м/сек*, *мг*	
без смазки	2,5
при смазке	1,2
Масло- и бензопоглощение, %	до 1

Производство плит и листов из А. состоит из следующих операций: пропитка и сушка ткани на вертикальных (или горизонтальных) пропиточных машинах, резка ткани и сборка пакетов из определенного числа слоев ткани, прессование на многоэтажных гидравлич. прессах. Параметры прессования определяются в основном типом смолы. А. на основе феноло-формальдегидных смол прессуют при 9—11 *Мн/м²* (90—110 *кгс/см²*) и 150—160 °С. Длительность прессования зависит от толщины пакета.

Крупногабаритные изделия и элементы нек-рых конструкций изготовляют методом намотки, вакуумформованием или формованием в автоклаве. А. можно подвергать всем основным видам механической об-

Свойства асботекстолитов на основе различных связующих

Показатели	Феноло-формальдегидная смола	Меламино-формальдегидная смола	Кремний-органическая смола
Плотность, *г/см³*	1,4—1,8	1,75—1,85	1,7—1,8
Прочность, *Мн/м²* (*кгс/см²*) при растяжении:			
вдоль основы	40—150 (400—1500)	45,5—84 (455—840)	40—80 (400—800)
поперек основы	40—85 (400—850)	—	—
при сжатии:			
вдоль основы	140—150 (1400—1500)	189—350 (1890—3500)	230 (2300)
поперек основы	126—315 (1260—3150)	—	—
при статич изгибе:			
вдоль основы	70—245 (700—2450)	115—168 (1150—1680)	84 (840)
поперек основы	70—100 (700—1000)	—	—
Водопоглощение за 24 *ч*, %	0,4—3,0	0,4—5,0	0,2—2,0
Теплостойкость по Мартенсу, °С	200—250	100—200	300

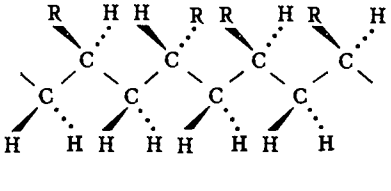
работки. Его используют в качестве панелей и электрощитков для монтажа низковольтной аппаратуры, клиньев и распорок роторов турбогенераторов, тормозных колодок, дисков и др. Крупногабаритные асботекстолитовые детали находят широкое применение в ракетной и авиационной технике для внутренней и внешней теплозащиты головных частей баллистич. ракет, корпусов и днищ ракетных двигателей, теплоизоляции различных элементов конструкции (при очень высоких темп-рах и больших скоростях тепловых потоков А. подвергается *абляции*, обеспечивая тепловую защиту находящихся под ним элементов конструкции). Изделия из А. могут работать длительно при темп-рах до 200 °С, ограниченно до 250—500 °С и кратковременно до 1800—4500 °С.

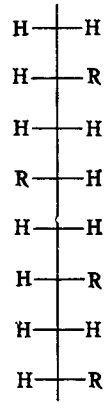
Лит.: Барг Э. И., Технология синтетических пластических масс, Л., 1954; Каррол-Порчинский Ц., Материалы будущего. Термостойкие и жаропрочные волокна и волокнистые материалы, пер. с англ., 1966, Киселев Б. А., Усп. химии, 29, в. 6, 796 (1960). *Б. А. Киселев.*

АСИММЕТРИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ — см. *Стереоспецифическая полимеризация.*

АТАКТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ (atactic polymers, ataktische Polymere; polymères atactiques) — полимеры, у к-рых конфигурации всех центров стереоизомерии основной цепи чередуются произвольно. Это означает, что пространственное расположение заместителей при атомах главной цепи не подчинено какой-либо закономерности (рис.).

Реальные А. п. могут содержать небольшое число коротких стереорегулярных участков цепи, что, однако, не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на микроскопич. свойства полимера. Для обозначения А. п. предложена приставка *at*, напр. *at*-[— $CH_2CH(CH_3)$—]$_n$ — атактич. полипропилен.





Атактический виниловый полимер: *а* — конформация плоского зигзага, *б* — проекция Фишера.

б

Лит. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б., Конформации макромолекул, М., 1964, с. 72, Huggins M. L. [u a.], Makrom. Chem., 88, 1 (1965), Pure Appl. Chem., 12, № 1—4, 645 (1966). *С. С. Скороходов.*

АТМОСФЕРОСТОЙКОСТЬ полимерных материалов (weather resistance, Wetterbeständigkeit, résistance aux intempéries) — способность полимерных материалов выдерживать действие различных атмосферных факторов (солнечная радиация, тепло, кислород воздуха, влага, промышленные газы и др.) в течение продолжительного времени без значительного изменения внешнего вида, а также эксплуатационных свойств (физико-механич., диэлектрич. и др.). В большинстве случаев эти изменения носят необратимый характер, приводя к *старению* полимеров. Количественный критерий А.— соотношение значений нек-рой выбранной характеристики материала (прочность, относительное удлинение, жесткость, диэлектрич. свойства, время до появления трещин или до разрыва) до и после экспозиции. Оценка ряда свойств проводится по эталонам (напр., по изменению цвета) или по условным шкалам (напр., по степени растрескивания и др.).

Приводимые в литературе результаты испытаний получены, как правило, разными методами на различных приборах и поэтому не всегда сопоставимы. Особенно сложна система оценки А. полимерных покрытий. Ее проводят по внешнему виду (пятибалльная система) и защитным свойствам (пятибалльная, десятибалльная и восьмибалльная системы). Различают след. виды разрушений: а) потеря блеска; б) изменение цвета; в) меление; г) растрескивание; д) отслаивание; е) пузыри и сыпь; ж) коррозия металла. Все виды разрушений определяются визуально (в последнем случае и т. наз. «весовым» методом), а степень разрушения выражается отношением площади разрушенной поверхности к общей площади образца (в %).

Ввиду существенного влияния механич. напряжений на процессы старения А. напряженных и ненапряженных полимерных материалов различна. Это особенно характерно для резин, к-рые в растянутом состоянии под действием атмосферного озона покрываются трещинами, ориентированными перпендикулярно направлению действующей силы (см. *Озонное старение*).

А. полимерных материалов, используемых в виде волокон и пленок, определяется в основном их устойчивостью к фотохимич. воздействию солнечной радиации, к-рая ускоряет окислительные процессы. А. массивных ненапряженных и непрозрачных для света полимерных материалов определяется их сопротивляемостью тепловому старению, а А. напряженных резин — в основном их стойкостью к действию атмосферного озона.

У поверхности Земли на А. полимерных материалов наиболее активно влияет ультрафиолетовая часть солнечного спектра с длиной волны 0,29—0,35 *мкм* (2900—3500 Å), энергии к-рой достаточно для разрушения макромолекулы по связи С — С. При большей длине волны разрушение может произойти только при одновременном действии химич. агентов (напр., кислорода), что практически и происходит. Относительная интенсивность отдельных областей солнечного спектра изменяется в довольно широких пределах в зависимости от высоты стояния солнца и условий поглощения света в атмосфере. Распределение энергии солнечного излучения в течение года также не остается постоянным (рис. 1).

Влияние различных факторов на атмосферостойкость. При повышении темп-ры окружающей среды ускоряются как окислительные процессы, так и улетучивание пластификаторов, противостарителей и др., что приводит к изменению исходных свойств, в частности к росту

жесткости и хрупкости полимерных материалов. Сильное охлаждение полимерных материалов, находящихся в соприкосновении с др. материалами (напр., полимерные покрытия на металлах, резино-металлич. изделия), вызывает их растрескивание или отслаивание из-за разности температурных коэфф. линейного расширения металла и полимера. Наличие в воздухе влаги отрицательно сказывается на А. гидролизующихся полимеров, напр. целлюлозы, полиамидов; в то же время влага несколько улучшает сопротивляемость озонному растрескиванию резин, сорбирующих воду (натуральный и хлоропреновый каучуки). В реальных атмосферных условиях рассмотренные факторы действуют, как правило, одновременно или в различном сочетании.

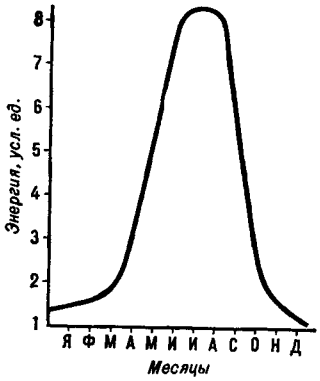


Рис. 1. Распределение солнечной энергии в течение года на одной из климатич. станций средиземноморского побережья Франции.

Из-за непостоянства атмосферных условий для получения достаточно надежных результатов испытания на А. должны продолжаться не менее 4—5 лет. А. определяется, с одной стороны, климатом данной местности и условиями экспозиции (время года, дня, наличие прямой и рассеянной солнечной радиации, концентрация озона), а с другой — составом полимерного материала. В связи с этим при оценке А. обычно указывают, в какой климатич. зоне проводились испытания (влажные или сухие субтропики и тропики, средняя полоса, районы Крайнего Севера). Наряду с природой самого полимера на А. существенно влияют различные примеси и ингредиенты. Нек-рые из таких веществ (напр., катализаторы полимеризации, отбеливающие вещества, соли железа, двуокись титана, применяемая для матирования волокон) могут существенно ухудшать А., сенсибилизируя фотоокислительные процессы. Для увеличения А. используют *стабилизаторы* (напр., производные бензофенона, бензтриазола, углеродные сажи и др.) или отражатели света (напр., алюминиевый порошок).

Методы определения атмосферостойкости. Атмосферостойкость полимерных материалов определяют: 1) в естественных атмосферных условиях; 2) ускоренными лабораторными методами.

При испытаниях в естественных атмосферных условиях образцы закрепляют на стендах, располагаемых на открытой площадке и обращенных на юг под углом к горизонту 45° (для резин этот угол равен географич. широте места). Периодически отмечают изменения внешнего вида, цвета, образование трещин и др. дефекты поверхности образцов, а также определяют физико-механич. и др. свойства материала. Помимо испытаний на открытых площадках, проводят экспозицию и в открытом помещении (под навесом), исключающем воздействие прямого солнечного света и атмосферных осадков. При испытании резины наряду с ненапряженными экспонируют и растянутые образцы; лакокрасочные покрытия наносят на различные подложки.

Лабораторные методы испытаний, к-рые в лучшем случае дают лишь качественную сравнительную оценку А., можно разделить на следующие группы:

а) Методы, воспроизводящие действие только одного из факторов, определяющих А. (напр., облучение ртутной лампой или другим источником света, имитирующим солнечный; действие озонированного воздуха на напряженные резины).

б) Методы, воспроизводящие одновременное действие нескольких атмосферных факторов (солнечное излучение, тепло, увлажнение) при их непрерывном или периодич. воздействии. При этом используют установки, к-рые состоят из искусственных источников излучения, устройств для поддержания постоянной относительной влажности воздуха и темп-ры, фильтров для задержания коротковолновых ультрафиолетовых лучей, а также программного устройства для периодич. дождевания и подогрева, смены «дня» и «ночи». Конструкции аппаратов искусственной погоды м. б. самыми различными. В отечественной практике используются приборы ИП-1-2, ИП-1-3, везерометры АВК-2, федометры, ксенотесты.

Приборы ИП-1-2 и ИП-1-3 конструктивно одинаковы; разница лишь в том, что в ИП-1-3 для облучения имеются 2 электродуговые и 2 ртутно-кварцевые лампы, а в ИП-1-2 — только 2 электродуговые. Габариты рабочей камеры прибора 880×880×950 *мм*, масса 505 *кг*, максимальная сила тока при установившемся режиме 40 *а*.

Везерометр АВК-2 представляет собой камеру для создания искусственного климата с ультрафиолетовым (ртутно-кварцевые лампы ПРК-2 или лампы СВДШ-1000) и инфракрасным (лампы ЗС-3) облучением. В приборе предусмотрены устройства для нагревания воздуха, создания «ветра» и разбрызгивания воды. Везерометр автоматически работает по заданной программе, регистрирует продолжительность испытания и темп-рный режим.

Из выпускаемой за рубежом аппаратуры для определения свето- и погодостойкости в искусственных условиях наибольший интерес представляют ксенотест-450, ксенотест-150 и универсальный экваторомер.

В ксенотесте-450 (ФРГ) в качестве источника световой радиации применяется ксеноновая лампа (излучатель) мощностью 4,5 *квт* (в ксенотесте-150 — 1,5 *квт*). Аппарат снабжен системой стеклянных фильтров, что обеспечивает облучение образцов световым потоком, близким по спектральному составу солнечному излучению. Испытуемые образцы размещают на вращающемся барабане в специальных кассетах. Площадь облучаемой поверхности 180×60 *мм*. Испытания можно проводить при след. режимах: а) автоматически контролируемая постоянная относительная влажность и темп-ра; б) переменная влажность; в) одновременное действие световой радиации и влажности при установленной темп-ре; г) дождевание образцов в соответствии с выбранной программой испытаний.

Универсальный экваторомер (Япония) со сменными источниками излучения, в качестве к-рых применяют ксеноновую трубчатую, мощностью 1,5 *квт*, лампу или угольную электродуговую лампу закрытого типа. В первом случае аппарат используют для определения цветостойкости окрашенных полимерных материалов, во втором — для определения светостойкости. Аппарат позволяет проводить испытания при постоянно выбранной темп-ре, относительной влажности и периодич. дождевании. Образцы помещают на барабан, вращающийся с частотой 1 *об/мин*.

Для испытаний деформированных резин используются светоозонные установки, к-рые ввиду особенностей принципа испытаний, проводимых при различных концентрациях озона, позволяют в ряде случаев оценить А.

Для лакокрасочных покрытий, эксплуатируемых во влажном тропич. и субтропич. климате, обычно используются циклич. испытания, к-рые имитируют атмосферные условия промышленных или непромышленных районов с влажным тропич. климатом.

Для условий непромышленных районов проводятся циклич. испытания в таком порядке: 7 *ч* в камере

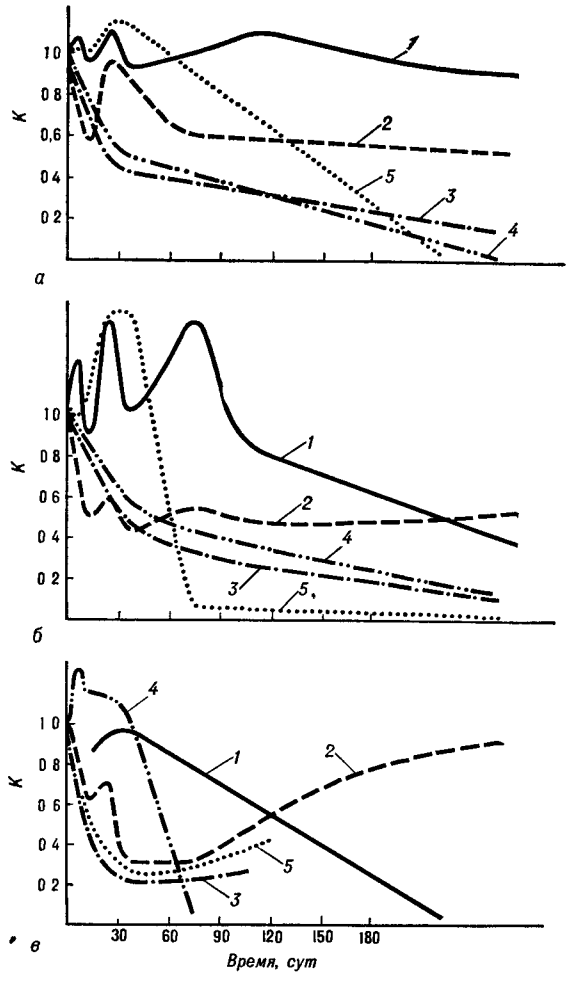


Рис. 2. Изменение прочности при растяжении нек-рых термопластов при экспонировании образцов на открытых стендах (*K* — отношение выбранного показателя в данный момент к показателю, определенному до экспонирования): *а* — средняя полоса (Подмосковье); *б* — влажные субтропики; *в* — сухие субтропики; *1* — полиамид АК-7; *2* — поликарбонат; *3* — полиформальдегид-1; *4* — полиамид П-68; *5* — полиформальдегид-2.

влажности при 50±5 °С и относительной влажности воздуха 95—100%; 11 *ч* в камере влажности при 18—23 °С и относительной влажности воздуха 95—100 °С; 2 *ч* в камере солевого тумана (3%-ный р-р NaCl) при 37—40 °С; 3 *ч* в камере солнечной радиации с электродуговыми и ртутно-кварцевыми лампами; 1 *ч* — на воздухе. Один цикл соответствует 24 *ч* испытаний.

Испытания в атмосферных условиях промышленных районов с влажным тропич. климатом проводят аналогично приведенной выше методике с тем исключением, что вместо камеры солевого тумана образцы выдерживают 2 *ч* в атмосфере сернистого газа (концентрация SO_2 0,15%) при 50 °С и относительной влажности воздуха 95—100%.

Атмосферостойкость пластмасс. Результаты испытаний нек-рых пластмасс приведены на рис. 2—4. Испытания в течение трех лет в различных климатич. условиях полиметилметакрилата, ацетатов целлюлозы, аллильных, меламино- и феноло-формальдегидных смол и др. показали, что свойства большинства полимеров мало меняются за этот период. Изменения механич. свойств нек-рых

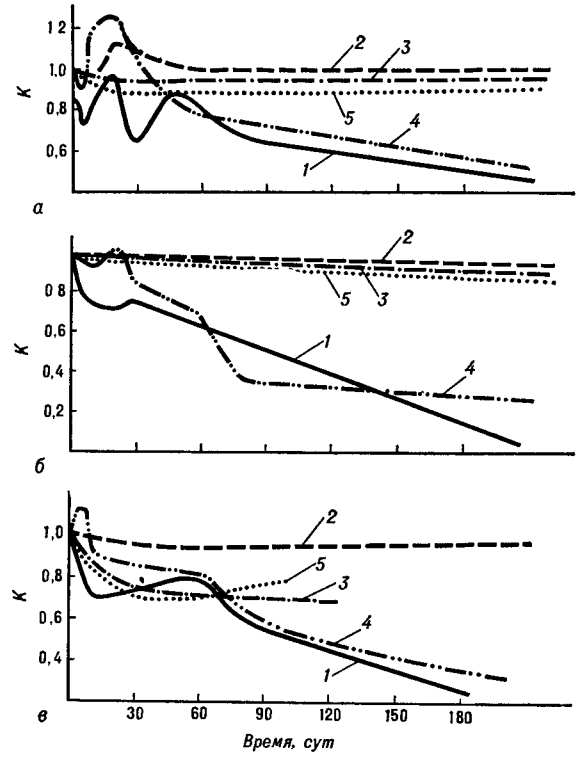


Рис. 3. Изменение относительного удлинения нек-рых термопластов при экспонировании образцов на открытых стендах (*K* — отношение выбранного показателя в данный момент к показателю, определенному до экспонирования). *а* — средняя полоса (Подмосковье), *б* — влажные субтропики; *в* — сухие субтропики; *1* — полиамид АК-7; *2* — поликарбонат, *3* — полиформальдегид-1, *4* — полиамид П-68, *5* — полиформальдегид-2.

полиамидов приведены в табл. 1. Для выявления разницы действия на пластмассы различных климатич. условий, видимо, нужна длительная экспозиция (5—10 лет).

Атмосферостойкость резин. А. недеформированных резин определяется гл. обр. типом каучука и наполнителя. Относительно хорошо сохраняют механич. свойст-

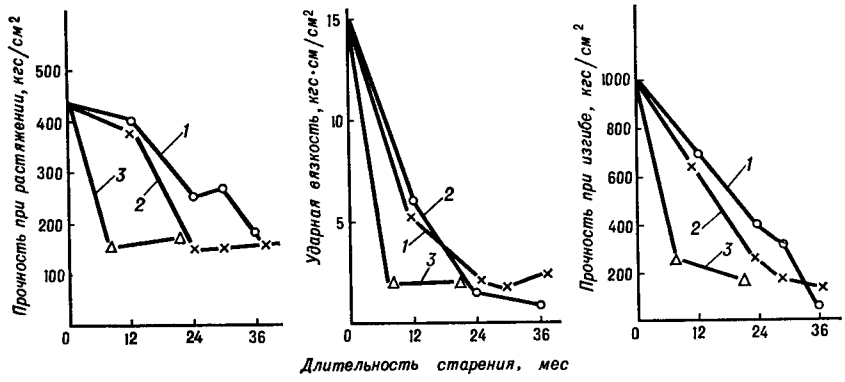


Рис. 4. Изменение прочностных показателей суспензионного полистирола: *1*, *2* — средняя полоса; *3* — влажные субтропики (1 *кгс/см²*≈0,1 *Мн/м²*, *1 кгс см/см²*= =1 *кдж/м²*).

Таблица 1. Изменение физико-механических свойств полиамида П-68 и материала П-68-Г10 (полиамид П-68, наполненный 10% графита) через 12 *мес* после атмосферного старения в различных климатич. зонах

Показатели	Исходные значения (до испытаний)		Средние широты		Влажные субтропики		Сухие субтропики	
	П-68	П-68-Г10	П-68	П-68-Г10	П-68	П-68-Г10	П-68	П-68-Г10
Прочность при растяжении, *Мн/м²*	57,3	71,8	21,1	61,3	23,5	54,6	26,2	64,6
кгс/см²	585	733	215	625	240	558	267	659
Прочность при изгибе, *Мн/м²*	77,4	86,9	56,9	89,5	46,4	77,1	41,3	86,8
кгс/см²	790	887	581	913	473	787	421	886
Ударная вязкость, *кгс см/см²*, или *кдж/м²*	97	109	4,0	117	40,7	109,6	2,86	113
Относительное удлинение, %	212	18	16	21	5	32	4	14

ва резины на основе натурального и этилен-пропиленового каучуков, бутилкаучука; хуже — резины из хлоропренового, натрий-бутадиенового, бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных и изопреновых каучуков. А. резин, наполненных сажей, значит. выше, чем резин, содержащих светлые наполнители (рис. 5).

На А. недеформированных резин, наполненных сажей (особенно на основе натурального каучука), существенно влияют противостарители (рис. 6). Значительно меньше противостарители повышают А. светлых резин. Поэтому такие резины, эксплуатируемые в атмосферных условиях, рекомендуется изготавливать из атмосферо-

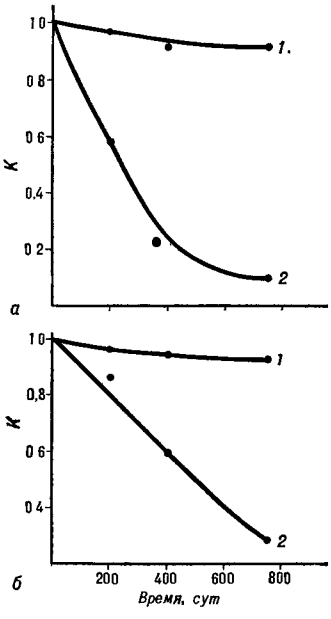


Рис. 5. Изменение механич. свойств резин при старении на открытом воздухе в Батуми (*К* — отношение выбранного показателя в данный момент к показателю, определенному до экспонирования). *а* — прочность при растяжении; *б* — относительное удлинение; *1* — резина, наполненная сажей; *2* — резина, наполненная мелом.

стойких каучуков (бутилкаучука, кремнийорганич. каучуков, сульфохлорированного полиэтилена и др.).

Атмосферное старение деформированных резин — опасный и интенсивно протекающий процесс, т. к. под действием следов атмосферного озона на поверхности деформированного материала образуются трещины, при постепенном разрастании к-рых материал разрушается. А. деформированных резин, определяемая их сопротивляемостью озонному растрескиванию, в значительной степени обусловливается наличием в макромолекуле двойных связей. Наиболее стойки к атмосферному растрескиванию резины из кремнийорганического, фторсодержащего каучуков и сульфохлорированного полиэтилена. Практически нестойки резины из натурального, натрий-бутадиенового, бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных каучуков, стереорегулярных изопренового и бутадиенового каучуков. Промежуточное положение занимают резины из бутилкаучука, этилен-пропиленового каучука и полихлоропрена.

Таблица 2. Время до появления трещин (в *сут*) у нек-рых резин на открытом воздухе (Батуми) при различной степени деформации ε

Тип каучука	Без защитной группы		С защитной группой *	
	ε=10%	ε=50%	ε=10%	ε=50%
Хлоропреновый	—	126	—	1000
Хлоропреновый + бутадиен-нитрильный	44	23	160	720
Натуральный	36	11	436	348
Изопреновый	24	—	800	—
Бутадиен-метилстирольный	35	10	1200	620
Бутадиен-метилстирольный масляный	44	16	1000	1000

* Защитная группа — смесь N-фенил-N′-изопропил-*п*-фенилендиамина, *п*-оксинеозона и озокерита.

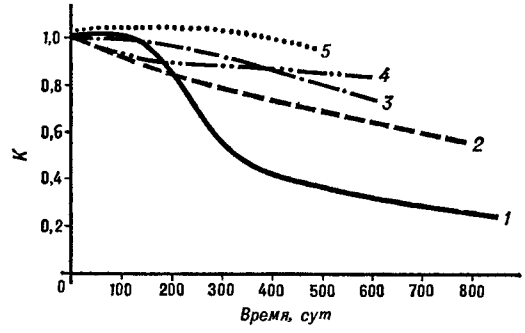


Рис. 6. Изменение прочности при растяжении стабилизированных ненапряженных резин из натурального каучука в условиях старения на открытом воздухе в Батуми (*К* — отношение выбранного показателя в данный момент к показателю, определенному до экспонирования), *1* — стабилизатор неозон Д; *2* — неозон Д+N-изопропил-N′-фенил-*п*-фенилендиамин; *3* — *п*-оксинеозон + неозон Д; *4* — *п*-оксинеозон + +N-изопропил-N′-фенил-*п*-фенилендиамин; *5* — ацетоканил+ +N-изопропил-N′-фенил-*п*-фенилендиамин.

Стойкость резин к атмосферному растрескиванию повышается при применении антиозонантов и восков (табл. 2). Подробно о способах повышения А. резин см. *Антиозонанты*, о механизме озонного растрескивания — *Озонное старение*.

А. резин сильно зависит от значений растягивающих усилий и, следовательно, от напряжений, возникающих в деформированной резине. Напряжение м. б. уменьшено снижением степени деформации или уменьшением модуля резины, в частности за счет изменения типа и количества наполнителя (рис. 7).

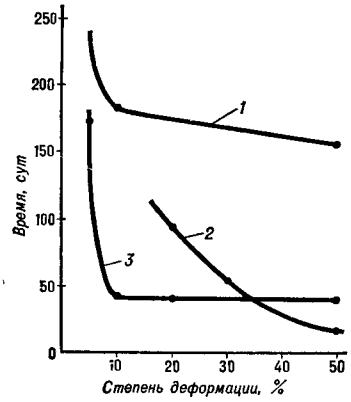


Рис. 7. Влияние степени деформации разных резин на основе натурального каучука на время до появления трещин при старении на открытом воздухе в различных климатич. условиях: *1*, *2* — соответственно Батуми и Ташкент (резины, наполненные сажей); *3* — Батуми (светлая резина).

А. резин, как правило, резко снижается под влиянием прямой солнечной радиации (табл. 3).

Таблица 3. Время до появления трещин (в *сут*) у нек-рых резин при различной степени деформации ε в тени (*Н*) и на открытом воздухе (*А*) в Батуми

Тип каучука	ε = 50%			ε=10%		
	Н	*А*	$K=\frac{H}{A}$	*Н*	*А*	$K=\frac{H}{A}$
Изопреновый	415	51	8,2	1000	407	2,5
Бутадиен-стирольный маслонаполненный	1000	72	14	1000	118	8,5
Бутадиен-метилстирольный	1551	189	2,9	625	534	1,2
Хлоропреновый	1400	436	3,2	—	—	—

Таблица 4. Уменьшение прочности и относительного удлинения волокон (в % от исходного значения) после искусственной инсоляции в везерометре АВК-2 в течение 5 *ч*

Вид волокна	Линейная плотность, *текс*	Облучение лампами ПРК-2		Облучение лампами ПРК-2 и инфракрасными лампами, дождевание	
		прочность при растяжении	относит. удлинение	прочность при растяжении	относит. удлинение
Фторлон	200	10—17	10—27	16,5—21	17—22
Полиакрилонитрильное (нитрон)	11	20—23	25—26	19,4	7,5
Полиэфирное (лавсан)	29	29—29,5	47—51,9	47,0	47,0
Полиамидное (капрон) нестабилизированное	29	40,8—50,0	33—38	48,7—63,9	37,2—52,4
Поливинилхлоридное (хлорин)	50	47,9	62,8	65,9	67,5
Поливинилспиртовое (винол)	29	41,0	36,0	59,1	47,4
Вискозное	17	65—79,5	76,0—86,4	52,0	52,0
Полипропиленовое	11	77,0	81,6	71,3	75,2
Ацетатное	11	100	100	100	100
Триацетатное	11	100	100	100	100

Таблица 5. Изменение нек-рых свойств волокон (в % от исходных значений) после старения в естественных условиях (среднеевропейская полоса, Штутгарт).

Вид волокна	Через 3 *мес*				Через 12 *мес*				
	прочность при растяжении	относительное удлинение	сопротивление истиранию	степень полимеризации	прочность при растяжении	относительное удлинение	сопротивление истиранию	прочность при изгибе	степень полимеризации
Полиамидное * (найлон со стабилизатором **), жгут	64—82	59—83	79	81—93	37—46	45—58	58	3	76—88
Полиэфирное, жгут	77	51	—	98	50	37	—	40,0	91
Полиакрилонитрильное (дралон), жгут	100	95	—	99	100	91	—	33,0	96
Поливинилхлоридное (ровиль), жгут	99	94	—	99	95	85	—	37,0	97
Вискозное, корд	40	93	94	65	13	33	15	0,02	45
Ацетатное, нить	44	21	46	45	0	0	0	0	0
Медноаммиачное, нить	63	58	46	77	0	0	0	0	0
Хлопковое, пряжа	72	66	74	51	33	41	16	0,05	27
Льняное, пряжа	92	100	95	82	28	48	68	0,2	63
Рами, пряжа	55	55	84	35	16	25	26	0	16

* Волокно капрон в естественных атмосферных условиях теряет свою прочность через 1000 *ч* ** В качестве фотостабилизаторов применяют, напр., вещества на основе бензофенона и его производных, бензотриазолов и салициловой к-ты, а также соли хрома, марганца и органич. соединения фосфора.

Атмосферостойкость волокон. Данные по А. различных волокон, полученные при испытаниях в естественных условиях и при искусственной инсоляции на везерометре АВК-2, приведены в табл. 4 и 5. На основании обобщенных данных испытаний в этих условиях нестабилизированные волокна можно расположить в след. ряд по убывающей атмосферостойкости: фторсодержащие, полиакрилонитрильные, поливинилхлоридные, полиэфирные, полиамидные, вискозные, медноаммиачные, ацетатные, триацетатные, поливинилспиртовые, полиолефиновые.

Атмосферостойкость лакокрасочных покрытий. Ниже приведена сравнительная А. различных покрытий (максимальное количество циклов, к-рое выдерживает покрытие без разрушения при циклич. испытаниях):

Алкидные	10
Меламино-алкидные	10
Алкидно-акриловые	10
Нитроцеллюлозные	10
Кремнийорганические	15
Битумно-масляные	15
Перхлорвиниловые	20

Приведенные данные коррелируются с результатами испытаний в естественных условиях.

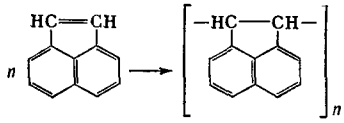
Лит. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С., Прочность и разрушение высокоэластических материалов, М—Л., 1964; Schidrowitz P., India Rubb., 126, № 22, 12 (1954); Ангерт Л. Г., в сб. Достижения науки и технологии в области резины, М., 1969, с. 111, Biggs B. S., Rubb. Chem. Techn, 31, № 5, 1035 (1958), (Rubber Review for 1958); Lünenschloss J., Steghert H., Textil-Praxis, H. 9, 931 (1960), H. 10, 1011 (1960), H. 12, 1283 (1960); H. 1, 51 (1961); Toepffer H., Melliand Textilber., 39, H. 11, 1246 (1958), Кукин Г. Н., Соловьев А. Н., Текстильное материаловедение, ч. 3, М., 1967, с. 278, Попов А.Г., Токарева Л. Г., Михайлов Н В., Хим. волокна, № 6,26 (1966), Демина Н. В., Смышникова И. П., Козлов В. А., там же. № 6, 57 (1967), Карякина М. И., Якубович С. В., Маслов В. В., Исследование лакокрасочных покрытий в условиях повышенной влажности и температуры, М., 1961.

Л.Г. Ангерт, Н.В. Демина, М.И. Карякина, Н. А. Новиков, Н. Н. Павлов

АЦЕНАФТИЛЕНА ПОЛИМЕРЫ (polyacenaphtylene, Polyazenaphtylen, polyacénaphtylène).

Аценафтилен (А.) — желтые кристаллы; т. пл. 92—93 °С; т. кип. 91—92 °С/2 *мм рт. ст.* (1 *мм рт. ст.* = =133, 322 *н/м*²). Растворимость А. уменьшается в следующем ряду растворителей: хлорированные углеводороды, ароматич. углеводороды, кетоны, эфиры, алифатич. углеводороды, спирты. А. нерастворим в воде; растворимость в метаноле 17% при 20 °С и 47% при

50 °С. Теплота полимеризации 73,7 *кдж/моль* (17,6 *ккал/моль*). А. под действием света превращается в смесь более сложных конденсированных продуктов. А. сульфируется, ацилируется, нитруется, алкилируется, все эти реакции сопровождаются полимеризацией. А. полимеризуется и сополимеризуется по радикальному, катионному и анионному механизмам всеми обычными способами:



А. сополимеризуется со стиролом, дивинилбензолом, винилнафталином, винилантраценом, хлористым винилом, N-винилкарбазолом, виниловыми эфирами карбоновых к-т, мономерами акрилового ряда, олефинами, диенами, малеиновым ангидридом, ненасыщенными карбоновыми к-тами и др.

В лаборатории и промышленности А. обычно получают каталитическим дегидрированием смеси паров аценафтена с воздухом или с инертными разбавителями над Al_2O_3(90%)+Mn_2O_3 (10%) или другими катализаторами дегидрирования. Основная примесь А.— аценафтен, который отделяют несколькими перекристаллизациями из метанола. Степень чистоты А. достигает 99,5—99,9%.

Полиаценафтилен (П.) — бесцветный аморфный продукт; т. размягч. 300 °С; мол. масса 10^4—10^6. Зависимость характеристич. вязкости П. (в тетрагидрофуране) от мол. массы M при 20 °С выражается ур-нием: $[\eta]=9{,}66\cdot10^{-4}\,M^{0{,}87}$.

П. имеет предпочтительно *транс*-дисиндиотактическую структуру с конформацией цепи типа плоский зигзаг и *транс*-диизотактическую структуру со спиральной конформацией цепи.

П. хорошо растворим в ароматич. и хлорированных углеводородах, плохо — в кетонах и эфирах, нерастворим в спиртах и алифатич. углеводородах. П. вступает в реакции электрофильного замещения (нитрование, хлорметилирование и т. д.). П., содержащий в ароматич. ядрах заместители, может подвергаться полимерааналогичным превращениям; он устойчив к действию щелочей и к-т; основной продукт его термич. деструкции (выше 300 °С) — мономер.

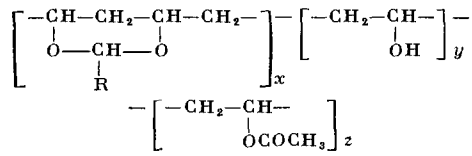
Из-за высокой хрупкости и низкой прочности применение гомополимера А. ограничено. Сополимеры А., преимущественно со стиролом, используют как теплостойкие материалы. Так, у сополимера А. (20%) со стиролом (80%) теплостойкость на 30 °С выше, чем у полистирола. По физико-механич. и диэлектрич. свойствам этот сополимер не отличается от полистирола. Сополимеры А. с дивинилбензолом используют для получения ионообменников. П. и сополимеры А. с винилароматич. соединениями, а также нитропроизводные этих полимеров обладают фотопроводимостью, в связи с чем их применяют для изготовления электрофотографических материалов.

П. впервые получен Дзевонским и Лейко в 1914.

Лит. Дашевский М. М., Аценафтен, М., 1966, с. 35, Колесников Г. С., Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений, М., 1960, с. 188, Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С., Ионообменные высокомолекулярные соединения, М., 1969, с. 17, 139, Dziewonski K., Leyko Z., Ber., 2, 1679 (1914).

Б. А. Розенберг.

АЦЕТАЛИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, поливинилацетали [poly(vinyl acetals), Polyvinylazetale, polyvinylacétals] — твердые аморфные бесцветные полимеры. А. п. с. получают обычно гидролизом поливинилацетата с последующим присоединением альдегида к образовавшемуся *поливиниловому спирту*. Поэтому, кроме ацетальных групп, полимер (I) содержит ацетильные и гидроксильные группы:



I

Физические свойства А. п. с. зависят от степени полимеризации исходного поливинилацетата, соотношения гидроксильных, ацетильных и ацетальных групп в полимере, химич. строения ацеталирующего соединения. Чем выше степень полимеризации (до некрого предела), тем выше темп-ра размягчения, прочность при растяжении, относительное удлинение и морозостойкость полимера. С увеличением степени ацеталирования прочность при растяжении, темп-ра размягчения, а также твердость уменьшаются, но возрастают водостойкость, эластичность и улучшаются диэлектрич. свойства.

А. п. с. с высокой степенью ацеталирования растворимы в ароматич. углеводородах и др. слабополярных растворителях. С уменьшением степени ацеталирования появляется растворимость в смесях спиртов с ароматич. углеводородами, а при дальнейшем снижении степени ацеталирования — в спиртах. Плохо растворим лишь *поливинилформаль*. Действием р-рами минеральных к-т или щелочей при 25—75 °С в А. п. с. можно повысить содержание ОН-групп. Нек-рые полимеры при определенном содержании ацетильных и гидроксильных групп растворимы в воде.

С увеличением мол. массы алифатич. альдегида, образовавшего ацеталь, возрастают водостойкость, морозостойкость, эластичность и растворимость полимеров в органич. растворителях, но снижаются темп-ра размягчения, плотность, твердость и прочность. При увеличении длины цепи ацетальной группы на один атом углерода теплостойкость А. п. с. (за исключением поливинилформаля) снижается в среднем на 12 °С. Разветвленные алифатич. и циклич. альдегиды с тем же числом атомов углерода, что и у линейных алифатич. альдегидов, образуют А. п. с. с более высокой темп-рой стеклования и теплостойкостью. Ароматич. альдегиды усиливают гидрофобные свойства полимеров. Все А. п. с. на основе низших альдегидов отличаются высокой адгезией к различным материалам, в том числе к металлу и стеклу. Величина адгезии возрастает от поливинилформаля к поливинилбутиралю.

Свойства А. п. с. можно модифицировать, получая т. наз. смешанные А. п. с. взаимодействием поливинилового спирта с несколькими различными альдегидами; последние вводят в реакцию раздельно или в виде смеси. Свойства смешанных А. п. с. не являются линейной функцией состава полимеров. Физические свойства некоторых А. п. с. приведены в таблице.

Химические свойства А. п. с. определяются наличием функциональных групп в их макромолекулах, прежде всего гидроксильных. Полимеры способны этерифицироваться, оксиалкилироваться, ксантогенироваться. При обработке минеральными к-тами в жестких условиях А. п. с. разлагаются с выделением альдегидов.

Содержание ацетальных групп в А. п. с. определяют реакцией с солянокислым гидроксиламином или полярографическим методом.

А. п. с. можно сделать нерастворимыми, если блокировать их свободные гидроксильные группы нек-рыми неорганич. соединениями (борной к-той, солями меди, хроматами и др.); при этом образуются нерастворимые комплексы. Для сшивания макромолекул А. п. с. можно использовать глиоксаль, алкил-*п*-толуолсульфонаты,

Физико-механические и электрические свойства нек-рых ацеталей поливинилового спирта

Показатель	Поливинилэтиллаль	Поливинилформальэтиллаль	Поливинилбутиральфурфураль	Поливинилкеталь
Относит плотность d_4^{20}	1,35	1,20	1,05	1,18
Теплостойкость, °С				
по Мартенсу	100	95	55—60	90
по Вика	120	122	80—85	115
Прочность при растяжении, *Мн/м²*	60—70	60—70	45—50	70—80
кгс/см²	600—700	600—700	450—500	700—800
Относительное удлинение, %	5—10	3—11	5—15	8—18
Прочность при статич изгибе, *Мн/м²*	130	120	100—110	100—140
кгс/см²	1300	1200	1000—1100	1000—1400
Модуль упругости при изгибе, *Гн/м²*	4	3,2	2,39	3,3
кгс/см²	40 000	32 000	23 900	33 000
Ударная вязкость, *кдж/м²*, или *кгс см/см²*	10—30	15—30	100—130	20—35
Твердость по Бринеллю, *Мн/м²*	170	160—170	130	170
кгс/мм²	17	16—17	13	17
Водопоглощение за 24 *ч* при 20 °С, %	1,2	8,0	0,4	1,2
Уд объемное электрич сопротивление, *Том см* (*ом·см*)	800 ($8\ 10^{16}$)	500 ($5\ 10^{16}$)	500 ($5\ 10^{16}$)	150 ($1,5\ 10^{16}$)
Уд поверхностное электрич. сопротивление, *Том* (*ом*)	10 000 ($1\ 10^{16}$)	10 000 ($1\ 10^{16}$)	5000 ($5\ 10^{15}$)	100 ($1\ 10^{14}$)
Диэлектрич проницаемость (относит)				
при 1 *кгц*	3,1	3,4	3,3	4,0
при 1 *Мгц*	2,6	3,1	2,8	—
Тангенс угла диэлектрич. потерь				
при 1 *кгц*	0,006	0,01	0,006	0,03
при 1 *Мгц*	0,016	0,022	0,022	
Электрич прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	27—35	28	25	—

многоосновные к-ты, феноло-формальдегидные, мочевино-, тиомочевино- и меламино-альдегидные смолы. Фенолы и мочевину как сшивающие агенты можно вводить непосредственно в реакцию ацеталирования поливинилового спирта. С диизоцианатами и диэпоксидными соединениями сшивание А. п. с. происходит без выделения воды.

А. п. с. разлагаются лишь выше 160 °С. Кислород воздуха способствует образованию гидроперекисей, выделению альдегида и сшиванию полимера. В образцах А. п. с., подвергнутых термостарению, обнаружены группы >C—O—, >C=O и >C=C<; появление системы сопряжения вдоль цепи вызывает окрашивание А. п. с. Термич. распад А. п. с. ингибируется нек-рыми азометинами, фенолами, производными салициловой к-ты, аминами, соединениями, являющимися донорами хлора, и др.

Получение. О механизме ацеталирования поливинилового спирта существуют различные точки зрения. Одни предполагают, что в присутствии кислотных катализаторов вначале образуются неустойчивые полуацетали, к-рые затем со вторым гидроксилом образуют полные ацетали. Другие считают, что ацеталирование — одностадийный процесс. Кинетика реакции описывается ур-нием второго порядка. Кажущаяся энергия активации ацеталирования поливинилового спирта формальдегидом 72,8 *кдж/моль* (17,4 *ккал/моль*), ацетальдегидом, пропионовым и масляным альдегидами 61,6 *кдж/моль* (14,7 *ккал/моль*).

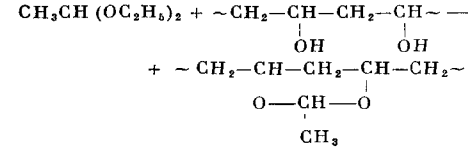
Исходным сырьем для получения А. п. с. может служить поливинилацетат и др. полимеры сложных виниловых эфиров или поливиниловый спирт.

Гидролиз поливинилацетата и ацеталирование образующегося поливинилового спирта осуществляют в одной операции, внося в реакционную смесь реагенты (одновременно или последовательно) — минеральные или органич. к-ты (катализатор гидролиза и ацеталирования)и соответствующий альдегид. Скорость ацеталирования выше скорости гидролиза. Процесс можно прервать на любой стадии. Осуществляют его в р-ре или (реже) в водной эмульсии. При использовании растворителей, смешивающихся с водой (метиловый и этиловый спирты, ацетон, низшие алифатич. и минеральные к-ты), полимер из реакционной смеси осаждают водой. Недостатки этого способа — большой расход растворителей и трудность их регенерации. Растворители, не смешивающиеся с водой (толуол, бутилацетат, хлористый метилен и др.), отгоняют из реакционной смеси с паром после предварительной промывки р-ра водой для удаления катализатора. При использовании поливинилформиата омыление происходит при нагревании с водой в отсутствие катализатора, т. к. процесс катализирует выделяющаяся при гидролизе муравьиная кислота.

Второй способ получения А. п. с.— ацеталирование поливинилового спирта — позволяет более точно регулировать содержание функциональных групп в цепи полимера и получать продукты, практически не имеющие ацетильных групп. При синтезе в среде хлорированных углеводородов или спиртов поливиниловый спирт суспендируют в них вместе с альдегидом. Реакция, катализируемая минеральными кислотами, начинается в гетерогенной фазе и заканчивается в гомогенной. Использование в качестве растворителей минеральных кислот (36%-ной HCl или 60%-ной H_2SO_4) и водных р-ров органич. к-т, в к-рых растворимы как поливиниловый спирт, так и А. п. с., позволяет проводить ацеталирование в гомогенной среде. Полимер осаждают водой.

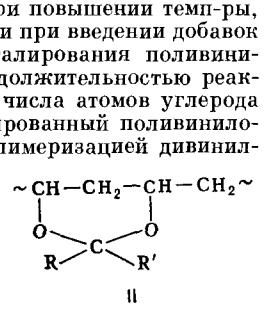
В воде ацеталирование поливинилового спирта проходит сначала в гомогенной среде, т. к. частично ацеталированные продукты растворимы в холодной воде. Чтобы возможно дольше вести реакцию в гомогенной среде, следует в начале процесса поддерживать темп-ру от 0 до 10 °С или проводить ацеталирование в присутствии поверхностно-активных веществ. При определенной степени ацеталирования полимер выпадает из р-ра, и реакция продолжается в гетерогенной среде. После завершения реакции полимер отфильтровывают, промывают для удаления адсорбированной к-ты и сушат. В этом способе синтеза А. п. с. исключены сложные и экономически невыгодные операции осаждения полимера из р-ра и регенерации многокомпонентной смеси растворителей.

А. п. с. можно также получать взаимодействием поливинилового спирта с ацеталями алифатич. альдегидов и низших одноатомных спиртов в присутствии кислотных катализаторов, напр.:



Вследствие более высоких темп-р кипения ацеталей по сравнению с альдегидами реакцию можно проводить при повышенной темп-ре, не опасаясь осмоления, к-рому подвержены свободные альдегиды. В качестве ацеталирующих агентов, помимо альдегидов, используют некоторые простые виниловые эфиры.

Ацеталирование ускоряется при повышении темп-ры, увеличении кол-ва катализатора и при введении добавок неорганич. солей. Степень ацеталирования поливинилового спирта определяется продолжительностью реакции и возрастает с увеличением числа атомов углерода в альдегиде. Полностью ацеталированный поливиниловый спирт удалось получить полимеризацией дивинилацеталей (см. *Дивинилацеталей полимеры*).



Кетоны образуют с поливиниловым спиртом кетали (II). Прямое кеталирование протекает легко только с циклич. кетонами (циклогексанон, метилциклогексанон и др.). Кетали алифатических кетонов м. б. получены обменной реакцией между поливиниловым спиртом и мономерными кеталями алифатических кетонов.

Поливинилэтилаль (альвар, мовиталь А, ревиль А) (ф-ла I, R=CH_3) содержит 79—83% звеньев поливинилэтилаля, 18—14% поливинилового спирта и ~3% поливинилацетата; выпускается в виде зернистого порошка; используется для произ-ва лаков, политур и как связующее в произ-ве грампластинок. Пластифицированный полимер перерабатывают методами литья под давлением, экструзии и выдувания.

Поливинилформальэтилаль (ф-ла I; R=H, CH_3) содержит 43,5—44% звеньев поливинилметилаля, 37—38% поливинилэтилаля, 15,0—16,5% поливинилового спирта и ~3% поливинилацетата; выпускается в виде кусочков полимера размером до 10 *мм*; служит для приготовления электроизоляционных лаков.

Поливинилбутиральфурфураль (ф-ла I; R=C_3H_7,) вследствие наличия фурфуральной группы способен образовывать при нагревании трехмерную структуру; выпускается в форме зернистого порошка; находит применение в качестве связующего для высокопрочных теплостойких слоистых пластиков и клеев.

Поливинилкеталь (мовиталь О), получаемый при взаимодействии поливинилового спирта с циклогексаноном, содержит 44—70% звеньев поливинилкеталя, 54—27% поливинилового спирта и 2—3% поливинилацетата; выпускается в виде белого или светло-желтого порошка; применяется в композициях с резольными и др. термореактивными смолами с целью изготовления термостойких клеев и высокопрочных термостойких эмалей для изоляции проводов и деталей электротехнич. приборов.

Об А. п. с. на основе формальдегида и масляного альдегида см. *Поливинилформаль* и *Поливинилбутираль*.

Синтез А. п. с. был впервые осуществлен Германом и Генелем в 1927; промышленное производство А. п. с. начато в Канаде в 1932.

Лит. Ушаков С. Н., Поливиниловый спирт и его производные, т. 1—2, М — Л., 1960, Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 2 изд., М.— Л., 1966, с 183, Химия и технология полимеров, пер с нем т. 2, ч 1, М.—Л., 1965, с 429, Ethylene and its industrial derivatives, ed S. A. Miller, L., 1969, p. 1041, Справочник по пластическим массам, под ред. М.И Гарбара, М, 1967.

М. Э. Розенберг

АЦЕТАЛЬДЕГИДА ПОЛИМЕРЫ (polyacetaldehyde, Polyazetaldehyd, poiyacétaldéhyde).

Ацетальдегид (уксусный альдегид, этаналь) CH_3CHO (А.) — бесцветная жидкость с резким запахом; т. пл. —123,5 °С; т. кип. 20,16 °С; d_4^{20} 0,7834; n_D^{20} 1,33113; $t_{кр}$ 181,5 °С; $p_{кр}$ 63,9 *Мн/м*² (65,2 *кгс/см*²). Дипольный момент 2,69*D* (1*D*=10^{-18} ед. дип. мом. СГС=3,33564·10^{-30} *кг·м*); уд. теплоемкость (жидк.) 2,19 *кдж/кг* (0,522 *кал/г*) [0 °С]; теплота испарения 25,29 *кдж/моль* (6,035 *ккал/моль*); теплота сгорания (жидк.) 1,176 *Мдж/моль* (278,4 *ккал/моль*); т. самовоспл. 156 °С; пределы взрывоопасных объемных концентраций А. в смеси с воздухом 4—57% (380—400 °С).

А. смешивается во всех соотношениях с водой, спиртом и эфиром. На воздухе он медленно окисляется с образованием уксусной к-ты. Минеральные к-ты превращают А. в циклич. тример — паральдегид (т. пл. 12,5 °С, т. кип. 124 °С). Под действием HCl (от —70 до 30 °С) А. образует кристаллич. метальдегид (т. пл. 112—115 °С), являющийся, по-видимому, циклич. тетрамером. При нагревании паральдегида и метальдегида с кислотами, напр. с H_2SO_4, происходит полная деполимеризация. А. весьма реакционноспособен в полимеризации; верхний темп-рный предел полимеризации —40°С.

Полиацетальдегиды (П.) образуются при полимеризации А. по карбонильной связи; они представляют собой линейные полиацетали [—CH(CH_3)—O—]$_n$ атактич. или стереорегулярной кристаллич. структуры. Атактич. аморфный П.— прозрачный материал, к-рый выше —10 °С является эластомером; растворим в спиртах, кетонах, эфире, ароматич. углеводородах, хлороформе; нерастворим в петролейном эфире, воде. Кристаллич. П.— высокоплавкий порошок белого цвета (т. пл. 165 °С, плотность 1,14 *г/см*³); незначительно растворим только в хлороформе. Степень кристалличности П., полученного при полимеризации под действием $Al(C_2H_5)_3$ или CH_3COONa, превышает 90%. Мол. масса П. достигает 10^5—10^6. Зависимость характеристич. вязкости р-ра П. (в метилэтилкетоне) от мол. массы (*M*) выражается ур-нием:

$$[\eta]=6{,}67\ 10^{-3}\ M^{0{,}65}$$

Рентгеноструктурным анализом установлено, что строение изотактич. П. отвечает тетрагональной элементарной ячейке, в к-рой находятся 4 полимерные цепи, свернутые в спирали четвертого порядка: 2 правого и 2 левого вращения. П., как и др. полимеры, имеющие строение ацеталей, склонны к деполимеризации и окислительной деструкции уже при комнатной температуре. Термич. деструкция происходит выше 200 °С; кроме того, П. подвергаются гидролизу и ацидолизу.

Аморфный П. получают полимеризацией А. в р-ре или блоке; катализаторы — к-ты Льюиса, напр. $AlCl_3$, $ZnCl_2$ и др., а также протонные к-ты H_2SO_4, HCl, CH_3COOH. Образованию линейного высокомолекулярного продукта (а не циклич. олигомера) способствует проведение процесса в растворителях, характеризующихся низкими значениями диэлектрич. проницаемости. На Al_2O_3, SiO_2 полимеризация протекает с выходом до 90%; необходимо присутствие 0,2—1% воды, сорбированной на окисле. При радиационной полимеризации А., протекающей при низких темп-рах в твердой фазе, также образуется аморфный П.

Катализаторы стереоспецифич. полимеризации А.— металлоорганич. соединения и алкоголяты. Реакцию проводят в среде углеводородов при низких темп-рах.

А. сополимеризуется с др. альдегидами, окисями и олефинами. При сополимеризации с формальдегидом, пропионовым альдегидом и др., катализируемой *изо*-$(C_4H_9)_3Al$, образуются сополимеры с т. пл. >300 °С.

При действии р-ров щелочей, вторичных и третичных аминов А. претерпевает альдольную поликонденсацию с образованием продуктов мол. массы до 1000.

См. также *Альдегидов полимеризация*.

Лит. Фурукава Дж., Саегуса Т., Полимеризация альдегидов и окисей, пер. с англ., М., 1965.

В. С. Пшежецкий.

АЦЕТАТНЫЕ ВОЛОКНА (acetate fibres, Azetatfasern, fibres de l'acétate de cellulose) — искусственные волокна, формуемые из *ацетатов целлюлозы*. В зависимости от требований, предъявляемых к А. в., для их производства используется ацетилцеллюлоза (технич. название ацетатов целлюлозы) различной степени этерификации: 1) триацетат целлюлозы, для к-рого $\gamma=290-300$ (γ — число замещенных OH-групп в 100 элементарных звеньях макромолекулы целлюлозы); соответствующее волокно наз. триацетатным и 2) частично омыленный триацетат целлюлозы («вторичная ацетилцеллюлоза») с $\gamma=240-260$, волокна из к-рого обычно и наз. ацетатными. Ацетилцеллюлоза, применяемая в производстве А. в., должна отвечать следующим требованиям: 1) полностью растворяться в выбранном растворителе с образованием прозрачных вязких концентрированных растворов; 2) содержать минимальное количество примесей (золы) и непроацетилированной целлюлозы, 3) иметь среднюю степень полимеризации в пределах 250—300 и узкое молекулярно-массовое распределение (количество фракций со степенью полимеризации ниже 150 не более 8%); 4) быть однородной по химич. составу; 5) обладать высокой термостабильностью (начало термич. распада выше 210 °С); 6) содержать минимальное количество свободной к-ты (менее 0,01%).

Получение. Технология производства А. в. значительно проще, чем других типов химич. волокон, и состоит из следующих основных стадий: 1) приготовление прядильного раствора; 2) формование; 3) отделка — кручение, замасливание; 4) сортировка и упаковка.

Первая стадия процесса делится на три этапа: а) растворение ацетилцеллюлозы (получение прядильного р-ра), б) фильтрация и в) обезвоздушивание прядильного р-ра.

В отличие от методов получения других типов искусственных целлюлозных волокон (вискозного и медноаммиачного) при формовании А. в. никаких химич. превращений не происходит. Получаемое волокно по химич. составу не отличается от исходной ацетилцеллюлозы.

А. в. получают пока формованием только из р-ров, хотя принципиально возможно осуществить метод формования из расплава. Однако в последнем случае требуется применение сравнительно высоких темп-р (выше 300 °С), при к-рых ацетилцеллюлоза разлагается. Возможно, что в дальнейшем при получении ацетилцеллюлозы, обладающей высокой термостабильностью, или при использовании эффективных термостабилизаторов метод формования А. в. из расплавов, имеющий ряд существенных технико-экономич. преимуществ, сможет получить практич. применение.

Выбор растворителей для получения прядильных р-ров ацетилцеллюлозы определяется химич. составом исходной ацетилцеллюлозы. Частично омыленная ацетилцеллюлоза, в отличие от исходной триацетилцеллюлозы, растворяется в одном из наиболее доступных и дешевых растворителей — ацетоне. Это и явилось одной из основных причин, определивших целесообразность частичного омыления триацетилцеллюлозы. Поэтому при производстве А. в. растворителем для вторичной ацетилцеллюлозы служит ацетон или его смесь с небольшим количеством (5%) воды.

Из различных растворителей, в к-рых растворима триацетилцеллюлоза, для получения прядильных растворов наиболее приемлема по технологич. и экономич. соображениям смесь метиленхлорида с небольшим количеством (5—10%) метилового или этилового спирта.

Концентрация ацетилцеллюлозы в прядильном р-ре зависит от выбранного метода формования волокна. При сухом способе она составляет 20—25% (вязкость р-ра 80—150 *н·сек/м²*, или 800—1500 *пз*), при мокром — 10—12% (вязкость р-ра 10—20 *н·сек/м²*, или 100—200 *пз*). Конц. р-ры ацетилцеллюлозы вполне устойчивы и сохраняются в течение длительного времени без изменения физико-химич. свойств р-ра и химич. состава растворенной ацетилцеллюлозы. Полученный прядильный р-р подвергают тщательной фильтрации (2—3 раза) для удаления нерастворимых примесей или набухших частиц ацетилцеллюлозы, а затем выдерживают в течение 24—36 *ч* для удаления пузырьков воздуха. Ускорение этого процесса путем выдерживания р-ра под вакуумом, как это делается, напр., для прядильного вискозного р-ра, в данном случае нецелесообразно, т. к. под вакуумом растворители, обладающие высоким давлением паров, могут частично испаряться.

Выбор способа формования А. в. из р-ров (сухой или мокрый) в значительной степени зависит от вида получаемого волокна. При производстве филаментной нити применяется только сухой способ — нить образуется в результате испарения в прядильной шахте при повышенной темп-ре (60—80 °С) органич. растворителей из струек раствора, вытекающих из отверстий фильеры. При получении нити высокого номера сухой способ имеет ряд технико-экономич. преимуществ: более высокая скорость формования [обычно 6,5—10 *м/сек* (390—600 *м/мин*), а на нек-рых заводах даже выше 11,5 *м/сек* (690 *м/мин*)] и повышенная концентрация полимера в р-ре. Существенное влияние на скорость формования и свойства получаемой нити имеет концентрация паров растворителя в шахте, определяемая в основном количеством подаваемого в шахту подогретого воздуха. При установлении этого параметра необходимо учитывать, что смесь паров органич. растворителя с воздухом при определенном их соотношении взрывоопасна. Поэтому концентрация паров растворителя в шахте обычно бывает ниже 40—50 *г/м³* (при этом взрывоопасная смесь еще не образуется). При получении же высокопрочного А. в. концентрацию растворителей иногда поддерживают в пределах 600—700 *г/м³* (при этом взрывоопасная смесь уже не образуется).

Штапельное А. в. формуют как по сухому, так и по мокрому способу. Снижение производительности в результате низких скоростей формования по мокрому способу (0,33—0,5 *м/сек* или 20—30 *м/мин*) в этом случае компенсируется значительным (в 30—40 раз) увеличением числа отверстий в фильере (до 10—12 тыс.). Штапельное волокно по сухому способу формуют в тех же условиях, что и филаментную нить [лишь несколько снижается скорость формования — до 5—6 *м/сек* (300—360 *м/мин*)]. Вследствие увеличения числа отверстий в фильере необходимо повысить и темп-ру формования.

Формование штапельного волокна по мокрому способу пока осуществлено в производственных условиях только при получении триацетатного волокна в двух вариантах. По одному из них применяют р-р триацетилцеллюлозы в смеси метиленхлорида и спирта. Осадительная ванна — метиловый спирт, содержащий нек-рое количество растворителя (метиленхлорид) для замедления скорости осаждения и, соответственно, повышения равномерности структуры получаемого волокна. Этот способ реализован, в частности, в США (волокно арнель). По другому варианту используют р-ры триацетилцеллюлозы в ацетилирующей смеси, так наз. «сиропе». Этот способ реализован в производственных условиях во Франции, а в опытном масштабе в СССР, и является наиболее дешевым методом получения ацетатного штапельного волокна.

Филаментная нить, сформованная по сухому способу, не требует сушки. Характерной особенностью ацетатной нити является пониженная крутка (не более 50 витков на 1 *м*, а на нек-рых заводах даже 15—20 витков на 1 *м*). Скрученная нить перематывается на большие паковки (1,5—2 *кг*, в отдельных случаях при намотке на навои до 50 *кг*). Штапельное волокно, сформованное по мокрому способу, тщательно отмывается от компонен-

тов прядильной ванны, удерживаемых волокном, замасливается, а затем сушится. При переработке штапельного волокна в пряжу в чистом виде или в смеси с другими волокнами крайне желательно, а в нек-рых случаях необходимо повысить т. наз. сцепляемость волокна, а тем самым и прочность пряжи. Для этого гладкое волокно необходимо сделать извитым, что достигается механич. обработкой сухого термопластичного волокна или (при формовании волокна по мокрому способу) специальной химич. обработкой (см. *Высокообъемные нити*).

Обязательное условие рентабельности производства А. в.— максимально возможное улавливание (регенерация) растворителя, применяемого при получении прядильного р-ра. Для этой цели предложены различные методы. Наиболее широкое применение при формовании по сухому способу получили методы улавливания паров растворителя на активном угле с последующей ректификацией растворителя из водного р-ра (при применении ацетона). Уд. расход ацетона составляет 0,15—0,25 *кг* на 1 *кг* получаемого волокна. При формовании волокна по мокрому способу растворитель с низкой температурой кипения отгоняется из прядильной ванны или производится ректификация отработанной прядильной ванны.

Свойства. Механич. свойства А. в. сравнительно невысоки. Прочность ацетатной нити 11—13 *гс/текс*, что значительно ниже, чем у вискозной нити и синтетич. волокон. Потеря прочности в мокром состоянии определяется химич. составом волокна, т. е. степенью его этерификации. Чем выше степень этерификации, тем меньше набухание в воде и тем, соответственно, меньше потеря прочности в мокром состоянии. Поэтому триацетатное целлюлозное волокно теряет в мокром состоянии 10—15% прочности, а обычное ацетатное волокно 35—40%. Относительное удлинение ацетатной и триацетатной нитей примерно одинаково и составляет 20—25% (в мокром состоянии на 2—3% выше). Макромолекула ацетилцеллюлозы в равновесном состоянии менее вытянута, чем макромолекула целлюлозы, и поэтому эластич. свойства (значения обратимых удлинений) А. в. в 2—2,5 раза выше, чем вискозного волокна, что и обусловливает более низкую сминаемость изделий из А. в.

Существенные недостатки А. в.— низкая устойчивость к истиранию (по этому показателю А. в. уступает всем другим волокнам) и легкая электризуемость. Устранение этих недостатков возможно методом химич. модификации

Гигроскопичность А. в. зависит от количества свободных ОН-групп в макромолекуле, т. е. от степени этерификации целлюлозы. Триацетатное волокно, почти не содержащее свободных ОН-групп, при нормальной относительной влажности сорбирует 2,5—3,0% влаги, в то время как обычное ацетатное волокно в тех же условиях поглощает 6—7% влаги. А. в. характеризуются недостаточно высокой термостабильностью. Выше 160—170 °С изменяется форма изделий, изготовленных из этих волокон. При 210—220 °С начинается термический распад ацетатных волокон, что проявляется в их постепенном потемнении. Поэтому изделия из А. в. можно гладить только через увлажненную ткань, чтобы темп-ра не превышала 100 °С. Более высокой термостабильностью обладает триацетатное волокно.

Характерная особенность изделий из А. в.— способность пропускать ультрафиолетовые лучи. Для крашения А. в. используют специальные типы красителей, так наз. ацетатные, или дисперсные; красители, к-рые применяют для крашения волокон из целлюлозы или гидратцеллюлозы, для А. в. непригодны (см. *Крашение волокон*, *Крашение химических волокон в массе*).

Ацетаты целлюлозы, как и другие ее сложные эфиры, мало устойчивы к действию даже разб. р-ров щелочей, особенно при повышенных темп-рах. Это обстоятельство необходимо учитывать при стирке изделий из А. в., применяя только нейтральные моющие вещества. Плотность А. в. меньше плотности целлюлозных волокон и снижается с повышением степени этерификации целлюлозы.

Свойства А. в., особенно триацетатных, можно улучшить путем их непродолжительного прогрева. Напр., в результате прогрева (30—60 *сек*, 205—210 °С) триацетатного волокна значительно повышается его устойчивость к сминанию.

Прочность ацетатных волокон можно повысить до 30—35 *гс/текс*, т. е. в 2,5—3 раза, повышая мол. массу ацетилцеллюлозы или увеличивая концентрацию паров растворителя в шахте выше верхнего предела взрывоопасности. В этих условиях формование волокон происходит значительно медленнее, волокно дольше сохраняется в пластическом состоянии, что обеспечивает более значительную его ориентацию в результате вытягивания.

Советскими исследователями разработаны методы химич. модификации А. в. путем синтеза привитых сополимеров ацетатов целлюлозы с небольшими количествами (не более 15%) синтетич. полимера, содержащего определенные типы полярных функциональных групп. Такие сополимеры растворимы в тех же растворителях, что и ацетаты целлюлозы. Получаемые из них волокна характеризуются повышенной устойчивостью к истиранию и значительно меньшей электризуемостью.

Применение и перспективы производства. А. в. используют преимущественно для изготовления разнообразных трикотажных изделий (нижнее дамское белье, платья, блузки, тенниски, плиссированные изделия) и подкладочных тканей. Ацетатные нити широко используют в смеси с другими волокнами при изготовлении плательных тканей. При этом возможно создание интересных колористических эффектов, т. к. ацетатные нити окрашиваются только особыми красителями, к-рые не окрашивают большинство др. типов волокон.

В последнее время, используя термопластич. свойства ацетатов целлюлозы, путем специальной обработки получают эластичные нити (э л а с т и к), к-рые могут быть использованы так же, как и синтетич. волокна, для изготовления т. наз. безразмерных изделий.

Из-за низкой прочности А. в. почти не используют для технич. целей. Исключение составляет применение триацетатных нитей, обладающих сравнительно высокой гидрофобностью, в качестве электроизоляционного материала для обмотки проводов.

Стоимость А. в. невысока. Продажная цена филаментной ацетатной нити высоких номеров в большинстве стран и, в частности, в США не превышает цены наиболее дешевого и доступного химич. волокна — вискозной нити. Указанное обстоятельство, наряду с простотой технологич. процесса и безвредностью производства, определяет целесообразность широкой промышленной выработки этого типа искусственных волокон, несмотря на их сравнительно невысокие механич. свойства.

Методы производства ацетатных волокон были разработаны еще в 1905—1907. Однако промышленное производство было начато только в 20-е гг. нашего столетия.

Мировое производство ацетатных волокон

Годы	Производство, тыс. *т*	Уд вес в производстве химич волокон, %
1930	19,9	10,0
1940	86,0	7,7
1950	267,7	16,1
1960	252,0	7,6
1965	372,8	7,0
1968	421,4	5,8
1970	428,1	5,1

До второй половины пятидесятых годов вырабатывались только А. в., получаемые из частично омыленной ацетилцеллюлозы. Производство триацетатного волокна было освоено в 1953—1955 в Англии, а затем и в США, и составляет сейчас ок. 20% от общего производства А. в.

Выпуск А. в. (как обычных, так и триацетатных) непрерывно увеличивается, а уд. вес этих волокон в мировом производстве химич. волокон в последние годы несколько снижается из-за более быстрого развития синтетич. волокон (таблица).

Лит Роговин З. А., Основы химии и технологии производства химических волокон, 3 изд., т. 1, М.— Л., 1964, с. 573—620, Костров Ю. А., Производство ацетилцеллюлозного волокна, М., 1966, Spraque B. S., Text. Res. J., 30, № 9, 697 (1960), Rogovin Z. A., в кн.: Internationales Chemiefaser Symposium, 2, Berlin, 1965. Vorträge, B., 1965, s. 165

З. А. Роговин.

АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ПЛЕНКИ — см. *Эфироцеллюлозные пленки.*

АЦЕТАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ацетилцеллюлоза (cellulose acetates, Zelluloseazetate, acétates de cellulose) — сложные уксуснокислые эфиры целлюлозы общей ф-лы $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCOCH_3)_x]_n$. Конечный продукт ацетилирования ($x=3$) наз. триацетатом целлюлозы (триацетилцеллюлозой), продукт частичного омыления триацетилцеллюлозы — вторичным ацетатом (вторичной ацетилцеллюлозой).

Получение. А. ц. получают действием на *целлюлозу* различных этерифицирующих реагентов — уксусной к-ты, ее ангидрида и хлорангидрида, кетена.

Единственный ацетилирующий реагент, получивший широкое применение, — уксусный ангидрид. При его использовании реакция протекает по схеме:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n\,(CH_3CO)_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3n\,CH_3COOH$$

При этерификации уксусной к-той, даже при непрерывной отгонке выделяющейся воды, могут быть получены только низкозамещенные производные целлюлозы, для которых γ меньше 100 (γ — число замещенных ОН-групп в 100 элементарных звеньях макромолекулы целлюлозы).

Полное ацетилирование целлюлозы может быть осуществлено действием ацетилхлорида:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n\,ClOCCH_3 \longrightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3nHCl$$

В качестве акцептора HCl, к-рый может вызывать деструкцию целлюлозы, используют органич. основания, напр. пиридин. Необходимость добавления акцепторов HCl значительно усложняет проведение реакции и последующую регенерацию компонентов ацетилирующей смеси. Поэтому метод ацетилирования с помощью ацетилхлорида не получил практического применения.

Перспективный ацетилирующий реагент — кетен $CH_2{=}CO$, при действии к-рого на целлюлозу не выделяются побочные продукты. Существенный недостаток этерификации кетеном, ограничивающий его практич. применение,— протекание побочного процесса полимеризации кетена, что значительно увеличивает расход этого реагента.

Ацетилирование целлюлозы ангидридами кислот — неравновесная реакция, конечный продукт к-рой всегда триацетилцеллюлоза (при недостаточном количестве этерифицирующего реагента — смесь триацетилцеллюлозы, низкозамещенных ацетатов и исходной целлюлозы). Регулировать степень этерификации путем изменения состава этерифицирующей смеси, как, напр., при нитровании целлюлозы, невозможно. Если необходимо получить А. ц. низкой степени этерификации со сравнительно равномерным распределением ацетильных групп в макромолекуле и полностью растворимый в органич. растворителях, вначале синтезируют триацетилцеллюлозу, а затем ее частично омыляют.

Ацетилирование всегда проводится в присутствии катализаторов — кислот (серная и хлорная), солей ($ZnCl_2$), органич. оснований (пиридин), а также ацетатов щелочных металлов. Наиболее эффективные катализаторы, широко применяемые в технологич. практике,— минеральные к-ты. В состав ацетилирующей смеси, кроме ацилирующего агента (уксусный ангидрид) и катализатора, входит третий компонент — разбавитель смеси, к-рый не растворяет ни целлюлозу, ни триацетилцеллюлозу, или растворитель триацетилцеллюлозы. В качестве разбавителей обычно применяют неполярные жидкости (бензол, ксилол, толуол, CCl_4). В этом случае ацетилирование начинается и заканчивается в гетерогенной среде (так наз. гетерогенное ацетилирование). Если при этерификации применяют растворитель триацетилцеллюлозы (уксусная к-та, метиленхлорид), то реакция, начинающаяся в гетерогенной среде, заканчивается в гомогенной среде (гомогенное ацетилирование). В производственных условиях гомогенное ацетилирование применяют значительно шире, особенно в тех случаях, когда конечный продукт — частично омыленная триацетилцеллюлоза.

Ниже приведены технологические схемы производства триацетилцеллюлозы по двум вариантам:

Исходное сырье для получения А. ц.— хлопковая или облагороженная древесная целлюлоза, содержащая не менее 95—96% α-целлюлозы со степенью полимеризации 1500—2000.

Перед этерификацией целлюлозы проводится ее активация (набухание в каком-либо реагенте, обычно в 95—100%-ной уксусной к-те) для облегчения диффузии компонентов ацетилирующей смеси внутрь материала и повышения тем самым скорости и равномерности ацетилирования.

При гетерогенном ацетилировании применяется, напр., ацетилирующая смесь следующего состава (в % от массы р-ра): уксусный ангидрид — 40, разбавитель — 60; катализатор (хлорная кислота) — 1—2 (от массы целлюлозы). Модуль ванны (отношение массы ацетилирующей смеси к массе целлюлозы) 20—30, время обработки 2—3 ч, начальная темп-ра этерификации 10—15 °С. Реакция протекает с выделением значительного количества тепла; во избежание повышения темп-ры, а следовательно, деструкции целлюлозы, реакционный аппарат непрерывно охлаждают, чтобы конечная темп-ра не превышала 25—30 °С. По окончании ацетилирования волокнистую массу триацетилцеллюлозы несколько раз промывают разбавителем до полного удаления уксусного ангидрида, адсорбированного волокном, а затем отгоняют разбавитель с водяным паром. Т. к. разбавитель не смешивается в водой, после конденсации паров эти жидкости расслаиваются и легко разделяются и разбавитель возвращается в производство. Триацетилцеллюлозу тщательно промывают водой до полного удаления уксусной к-ты, сушат и отправляют на переработку. Полученную по этому методу триацетилцеллюлозу используют в основном в производстве кинопленки. По ориентировочным данным, методом ацетилирования в гетерогенной среде получается менее 10% от общего количества триацетилцеллюлозы.

При гомогенном ацетилировании полученную триацетилцеллюлозу высаживают в водный р-р. Избыток уксусного ангидрида в ацетилирующей смеси гидратируется, что резко увеличивает его удельный расход. Поэтому при гомогенном ацетилировании уксусный ангидрид применяют в минимальном количестве (10—20% избытка от теоретич. количества) и проводят процесс при небольшом модуле ванны (8—10). Состав ацетилирующей смеси (в % от массы целлюлозы): уксусный ангидрид — 250—300, растворитель — 400—500 (уксусная к-та, метиленхлорид), катализатор — 2—10. По окончании процесса избыток уксусного ангидрида гидратируется, и к р-ру триацетилцеллюлозы в ацетилирующей смеси добавляют 10%-ный водный р-р уксусной к-ты в таком количестве, чтобы после высаживания получился 30%-ный водный р-р уксусной к-ты. При такой концентрации триацетилцеллюлоза выпадает в виде хлопьев, к-рые промывают до полного удаления уксусной к-ты (иногда с последующим измельчением). Затем продукт сушат и направляют на переработку. Триацетилцеллюлозу (или, точнее, ацетат целлюлозы с $\gamma = 290—295$), полученную по этому методу, используют для производства триацетатного волокна и кинопленки.

Гетерогенное и гомогенное ацетилирование осуществлено в промышленности как по периодич., так и по непрерывной схеме.

Частичное омыление триацетилцеллюлозы проводят обычно в 85—95%-ном водном р-ре уксусной к-ты, содержащем в качестве катализатора серную к-ту (10—15% от массы исходной целлюлозы). Степень замещения частично омыленной триацетилцеллюлозы должна быть различной в зависимости от условий ее последующей переработки и требований к получаемому материалу. Так, напр., для производства ацетатного волокна применяют А. ц. с $\gamma = 240—260$, для получения пластмасс — с $\gamma = 230—240$. Частичное омыление триацетилцеллюлозы в гомогенной среде проводят в течение 12—18 *ч* при 45—50 °С. Последующие операции высаживания, промывки и сушки по технологическому и аппаратурному оформлению аналогичны соответствующим процессам при обработке триацетилцеллюлозы. Разб. водный раствор уксусной к-ты после высаживания из него А. ц. поступает на регенерацию.

Свойства. Степень замещения А. ц. определяется по содержанию связанной уксусной к-ты методом кислотного или щелочного омыления. В триацетилцеллюлозе содержится 62,4% связанной уксусной к-ты (от массы ацетилцеллюлозы), в продуктах частичного омыления, используемых для получения волокон и пластмасс, — 53,0—56,5%.

Степень полимеризации (СП) А. ц. обычно определяют вискозиметрич. методом. СП препаратов ацетилцеллюлозы зависит от условий ее получения. Наиболее высокомолекулярные препараты А. ц. (СП=400—500) используют для производства кинопленки и пластмасс. Для получения волокна применяют ацетилцеллюлозу со СП=250—300. Наиболее низкую СП (200) имеют А. ц., применяемые для производства лаков.

Наряду со средней величиной СП большое значение для определения технич. пригодности имеет полидисперсность А. ц. по мол. массе. Наибольшее значение при характеристике полидисперсности препаратов имеет содержание низкомолекулярных фракций со СП<150, наличие к-рых ухудшает механич. свойства получаемых материалов, а также содержание наиболее высокомолекулярных фракций (СП>600—700), значительно повышающих вязкость конц. р-ров А. ц. и тем самым затрудняющих их переработку.

Наряду с неоднородностью по мол. массе препараты частично омыленной триацетилцеллюлозы могут быть неоднородны по химич. составу, что определяется в основном условиями частичного омыления. Для определения химич. неоднородности частично омыленной триацетилцеллюлозы разработаны методы, основанные на зависимости растворимости ацетилцеллюлозы от степени ее этерификации. Необходимо, однако, отметить, что эти методы недостаточно точны, т. к. наряду с разделением продукта по степени этерификации в ряде случаев идет фракционирование и по мол. массе.

Растворимость ацетилцеллюлозы и свойства ее разб. и, особенно, конц. р-ров — одни из важнейших показателей, определяющих возможность и условия ее переработки.

Основной фактор, определяющий растворимость А. ц.,— степень этерификации. Незначительные изменения этого показателя резко изменяют растворимость, а в том случае, когда растворимость сохраняется,— вязкость конц. растворов. Высокоэтерифицированные А. ц. ($\gamma > 285$) растворимы в хлорированных углеводородах (метиленхлорид, дихлорэтан, хлороформ), а также в муравьиной и уксусной к-тах. Понижение степени этерификации позволяет расширить ассортимент растворителей для А. ц. и улучшить ее совместимость с низкомолекулярными пластификаторами. Так, частично омыленная триацетилцеллюлоза при $\gamma = 240—260$ растворяется, помимо указанных растворителей, в сложных эфирах (метил- и этилацетате) и в кетонах, в частности в ацетоне (растворимость частично омыленной триацетилцеллюлозы в ацетоне и обусловила целесообразность ее получения). Препараты ацетилцеллюлозы при γ меньше 230 не растворяются в указанных растворителях и, как правило, не применяются для переработки.

Ацетилцеллюлоза мало устойчива к действию щелочей. Она полностью омыляется с образованием *гидратцеллюлозы* при действии конц. р-ров щелочей при нормальной темп-ре и разбавленных р-ров (0,05—0,1 н.) при повышенной темп-ре, а также при действии минеральных к-т; в последнем случае процесс протекает более медленно. Плотность А. ц. понижается с повышением степени ее замещения. Для триацетилцеллюлозы она составляет 1,28 *г/см*³, а для ацетилцеллюлозы с $\gamma = 250$ равна 1,32 *г/см*³.

В отличие от целлюлозы, ее эфиры и, в частности, А. ц. термопластичны. Ацетилцеллюлоза негорюча, вследствие чего ее широко применяют в производстве кинопленки вместо легко воспламеняющегося *нитрата целлюлозы*. Термостабильность А. ц. недостаточно высокая. При 190—210 °С изменяется окраска материала; при дальнейшем повышении темп-ры до 230 °С он деструктируется, а при нагревании на воздухе частично омыляется. Термостабильность А. ц. может быть повышена добавлением стабилизаторов (напр., *антиоксидантов*, содержащих аминогруппы).

Применение. А. ц. получили широкое применение в различных отраслях промышленности. Из нее изготовляют *ацетатные волокна*, кинопленку. Благодаря специфич. способности пропускать ультрафиолетовые лучи ацетатные пленки получили применение в сельском хозяйстве, особенно для укрытия парников (см. *Эфироцеллюлозные пленки*). Пластмассы на основе А. ц. (этролы) используют для изготовления штурвалов автомашин и самолетов (подробно о свойствах этих материалов см. *Этролы*). В производстве лаков А. ц. вследствие низкой адгезии и пониженной износостойкости покрытий на их основе заменяются другими полимерами, преимущественно синтетическими (см. *Эфироцеллюлозные лаки и эмали*).

В последние годы разработаны методы производства смешанных эфиров целлюлозы, содержащих наряду с ацетатными группами остатки более высокомолекулярных жирных к-т, напр. масляной. Такие эфиры целлюлозы обладают более высокой эластичностью (см. *Ацетобутираты целлюлозы*, *Ацетопропионаты целлюлозы*).

Мировое производство А. ц. в 1970 превысило 800 тыс. *т*, из них около 65% израсходовано на производство искусственных волокон. А. ц. являются одним из наиболее дешевых полимерных материалов.

Лит. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н. Химия целлюлозы и ее спутников, М.—Л., 1953, с. 419, Encyclopedia of polymer science and technology, v. 3, N. Y. — [a o.], 1965, p. 325—54, Никитин Н. И., Химия древесины и целлюлозы, М — Л., 1962, Аким Э Л, Перепечкин Л. П., Целлюлоза, ацетилцеллюлоза, ацетатные волокна, М., 1964, с. 115. *З. А. Роговин.*

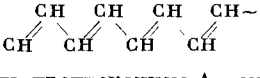
АЦЕТИЛЕНА ПОЛИМЕРЫ (polyacetylene, Polyazetylen, polyacétylène).

Ацетилен (этин) HC≡CH (А.); т. пл.—81,8 °С; т. кип.—75,0 °С; $t_{кр}$ 36,3 °С; $p_{кр}$ 6,24 *Мн/м*^{2} (63,7 *кгс/см*^{2}); плотность 1,173 *г/л* (0 °С); пределы взрывоопасных объемных концентраций в воздухе 2,5—80%; теплота сгорания 1,308 *Мдж/моль* (312,4 *ккал/моль*); ΔH°_{298}—230 *кдж/моль*(—54,9*ккал/моль*); C_p 1,60 *кдж/кг* (0,383 *кал/г*), растворимость (18 °С) на 1 объем растворителя: в воде — 1 об., в ацетоне — 18 объемов.

А. реакционноспособен, легко вступает в реакции присоединения, но труднее, чем олефины, реагирует с электрофильными реагентами. Многие каталитич. реакции присоединения имеют промышленное значение, напр. гидратация в ацетальдегид, образование винилхлорида, акриловой к-ты и ее эфиров и др.

В пром-сти А. получают разложением карбида кальция водой, термоокислительным крекингом или электрокрекингом метана.

Полиацетилены. Продукты полимеризации ацетилена — поливинилены, или полиены (П.) — линейные кристаллизующиеся полимеры следующей структуры:



Их можно получить пропусканием А. через гексановый р-р комплекса $Al(C_2H_3)_3$ с $Ti(O\text{изо-}C_4H_9)_4$ при 20 °С и атмосферном давлении или через растворы др. катализаторов в полярных растворителях. Степень превращения А. достигает 98%.

Мол. масса П. ~1000; они окрашены в черный цвет; нерастворимы; поглощают кислород, превращаясь в светло-желтые продукты; присоединяют хлор, образуя белый полимер с содержанием до 65% хлора.

П.— парамагниты; в 1 *г* П. содержится 10^{17}—10^{18} неспаренных электронов; уд. поверхностное электрич. сопротивление П. составляет 100 *ом·м* — 100 *Мом·м* (10^4—10^{10} *ом·см*). П. можно использовать для изготовления полупроводников и как абсорбент для жидкостей и газов, в частности кислорода.

Окислительной *дегидрополиконденсацией* А. могут быть получены полимеры с сопряженными тройными связями (напр., карбин, см. *Неорганические полимеры*).

Первый из полимеров А.— купрен — был описан Эрдманном и Кетнером в 1898. Он образуется при нагревании (180—250 °С) А. с медными катализаторами. Состав купрена идентичен составу А., на основании чего его считают истинным полимером последнего; купрен имеет сшитую структуру, аморфен и нерастворим, легко окисляется при нагревании. На практике купрен не применяют.

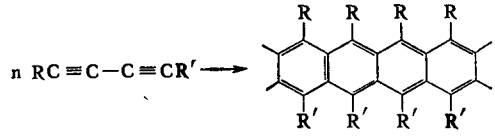
Лит Gas data book, 3 ed., N. Y., 1961, Natta G., Mazzanti G., Corradini P., Atti Accad. Linc. Classe sci. fis., mat. nat., ser. 8, 25, fasc. 1—2, 3 (1958), Green M. L N., Nehmé M., Wilkinson G., Chem., Ind., 1960, 1136, Luttinger L B., там же, 1960, 1135. *А. М. Сладков.*

АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИМЕРЫ (polymers of acetylenic compounds, Polymere von Azetylenverbindungen, polymères des composés acétylèniques) — продукты полимеризации моно- и дизамещенных ацетиленов или диацетиленов, имеющие общую ф-лу $[-CR{=}CR'-]_n$, где R, R′— водород, алифатич. или ароматич. радикалы. А. с. п. с алкильными или циклоалкильными радикалами — обычно каучукоподобные олигомеры, в к-рых цепь сопряжения прерывается вследствие изомеризации с перемещением двойной связи в боковую цепь. Поэтому такие А. с. п. не обладают полупроводниковыми свойствами, в отличие от полимеров арилацетиленов, имеющих непрерывную цепь сопряжения.

Полифенилацетилен м. б. получен термополимеризацией (300—400 °С), под действием комплексов AlR_3 (R — алкил) с алкоголятами титана, радиационной или катионной (катализаторы — $AlCl_3$ или $SnCl_4$) полимеризацией.

Анионной полимеризацией (0 °С, катализатор — бутиллитий, среда — тетрагидрофуран) получены полимеры нитрилов пропиоловой $[-CH{=}C(CN)-]_n$ и ацетилендикарбоновой к-т $[-C(CN){=}C(CN)-]_n$ мол. массы ~1000.

Фотополимеризацией сопряженных диацетиленов получают полиацены:



В зависимости от типа радикалов R и R′ каталитич. или термополимеризация диацетиленов приводит к образованию полимеров с полиениновой, кумуленовой или полициклич. цепью.

Лит Natta G., Mazzanti G., Pino P., Angew. Chem. **69**, № 21, 685 (1957), Берлин А. А. [и др.], Высокомол. соед., **1**, № 12, 1817 (1959), Берлин А. А., Хим. пром-сть, **5**, № 5, 23 (1960), Beneš M., Peška J, Wichterle O., Chem. Ind., **1962**, 562, J Polymer Sci, C, № 4, 1377 (1964), Bohlmann F, Inhoffen E, Chem, Ber, **89**, № 5, 1276 (1956), Hädicke E [a o.], Angew. Chem, **83**, 7,213(1971) *А М. Сладков.*

АЦЕТИЛЬНОЕ ЧИСЛО полимеров (acetyl value, Azetylzahl, indice d'acétyle) — количество КОН (в *мг*), необходимое для нейтрализации эквивалентного гидроксильным группам количества уксусной к-ты, образующейся при омылении 1 *г* ацетилированного полимера. Для определения А. ч. точно отвешенную навеску полимера растворяют при нагревании в смеси пиридина (88 мас. ч.) и уксусного ангидрида (12 мас. ч.), прибавляют дихлорэтан (или бензол) и дистиллированную воду; полученный р-р титруют 0,5 н. р-ром КОН в присутствии растворенного в пиридине фенолфталеина до появления устойчивой красной окраски. А. ч. и содержание гидроксильных групп (Г. г.) в % вычисляют по ф-лам:

$$\text{А. ч.} = \frac{56{,}1\,(V_1 - V_2)\,N}{a}$$

$$\text{Г. г.} = \frac{0{,}017\ 100\,(V_1 - V_2)\,N}{a},$$

где V_1 и V_2— количество *мл* КОН, израсходованное на титрование соответственно в холостом и рабочем опытах; *N* — нормальность стандартного р-ра КОН; *a* — навеска полимера, *г*; 56,1 — количество *мг* КОН в 1 *мл* 1 н. р-ра КОН; 0,017 — количество гидроксильных групп, соответствующее 1 *мл* 1 н. р-ра КОН, *г*.

Повторные определения должны совпадать в пределах ±0,5%. Ацетилирующая смесь берется в избытке (не менее чем в шестикратном по сравнению с необходимым для ацетилирования количеством). Если кислотное число образца более 25, нужно вводить поправку на кислотность (см. *Кислотное число*). Определению мешают амины, меркаптаны, альдегиды, высшие жирные к-ты, легко омыляющиеся сложные эфиры, а также третичные спирты вследствие их легкой этерификации и дегидратации. Этим способом нельзя определять гидроксильные группы в полисилоксанах, т. к. они

могут реагировать с уксусным ангидридом по связи Si—O—Si. А. ч. используют для идентификации полимеров, содержащих спиртовые группы, а также для определения мол. массы по концевым спиртовым группам.

Лит.. Аналитическая химия полимеров, пер. с англ., т. 1, М., 1963, с. 200, 251, 514, 567, т. 3, М., 1966, с. 79, Лосев И. П., Федотова О. Я., Практикум по химии высокополимерных соединений, 2 изд., М., 1962. Siggia S., Quantitative organic analysis via functional groupe, 3 ed., N. Y.—L., 1963.

М. Г. Чаусер.

АЦЕТОБУТИРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (cellulose acetobutyrates, Zelluloseazetobutyrate, acétobutyrates de cellulose) — смешанные сложные эфиры целлюлозы, уксусной и масляной к-т, имеющие общую ф-лу

$$[C_6H_7O_2(OH)_{3-x-y}(OCOCH_3)_x(OCOC_3H_7)_y]_n$$

Плотность технич. продукта 1,17—1,25 *г/см*³; т. пл. 165—210 °С. Он содержит 17—48% бутирильных, 29—6% ацетильных и 0,1—2,5% свободных (незамещенных) гидроксильных групп в ангидроглюкозном остатке макромолекулы целлюлозы. С повышением содержания бутирильных групп уменьшаются плотность, темп-ра плавления, влагопоглощение, прочность при растяжении; повышаются растворимость в высококипящих растворителях, совместимость с разбавителями, относительное удлинение изделий. А. ц. растворимы в низших алифатич. кетонах (напр., ацетоне, метилэтилкетоне), циклогексаноне, в алифатич. к-тах и их эфирах (напр., уксусной к-те, этилацетате), метиленхлориде, дихлорэтане, в алифатич. нитросоединениях, метилцеллозольве, бензоле; нерастворимы в минеральных маслах, четыреххлористом углероде, бутиловом спирте. А. ц. хорошо совместимы с большинством пластификаторов (эфиры фталевой, себациновой, адипиновой, фосфорной к-т и др.), красителями и синтетич. полимерами; неустойчивы к действию щелочей и сильных к-т. Водостойкость и совместимость с пластификаторами у А. ц. выше, чем у ацетатов целлюлозы. А. ц. трудно воспламеняются и плохо горят.

Степень полимеризации (СП) А. ц. различного состава можно рассчитать по ф-ле:

$$СП = 140\,[\eta]^{1,2}_{пр}$$

$$[\eta]_{пр} = [\eta]_{опр}\,\frac{A}{Б}$$

где *А* — содержание (в %) ангидроглюкозных остатков в стандартном образце А. ц. с содержанием 36,5% бутирильных и 13,1% ацетильных групп; *Б* — содержание (в %) ангидроглюкозных остатков в испытуемом образце; $[\eta]_{пр}$— приведенная характеристич. вязкость; $[\eta]_{опр}$— характеристич. вязкость р-ров испытуемого образца А. ц. в ацетоне при 25 °С.

Содержание связанных уксусной и масляной к-т в А. ц. определяют различными методами: ИК-спектроскопией, омылением щелочью с последующим раздельным определением путем отгонки с водяным паром и титрованием щелочью, фотометрически в виде медных солей или хроматографически в виде метиловых эфиров.

А ц. получают действием на целлюлозу: 1) смеси масляного и уксусного ангидридов в присутствии метиленхлорида и катализатора; 2) ангидрида масляной к-ты (целлюлоза предварительно обрабатывается уксусной к-той) в присутствии катализатора; 3) смеси хлористого ацетила, маслянокислого магния и уксусного ангидрида; 4) масляной к-ты и хлористого ацетила в пиридине; 5) масляной к-ты и уксусного ангидрида. Наиболее сильными катализаторами для получения А. ц. являются серная и хлорная к-ты. Промышленный способ получения А. ц. основан на обработке целлюлозы смесью двух ангидридов. Исходным сырьем служит хлопковый пух. Схемы получения А. ц. и *ацетатов целлюлозы* одинаковы и состоят из следующих стадий: активация целлюлозы, этерификация, гидролиз, высаждение, промывка, стабилизация и сушка продукта. Количество ацетильных и бутирильных групп в макромолекуле целлюлозы зависит от концентрации ацилирующих реагентов в реакционной смеси и их соотношения.

Ацетобутираты целлюлозы широко применяют в произ-ве пластмасс, лаков и пленок (см. *Этролы*, *Эфироцеллюлозные лаки и эмали*, *Эфироцеллюлозные пленки*). Изделия на основе А. ц. получают обычными для *термопластов* методами (*экструзия*, *литье под давлением*, *вакуумформование*). В качестве стабилизаторов применяют производные фенолов, бензофенона, салициловой к-ты и др. Изделия из А. ц. отличаются высокими механич. показателями, твердостью, светостойкостью, они хорошо сохраняют форму и размеры; их пластичность и морозостойкость выше, чем у ацетатов целлюлозы. А. ц. широко применяют в автомобильной (штурвалы, подлокотники и др.), электротехнич., радиотехнич. (изоляционные лаки, корпуса приемников), нефтяной и газовой (для изготовления труб) промышленности, для покрытий металла, бумаги. картона, тканей, металлич. фольги, для производства канцелярских товаров и др. Пленку из А. ц. широко используют в сельском хозяйстве. В промышленном масштабе А. ц. выпускают в США и ФРГ.

Лит. Справочник по пластическим массам, под ред. М. И Гарбара [и др], т. 2, М., 1969, с. 218—227, Cellulose and cellulose derivatives, pt 2, 2 ed., N Y.—L., 1954, p. 790, Малинин Л. Н., Якунина К. Ф., Пласт. массы, № 9, 47 (1966), Genung L. B., Analyt. Chem., **36**, № 9, 1817 (1964), Баландина В. А., Новикова Е. М., Пласт. массы, № 12, 53 (1960), Емелин Е. А., Смыслова Н. Ф., Зав. лаб., **32**, № 3, 280 (1966).

Л. Г Никологорская, М В. Прокофьева

АЦЕТОПРОПИОНАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (cellulose acetopropionates, Zelluloseazetopropionate, acétopropionates de cellulose) — смешанные сложные эфиры целлюлозы, уксусной и пропионовой кислот общей формулы

$$[C_6H_7O_2(OH)_{3-x-y}(OCOCH_3)_x(OCOC_2H_5)_y]_n$$

Технич. продукт содержит 1,5—7% ацетильных и 39—45% пропионильных групп; плотность 1,23—1,25 *г/см*³, т. пл. 200—230 °С.

А. ц. растворимы в ацетоне, метилизобутилкетоне, циклогексаноне, метилацетате, *н*-бутилацетате, метиленхлориде, тетрахлорэтане, нитрометане, 2-нитропропане, диоксане, а также в смесях ацетон — метанол (4 : 1; 1 : 4), этилацетат — этанол (4 : 1), метиленхлорид — метанол (4 : 1; 1 : 4). А. ц. совместимы с большинством обычных пластификаторов, влагостойки; водопоглощение пластмасс, изготовленных на их основе, за 24 *ч* составляет 1,2—2,7%. Материалы на основе А. ц. отличаются термич. стойкостью, механич. прочностью, твердой блестящей поверхностью; они не «притягивают» пыль и не имеют неприятного запаха; легко перерабатываются *литьем под давлением* и *экструзией*, хорошо формуются.

А. ц. получают теми же способами, что и *ацетобутираты целлюлозы*.

А. ц. применяют в основном в производстве пластмасс (этролов), свойства к-рых зависят от содержания в продукте пропионильных групп: с увеличением их содержания снижаются твердость и теплостойкость материалов, сопротивление статич. изгибу и водопоглощение. Подробнее о свойствах пластмасс на основе А. ц. см. *Этролы*.

На основе А. ц. изготовляют штурвалы к автомобилям, радио- и телефонную аппаратуру, корпуса различных бытовых приборов и др.

Промышленное производство А. ц. освоено в США и ФРГ.

Лит. Справочник по пластическим массам, под ред М. И. Гарбара [и др.], т. 2, М., 1969, 227—230, Cellulose and cellulose derivatives, pt 2, N. Y.—L., 1954, p. 785, Malm C. J., Svensk Kem. Tidskr., **73**, № 10, 523—30 (1961).

Л. Г. Никологорская, М. В Прокофьева.

АЦИДОЛИЗ полимеров — см. *Обменные реакции*.

Б

БАКЕЛИТ — см. *Феноло-формальдегидные смолы.*

БАКЕЛИТОВЫЙ ЛАК — см. *Феноло-формальдегидные лаки и эмали.*

БАКТЕРИЦИДНЫЕ ВОЛОКНА — см. *Антимикробные волокна.*

БАЛАТА (balata) — продукт коагуляции млечного сока (латекса), добываемого из тропического гуттоносного дерева Mimusops balata. Коагуляция латекса происходит самопроизвольно, но значительно медленнее, чем латексов других гуттоносных растений. Ускоряют коагуляцию действием солнечного света или нагреванием. Для получения листовой Б. латекс наливают в мелкие подносы и сушат на солнце. При получении блок-балаты латекс упаривают до коагуляции, сушат и прессуют в большие блоки. Листовая Б.— более сухой и чистый продукт, чем блочная.

Товарная Б. состоит в основном из углеводорода — гутты, к-рая аналогична гутте *гуттаперчи*; она содержит также минеральные примеси, влагу и природные антиоксиданты. Технич. ценность Б. определяется содержанием в ней гутты.

Б. мягче, чем гуттаперча, так как содержит больше мягких смол, от к-рых зависят термопластичность и многие другие свойства продукта. Состав смол Б., как и смол гуттаперчи, мало изучен. Содержание смол в листовой Б. от 45 до 50%, в блок-балате — от 50 до 55%. Практически применяют Б. с разным содержанием смол, что определяется гл. обр. трудностью ее очистки. Нек-рое количество смол, оставленных в технич. Б., может быть полезным для улучшения формуемости изделий. Экстракцией Б. спиртами или кетонами можно получить белый роговидный продукт с содержанием гутты 96—98%.

Технич. Б.— кожеподобный продукт, цвет к-рого меняется от светло-желтого до коричневого. При 20 °С Б. закристаллизована; при нагревании до 50—70 °С она постепенно переходит в аморфное каучукоподобное состояние, приобретая при этом пластичность. Выше 70 °С Б. не содержит кристаллич. фазы и прозрачна. Эти изменения обратимы: при охлаждении до ~30 °С Б. теряет прозрачность и начинается ее кристаллизация. При темп-рах от —44 до —67 °С Б. становится хрупкой. Вышеупомянутые переходные температурные точки различны для разных сортов Б. и определяются ее составом, гл. обр. содержанием смол.

Из Б. могут быть получены производные — циклобалата, гидробалата, этилгидробалата, идентичные соответствующим производным натурального каучука и гуттаперчи по структуре, свойствам и способам получения. Б. вулканизуют теми же агентами, что и натуральный каучук и гуттаперчу.

По электроизоляционным свойствам, газо- и влагопроницаемости, термопластичности, химич. стойкости и другим свойствам Б. близка к гуттаперче; ее применяют для изготовления подводных кабелей, химически стойких резервуаров, упаковочных и уплотнительных материалов и др. Объемы потребления Б., так же как и гуттаперчи, сокращаются.

Лит. Cook L., Rubb. Age, **77**, № 6, 872 (1955), Dean J. N, India Rubber J., **106**, № 14, 365 (1944), № 15, 393 (1944), Kirchhof F., Gummi. Asbest. Kunststoffe, № 4, 302 (1963), Фельдман Р. И., Соколов С. И., Колл. ж., **20**, № 3, 388 (1958).

Г. Э. Бетц.

БЕЙЛИ КРИТЕРИЙ — см. *Долговечность.*

БЕЛКИ, протеины (proteins, Eiweißstoffe, protéines).

Содержание:

Классификация 246
Структура 246
Физические и химические свойства 252
Анализ 255
Выделение 255
Биосинтез 255
Значение 256

Белки — высокомолекулярные вещества природного происхождения, состоящие из соединенных амидной связью остатков *аминокислот.* Б. широко распространены в природе, входят в состав всех живых организмов и выполняют важнейшие функции.

Классификация

Удовлетворительная классификация Б. по их структурным и функциональным свойствам отсутствует. До сих пор распространена предложенная еще в 1908 классификация Б. по их растворимости, кислотности или основности, наличию в Б. небелковых компонентов. В соответствии с этими принципами Б. делят на простые Б., или протеины, сложные Б., или протеиды, а также на производные белков.

К простым относят Б., к-рые при полном гидролизе дают только аминокислоты. Сюда входят: альбумины (растворяющиеся в чистой воде); глобулины (растворяющиеся к присутствии солей); склеропротеины, или структурные Б., составляющие основное вещество кожи, соединительной ткани, роговых образований; проламины и глютелины — Б. растительного происхождения (первые растворяются в 70%-ном этаноле, вторые — в разбавленной щелочи); протамины и гистоны — содержат большое количество основных аминокислот, встречаются в веществе ядер клеток. К сложным Б. относят: комплексы Б. с *нуклеиновыми кислотами* (нуклеопротеиды), с *полисахаридами* (гликопротеиды и мукопротеиды), с липидами (липопротеиды), с окрашенными веществами (хромопротеиды), с остатками фосфорной к-ты (фосфопротеиды), с ионами тяжелых металлов (металлопротеиды). Наименее охарактеризованы производные Б.— продукты их частичного гидролиза, к-рые иногда наз. протеозами и пептонами; первые, в отличие от вторых, осаждаются из р-ра, насыщенного сульфатом аммония.

Б. также классифицируют по степени асимметрии их молекул на глобулярные и фибриллярные, по функциональным свойствам — на ферменты, гормоны, антитела и др.

Структура

При рассмотрении структуры Б. удобно пользоваться представлением о наличии в них разных уровней структурной организации: первичной, вторичной, третичной и четвертичной структур.

Первичная структура. Первичной структурой наз. полипептидную цепь с фиксированной в ней последовательностью расположения остатков аминокислот; сюда же относят ковалентные связи между отдельными участ-

ками полипептидной цепи, напр. дисульфидные связи между остатками цистеина.

Структурный остов Б.— полипептидная (или пептидная) цепь, образующаяся в результате взаимодействия α-аминных и α-карбоксильных групп аминокислот: ~CHR—CO—NH—CHR—CO~, где R — боковые группы или цепи. Валентные углы и межатомные расстояния в фрагменте полипептидной цепи представлены на рис. 1. Связь C—N, соединяющую остатки аминокислот, назыв. пептидной связью. Группа атомов CO—NH наз. пептидной группой; все атомы этой группы вследствие частично двойного характера связи C—N находятся в одной плоскости (планарность пептидной группы). Для описания конформации полипептидной цепи Б. принято использовать углы вращения вокруг связей остова цепи ~NH—C_αHR—C′O~. Углом φ обозначают угол вращения вокруг связи N—C_α, углом ψ — вокруг связи C_α—C′.

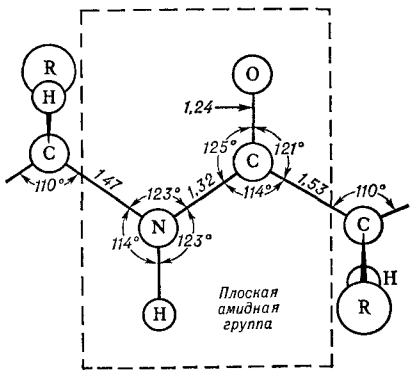


Рис. 1. Строение фрагмента полипептидной цепи (межатомные расстояния даны в Å, 1Å=0,1 *нм*).

В Б. входят остатки ок. 20 α-аминокислот стерич. L-ряда (см. *Аминокислоты*).

Количественный аминокислотный состав Б. определяют после их полного гидролиза в специальных автоматич. анализаторах. Такой анализ м. б. проведен в течение 1—2 дней при использовании 1 *мг* Б.

В изучении первичной структуры Б. достигнуты большие успехи. Установлена последовательность расположения остатков аминокислот во многих полипептидных цепях. Сэнгер (1953) впервые выяснил строение полипептидных цепей инсулина (21 и 30 остатков аминокислот) и дал химич. ф-лу этого Б. с локализацией дисульфидных связей. Расшифрована первичная структура многих десятков Б., в том числе таких крупных, как химотрипсиноген (245 остатков аминокислот) и субтилизин (275 остатков).

При расшифровке последовательности остатков аминокислот в Б частично гидролизуют полипептидную цепь, разделяют получающиеся фрагменты, определяют их аминокислотный состав и выясняют т. наз. N- и C-концевыми методами чередование в них аминокислотных остатков Применяя различные способы частичного гидролиза, устанавливают строение большого числа различных пептидных фрагментов, затем находят тождественные (перекрывающиеся) участки этих пептидов, по этим данным устанавливают последовательность расположения остатков в исходной цепи. Если молекула Б. состоит из нескольких полипептидных цепей, то их предварительно разделяют. Полипептидную цепь, состоящую из большого числа (более 150—200) остатков, предварительно подвергают селективному гидролизу на несколько частей (напр., обработкой бромцианом, обычно разрывающим пептидные связи около немногочисленных остатков метионина). Локализацию дисульфидных связей устанавливают частичным (обычно ферментативным) гидролизом, выделением пептидов с дисульфидными связями и разрывом этих связей окислением (напр , надмуравьиной к-той), каждую образующуюся пару пептидов с сульфогруппами цистеиновой к-ты разделяют, устанавливают строение пептидов и находят их места в уже расшифрованной полипептидной цепи.

Как уже отмечалось, при изучении первичной структуры пользуются N- и C-концевыми методами, позволяющими установить природу остатка аминокислоты, находящегося на N-конце и C-конце полипептидной цепи со свободными группами α-NH_2 и α-COOH соответственно. N-Концевую аминокислоту определяют обработкой 2,4-динитрофторбензолом (метод Сэнгера), 1-диметиламино-5-нафталинсульфохлоридом (дансильный метод) или фенилизотиоцианатом (метод Эдмана). Последний метод позволяет последовательно отщеплять по одной аминокислоте с N-конца, этот метод положен в основу конструкций разрабатываемых автоматич. анализаторов аминокислотных последовательностей в Б. (секвенаторов). C-Концевые аминокислоты определяют ферментативным методом путем последовательного отщепления аминокислот карбоксипептидазой, т. к. надежных химич. методов их определения пока нет

Известен также метод пептидных карт, позволяющий устанавливать незначительные различия в первичной структуре родственных Б. Для этого Б. частично гидролизуют специфич. протеолитич. ферментами (особенно удобен трипсин, разрывающий пептидные связи у карбонильных групп остатков лизина и аргинина), затем пептиды каждого Б разделяют электрофорезом и распределительной хроматографией При сравнении полученных пептидных карт различных Б оказывается, что все идентичные пептиды располагаются в определенных (одних и тех же) местах, за исключением пептидов, по к-рым Б отличаются друг от друга Этим методом впервые обнаружено, что при замене одного остатка глутаминовой к-ты в молекуле гемоглобина на остаток валина образуется серповидноклеточный гемоглобин, встречающийся при одном из видов анемии. Методом пептидных карт изучают генетич. аспекты эволюционных изменений Б. и выявляют изменения Б. при различных заболеваниях.

Наряду с успехами в области химич. анализа первичной структуры Б. существенные достижения имеются в органич. синтезе полипептидов и Б. заданного строения. Синтетич. полипептиды-гормоны (в том числе 25-членный адренокортикотропный гормон) широко применяют в качестве лечебных препаратов. Синтезирован природный адренокортикотропный гормон, состоящий из 39 аминокислотных остатков. Удалось синтезировать два белка: инсулин и рибонуклеазу, в состав полипептидной цепи к-рой входят 124 остатка аминокислот. Заслуживает внимания твердофазный синтез, на основе к-рого можно автоматизировать процесс получения даже сравнительно крупных пептидов.

Разнообразие остатков аминокислот и большое их общее число в Б. должно, казалось бы, обусловливать существование бесконечного множества Б. На самом деле в процессе эволюции оставались только Б., в к-рых изменения первичной структуры не нарушали функциональных свойств и, следовательно, определенного типа структуры молекул. Поэтому число встречающихся групп Б. может быть не так уж и велико. Напр., исследования первичной структуры цитохромов у самых разнообразных организмов показало, что даже у цитохромов дрожжей и человека имеется большое сходство в первичной структуре. Следует также отметить, что никаких явных закономерностей в чередовании остатков аминокислот в полипептидной цепи не обнаружено. Очевидно, образование первичной структуры в процессе эволюции происходило в соответствии с необходимостью придания Б. определенных функциональных свойств.

Вторичная структура. Вторичной структурой наз. регулярную конфигурацию участков полипептидной цепи, получающуюся в результате определенного расположения остатков аминокислот друг относительно друга. Обнаружены и сравнительно хорошо изучены два типа вторичных структур: свернутая в спираль полипептидная цепь (α-спираль) и растянутые параллельно расположенные участки цепи (плоские складчатые слои, или β-структура).

α-Спираль. На основании рентгенографич. определения строения нек-рых аминокислот и простых пептидов Полинг и Кори определили в этих соединениях размеры межатомных расстояний и валентных углов. Затем на основании общих молекулярно-физич. представлений Полинг постулировал ряд положений и предсказал (1951) α-спиральную конфигурацию как универсальную структуру полипептидной цепи (рис. 2). α-Спираль характеризуется планарностью пептидной группы, максимальным насыщением водородных связей между CO- и NH-группами пептидной цепи, направлением этих связей вдоль оси спирали. На один виток спирали приходится 3,60 остатков аминокислот, смещение (трансляция) вдоль оси на остаток равно 0,15 *нм* (1,5 Å), шаг спирали 0,544 *нм* (5,44 Å), радиус 0,187 *нм* (1,88 Å). Остов спирали составляет цепочка атомов ~N—C—C—N—C—C—N—C—C~, боковые группы ос-

татков аминокислот направлены наружу и находятся вне спирали.

Пептидная цепь м. б. закручена как в правую, так и в левую спирали, но, по-видимому, правая спираль из остатков L-аминокислот стабильнее, чем левая. Результаты, полученные для ряда Б., говорят о присутствии в них правых спиралей.

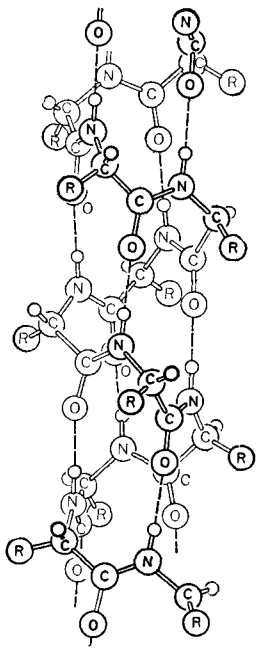


Рис. 2. α-Спиральная конформация полипептидной цепи (пунктирными линиями указаны водородные связи).

Последующие исследования Б. в общем подтвердили правильность теоретич. положений Полинга, однако во многих случаях степень спирализации полипептидной цепи оказалась далекой от возможной. Если в миоглобине и гемоглобине степень α-спирализации достигает 75%, то в лизоциме она равняется 40%, а в химотрипсине 3%. Это объясняется деформирующим действием остатков пролина, а также значительным взаимодействием боковых групп остатков аминокислот между собой. Последнее обстоятельство не учитывалось в идеализированной модели Полинга. Таким образом, по современным представлениям α-спираль является одной из возможных конфигураций полипептидной цепи в Б.

β-Структура, или структура плоских складчатых слоев (рис. 3), рассмотрена Полингом в качестве альтернативы α-спирали. В этом случае полипептидные

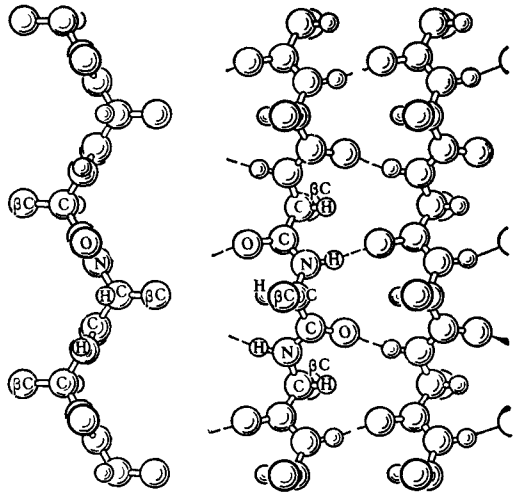


Рис. 3. Модель β-структуры (пунктиром указаны водородные связи, слева — вид цепи сбоку).

цепи растянуты, уложены параллельно друг другу и связаны между собой водородными связями между пептидными группами. Остов цепи не лежит в одной плоскости; вследствие небольших изгибов при C_α-углеродных атомах слой слегка волнистый. Боковые группы (R) остатков аминокислот располагаются перпендикулярно плоскости слоев. В зависимости от направления полипептидных цепей, к-рое условно выбрано от N- к C-концу, различают два типа складчатых структур: из параллельных и антипараллельных цепей. Подобный тип структур имеется в фибриллярных белках и обнаружен недавно в глобулярных Б.

Третичная структура. Под третичной структурой понимают характер расположения полипептидной цепи в глобулах Б. В случае биологически активных Б. вследствие своеобразной укладки полипептидной цепи нек-рые функциональные группы остатков аминокислот приходят в контакт, в результате чего и образуется активный центр.

В стабилизации структуры Б. решающее значение имеет кооперативное действие ряда связей, условно названных вторичными (в отличие от «первичной» пептидной связи); к таким связям относят водородные, солевые, ван-дер-ваальсовы, дисульфидные, гидрофобное взаимодействие, поперечные связи между различными участками цепи за счет координационно-связанных металлов.

Знания тонких деталей третичной структуры ограничены лишь несколькими примерами (миоглобин, лизоцим, химотрипсин, рибонуклеаза, карбоксипептидаза, папаин, субтилизин, инсулин и др.), для к-рых методами рентгеновской кристаллографии определены структуры с разрешением порядка 0,2 *нм* (2 Å).

Большие успехи в технике рентгеноструктурного анализа Б. и получении изоморфных производных с тяжелыми атомами позволяют предполагать, что появятся модели атомной структуры молекул и других белков.

Ограниченный фактич. материал еще не позволяет говорить об общих закономерностях строения молекул глобулярных белков. Однако можно полагать, что белковые молекулы во многих случаях должны иметь конформацию, при к-рой максимальное число гидрофобных боковых групп остатков аминокислот находится внутри глобулы, а гидрофильные группы располагаются на ее поверхности в контакте с окружающей водной средой. Этот принцип построения глобулярных Б. предложен С. Е. Бреслером и Д. Л. Талмудом (1944).

Интересная особенность третичной структуры Б.— конформационная гомогенность, т. е. однотипность пространственной структуры всех молекул данного Б., подтверждающаяся самой возможностью ее выявления методами рентгеновской кристаллографии. Широко распространено представление, что первичная структура определяет третичную. Это подтверждается ренатурацией ряда Б. путем специфич. скручивания полипептидной цепи из развернутого состояния (рибонуклеаза и др.). Однако при этом следует иметь в виду, что немаловажное значение при формировании третичной структуры могут играть условия биосинтеза Б. в клетке, напр. последовательное закручивание участков растущей полипептидной цепи.

Большое значение для функционирования Б. в качестве биологически активных веществ может иметь конформационная лабильность их молекул. Очевидно, имеются локальные изменения конформации, напр. в области активного центра ферментов.

Четвертичная структура. Этот термин относится к макромолекулам, в состав к-рых входит несколько полипептидных цепей (субъединиц). При этом речь идет не о беспорядочной агрегации молекул из одной полипептидной цепи, а об образовании в значительной степени уникальных и, очевидно, монодисперсных макромолекул. Следует отметить, что Б. с четвертичной структурой широко распространены и, по-видимому, этот уровень морфологич. организации типичен для многих Б. с мол. массой больше 50 000. Отдельные субъединицы в таких Б. соединены вторичными (водородными, солевыми, гидрофобными, дисульфидными и др.) связями. Разрыв этих связей при действии тех или иных агентов (изменение pH, ионной силы, темп-ры; действие мочевины, гуанидинхлорида, детергентов и пр.) приводит к диссоциации

Б. на субъединицы. Удаление диссоциирующих агентов может привести к реассоциации и образованию исходных макромолекул из субъединиц.

Механизм образования Б. с четвертичной структурой в клетках пока мало изучен. В опытах in vitro (вне организма) в соответствующих условиях удается довольно легко получить нек-рые Б. с четвертичной структурой из отдельных субъединиц; поэтому весьма вероятно, что такие Б. образуются путем самосборки.

Б. с четвертичной структурой привлекают внимание потому, что именно наличие четвертичной структуры обусловливает ряд важных свойств Б., необходимых для выполнения важных биологич. функций. Так, четвертичная структура определяет функции опорных (структурных) белков, напр. коллагена, ферментативную функцию ряда ферментов, иммунные свойства антител (γ-глобулинов) и т. д. При нарушении четвертичной структуры утрачиваются соответствующие свойства этих Б. Еще большее общебиологич. значение имеет участие Б. с четвертичной структурой в регуляторных системах живых организмов. Особого внимания в этом отношении заслуживает аллостерич. регуляция.

Аллостерическая регуляция осуществляется воздействием не на активный центр молекулы Б., а на другой (аллостерич.), посредством к-рого осуществляется регуляция активного центра, напр. активация присоединения кислорода к гемоглобину. Гемоглобин пока единственный Б. с четвертичной структурой, для к-рого определена структура с разрешением 0,3 *нм* (3 Å). Этот Б. состоит из двух пар субъединиц (α- и β-цепи), каждая из к-рых по своей третичной структуре практически идентична миоглобину и имеет такой же, как в миоглобине, активный центр. Присоединение первой молекулы кислорода активирует присоединение молекул кислорода к остальным трем атомам железа гем-групп др. субъединиц. Зависимость насыщения кислорода от его парциального давления имеет S-образный вид. Как показал Перутц (1960), присоединение и отдача кислорода сопровождается существенными конформационными изменениями четвертичной структуры — смещением субъединиц на расстояние порядка 0,7 *нм* (7 Å). Родственный гемоглобину миоглобин, не имеющий четвертичной структуры, подобным свойством не обладает. Второй сравнительно хорошо изученный пример аллостерич. Б.— фермент аспартаткарбамоилтрансфераза — первый фермент в цепи реакций биосинтеза пиримидиновых производных. Этот фермент (мол. масса 300 000) состоит из двух субъединиц с мол. массой 90 000, осуществляющих катализ, и четырех регуляторных субъединиц с мол. массой по 30 000. Конечный продукт указанной цепи реакций (цитидинтрифосфат) взаимодействует с регуляторными субъединицами, в результате чего активность фермента снижается и вся цепь реакций прекращается (регуляция по типу обратной связи).

Для Б. с четвертичной структурой характерна конформационная лабильность, имеющая существенное значение для выполнения биологич. функций. Эта лабильность выражается в «движении» отдельных субъединиц в макромолекуле. При этом могут происходить небольшие изменения конформации полипептидных цепей внутри субъединиц.

Для фибриллярных Б., представляющих собой сильно асимметричные образования из вытянутых и часто параллельно расположенных полипептидных цепей, окончательных моделей строения пока нет.

Из фибриллярных Б. наиболее изучен коллаген, составляющий основную массу коллагеновых волокон соединительной ткани, кожи, сухожилий, костей; его мол. масса ок. 300 000. Молекулы коллагена имеют длину 280 *нм* (2800 Å), толщину 1,5 *нм* (15 Å) и состоят из скрученных вместе трех спиральных полипептидных цепей (α1-, α2- и α3-цепи). Длина проекции аминокислотного остатка на ось спирали равна 0,29 *нм* (2,9 Å). В молекуле различают неполярные и полярные участки. В неполярные участки входит глицил-пролил-R, где R — остаток оксипролина или др. аминокислоты. Последовательность в полярных участках не установлена. Важное свойство коллагена — способность к тепловой денатурации, наз. «свариванием» коллагена. При этом происходит распад трехспиральной структуры и сворачивание отдельных полипептидных цепей в беспорядочные клубки. Продукты такого «сваривания» наз. желатиной. Наименее деградированную желатину из коллагена получают в р-рах при темп-ре порядка 35 °С. Менее изучены др. фибриллярные Б. В полипептидной цепи фиброина шелка тутового шелкопряда преобладают участки, в к-рых остатки глицина чередуются с остатками аланина и серина. Полипептидные цепи вытянуты и уложены параллельно друг другу в складчатые слои. Предполагается, что волокна фиброина содержат упорядоченные (кристаллич.) участки, к-рые чередуются с аморфными участками. Последние более разнообразны по аминокислотному составу. Белки волос, шерсти и др. роговых образований (кератины), по-видимому, состоят из нескольких α-спиральных полипептидных цепей, скрученных вместе подобно веревкам в канате. Они отличаются большим содержанием остатков цистина, обусловливающих существование большого количества дисульфидных связей между полипептидными цепями, высокую стабильность и нерастворимость волокон.

Физические и химические свойства

Физич. и химич. свойства Б. определяются их высокомолекулярной природой, компактностью укладки и неразветвленностью полипептидных цепей, специфич. химич. природой и взаимным расположением остатков аминокислот. Определенное влияние на свойства сложных Б.— протеидов, оказывает природа компонента, с к-рым Б. связан.

Нек-рые физич. характеристики Б. приведены ниже:

Мол. масса	от 6000 до $1 \cdot 10^6$ (у протеидов м. б. и выше)
Константы седиментации $s^0_{20,w}$	от 1 *S* до 20 *S* (и выше)
Парциальный уд. объем, $м^3/кг$ [$см^3/г$]	$(0,7-0,75) \cdot 10^{-3}$ [0,7—0,75]
Характеристич. вязкость (для глобулярных белков) [η], *дл/г*	0,04 (для р-ров фибриллярных Б. значительно выше)
Константа диффузии *D*, $м^2/сек$ ($см^2/сек$)	$\sim 10^{-11}$ ($\sim 10^{-7}$)
Уд. инкремент показателя преломления, $м^3/кг$ ($см^3/г$)	$\sim 1,9 \cdot 10^{-6}$ ($\sim 0,0019$)

Максимум поглощения в УФ-области спектра находится вблизи 280 *нм*, поглощение резко увеличивается при 185—240 *нм*, что, очевидно, обусловлено возбуждением электронов азота пептидной группы.

В ИК-области спектра Б. поглощают за счет CO- и NH-групп в области 1600 и 3100—3300 $см^{-1}$. Исследование спектров и *дихроизма* в этой области позволяет изучать водородные связи и их направление в Б. Значение уд. оптич. вращения Б. отрицательно и колеблется в широких пределах около среднего значения порядка —50°. При нарушении регулярных вторичных структур глобулярных Б. при денатурации происходит сдвиг значения этой величины в отрицательную область. Исследования дисперсии оптич. вращения, эффекта Коттона и кругового дихроизма широко используют для изучения степени спирализации в Б. и регулярных структур вообще.

Б.— амфолиты, т. к. содержат кислые и основные группы; pK титруемых групп в Б. имеют след. значения:

α-карбоксильная	3,0—3,6
ω-карбоксильная	3,0—4,7
гидроксильная тирозина	9,8—10,4
сульфгидрильная	9,1—10,8
имидазольная	5,6—7,0
α-аминная	7,5—8,4
ε-аминогруппа лизина	9,7—10,6
гуанидиновая аргинина	12,0—13,0

Диссоциация этих групп определяет наличие заряда на молекулах Б. и, следовательно, подвижность в электрич. поле (электрофорез). Значение электрофоретич. подвижности Б. имеет порядок 10^{-5} $см^2/(в \cdot сек)$ и зависит от pH и ионной силы. Значение pH, при к-ром нет избытка отрицательных или положительных зарядов, наз. изоэлектрич. точкой Б.

Для определения мол. масс Б. широко пользуются *ультрацентрифугированием*: методами седиментационного равновесия и неустановившегося равновесия Арчибальда — Тротмана. Реже применяют методы *светорассеяния*, *осмометрии*, метод рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и др. В последнее время распространение получает метод *гель-фильтрации* на сефадексе при калибровке с помощью Б. с известной мол. массой. Этот метод уступает другим по точности, но достаточно прост и не требует сложного оборудования.

Одно из важных свойств Б.— способность к денатурации (нарушению конформации полипептидных

цепей; вторичной и третичной структуры без разрыва пептидных связей). При денатурации утрачиваются присущие нативному Б. свойства (биологич. активность, способность кристаллизоваться, растворимость и др.). Денатурацию Б. обычно вызывают: нагревание р-ров (выше 60 °С), подкисление (pH<3—4) или подщелачивание (pH>10), облучение УФ-светом или ультразвуком; добавление мочевины или гуанидинхлорида, а также органич. растворители, соли тяжелых металлов, детергенты и др. Денатурация Б. может происходить на поверхности раздела фаз при образовании пены (перемешивание или встряхивание р-ров). При денатурации нарушается укладка полипептидных цепей и происходит их разворачивание. Степень денатурации м. б. различной — от незначительных структурных изменений до полного нарушения расположения полипептидных цепей. Денатурацию изучают посредством *вискозиметрии*, исследованием дисперсионных параметров оптич. вращения и др. В случае фибриллярного Б.— растворимого коллагена (проколлагена) денатурационные изменения сопровождаются разрушением спиральной структуры и образованием из отдельных полипептидных цепей беспорядочно свернутых клубков.

При нагревании с к-тами, щелочами или протеолитич ферментами Б. гидролизуются с освобождением аминокислот. Полный гидролиз Б. происходит при их кипячении с 6 н. соляной к-той в течение 12—70 *ч*. При кислотном гидролизе получаются L-аминокислоты (рацемизация отсутствует). Триптофан при кислотном гидролизе распадается полностью; глутамин и аспарагин превращаются в соответствующие аминокислоты. Для получения триптофана и указанных амидов проводят полный ферментативный гидролиз смесью папаина, лейцинаминопептидазы и карбоксипептидазы.

Действие различных реагентов на функциональные группы белков

Реагенты и оптимальные условия реакций	аминогруппа	гуанидиновая	имидазольная	индольная	алифатич гидроксильная	амидная	тиоэфирная	дисульфидная	сульфгидрильная	фенольная	карбоксильная
Окислители											
Иодозобензоат, порфириндин, феррооцианид, иод (pH 7, 0,001—0,01 М, 0—25 °С, 5—30 *мин*)											
Окислительные свойства иода проявляются при более высокой концентрации иодид-ионов (pH1—7)	—	—	—	—	—	—	—	—	3+	—	—
Перекись водорода (pH6,6, 0,005М, 25° С, 0,5—40 *ч*)	0	0	0	0	—	—	2+	0	3+	0	—
Восстановители											
Цистеин, тиогликолевая к-та, тиогликоль, цианид, сульфит (pH7—8, 0,001—0,1 М, 25° С, 0,5—4 *ч*)	—	—	—	—	—	—	—	3+	—	—	—
Алкилирующие агенты											
Иодацетат, иодацетамид (pH7—8, 0,05—0,1 М, 0—25 °С, 0,5—2 *ч*)	±	0	0	0	0	—	0	—	2+	±	—
Динитрофторбензол (pH7—8, 0,17 М, 25° С, 2 *ч*)	3+	—	+	0	0	—	0	—	3+	3+	—
Ацилирующие агенты											
Кетен (pH5—8, 0—25 °С; 5—30 *мин*)	3+	—	0	±	±	—	—	—	+	2+	—
Уксусный ангидрид (pH7—8; 0° С, 30 *мин*)	3+	—	—	—	—	—	—	—	—	±	—
Фенилизоцианат [pH7—8, 0—25° С, 0,5—2 *ч*; отношение количества реагента к Б. равно (0,5—2,5)/1]	3+	±	0	0	—	—	—	—	3+	?	—
Недокись углерода (pH5—8, 0—25 °С; 5—30 *мин*)	2+	—	—	0	—	—	—	—	3+	2+	—
Азиды, бензоил-, карбобензокси-, бензолсульфонилхлориды (pH7—9; 0—25° С, 0,5—2 *ч*, ограниченное кол-во реагента)	3+	0	0	0	—	—	—	—	+	±	—
Пятиокись фосфора (в 100%-ной фосфорной к-те, несколько дней, 25° С)	—	—	—	—	3+	—	—	—	—	—	—
Конц. серная к-та (—18—0° С, 10—30 *мин*)	—	—	—	—	3+	—	—	—	3+	+	—
Азотистая к-та (pH4; 1 М, 0° С, 30 *мин*)	3+	—	0	+?	—	—	0	—	3+	2+	—
Формальдегид (pH7—8, 1—2 М, 25° С; 1 *ч*)	3+	+	0	—	—	—	—	—	±	—	—
Формальдегид (pH11, 1—2 М; 25° С, 10 *мин*)	3+	3+	—	3+	—	3+	0	0	+	—	—
Иприт (pH5—6, 25° С, 0,5—4 *ч*)	—	—	+	0	—	—	+	—	3+	?	2+
Спирт — кислота (0,01—0,1 М р-р минеральной к-ты в абсолютном спирте, 0—25° С, 1—2 дня)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3+
Окиси этилена, пропилена, эпихлоргидрина (pH5—6; 1—2 М, 25° С, 1—4 дня)	+	0	0	0	—	—	0	—	2+	2+	3+
Метилдиазоацетат, диазоацетамид (pH5 для эфира, pH6 для амида; 0° С, SH-группу можно блокировать солями ртути)	—	—	—	—	—	—	—	—	2+	—	3+
n-Хлормеркурибензоат (pH7; 10^{-5}—10^{-2} М, 25° С; 5—30 *мин*)	—	—	—	—	—	—	—	—	3+	—	—
Двухлористая ртуть, прочие соли ртути (при добавлении стехиометрич к-ва, реакция только с SH-группами)	—	—	—	—	—	—	—	—	3+	—	?
Соединения диазония (pH7—9; 25° С, 30 *мин*, ограниченное к-во реагента)	0	—	3+	+	—	—	—	—	0	2+	—
0-Метилизомочевина (pH10,5—11, 0,5 М, 0° С; 3 *сут*)	3+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечания «+» Реакции в данных условиях протекают; «±» могут протекать, но могут и не протекать, «—» не протекают, «о» возможны, но сведений нет, «?» недостаточно сведений Цифры при знаке характеризуют скорость реакции.

Б. осаждаются из р-ров фосфорновольфрамовой, фосфорномолибденовой, салициловой, трихлоруксусной и пикриновой к-тами.

Химич. реакции Б. определяются реакционной способностью боковых функциональных групп аминокислот, к-рые могут изменяться вследствие их специфич. сочетания или окружения. Кроме того, нек-рые функциональные группы м. б. скрыты в молекулах Б. и освобождаться при нарушении нативной структуры (денатурации). Действие различных химич. реагентов на функциональные группы Б. характеризуется данными таблицы (стр. 253—254).

Анализ

Б. дают ряд цветных реакций, используемых гл. обр. для их качественного анализа. Важнейшими из них являются: 1) биуретовая реакция — с солями меди (в щелочной среде), при этом образуются медные биуретовые комплексы с пептидной группой CO—NH; 2) ксантопротеиновая реакция — с конц. HNO_3, в этом случае развивается желтая окраска за счет нитрования ароматич. колец; 3) Миллона реакция — с азотнокислыми солями закиси и окиси ртути в азотной к-те. Б. дают красное окрашивание за счет образования ртутных солей нитропроизводных остатков тирозина; 4) Адамкевича реакция — с серной к-той, добавляемой к р-ру Б. в глиоксиловой к-те. На границе соприкосновения жидкостей появляется фиолетовое кольцо, что обусловлено реакцией с индольными кольцами остатков триптофана; 5) Паули диазореакция — с диазобензолсульфокислотой, к-рая дает с Б. красное окрашивание за счет реакции диазосочетания с остатками тирозина и гистидина; 6) Сакагучи реакция — с гипохлоритами и α-нафтолом, к-рые дают с остатками аргинина в Б. красное окрашивание; 7) при кипячении р-ра Б. с уксуснокислым свинцом в щелочной среде р-р темнеет вследствие наличия в нем остатков цистеина и цистина.

Количественно Б. можно определить: 1) по общему азоту методом Къельдаля — кипячением Б. в конц. серной к-те. Полученный сульфат аммония обрабатывают щелочью, а освобождающийся аммиак поглощают титрованной H_2SO_4; 2) колориметрически — по методу Лоури (сочетание биуретовой реакции на пептидные группы с реакцией на остатки ароматич. аминокислот). В лабораторной практике при необходимости серийных определений количества Б. в р-рах широко пользуются спектрофотометрией при 280 *нм*.

Выделение

Б. обычно выделяют из тканей и органов, клеток и субклеточных элементов животных и растений, а также из микроорганизмов. Получение чистых препаратов Б. в большинстве случаев довольно трудная задача. Б. обычно экстрагируют разб. р-рами солей, к-т и щелочей. Получающиеся сложные смеси подвергают фракционированию. Широко применяется фракционное осаждение (неорганич. солями, особенно сульфатом аммония, этанолом, ацетоном), изменение pH, ионной силы, темп-ры. Широко распространены методы хроматографии на ионообменных смолах (гл. обр. на целлюлозной основе), а также методы *гель-фильтрации*. Критериями чистоты Б. являются гомогенность при седиментации в ультрацентрифуге, электрофорезе и хроматографии. Нерастворимые Б. очищают от растворимых примесей водными р-рами солей, к-т, щелочей, органич. растворителями.

Биосинтез

Б. синтезируются в субклеточных частицах — рибосомах, представляющих собой нуклеопротеиды (комплексы рибонуклеиновых к-т и белков). Информация о первичной структуре Б., т. е. о последовательности остатков аминокислот, «хранится» в соответствующем гене — участке дезоксирибонуклеиновой к-ты (ДНК); она «записана» здесь в виде определенного сочетания нуклеотидных триплетов (кодонов). Эта информация передается путем синтеза на цепи ДНК комплементарной цепи матричной рибонуклеиновой к-ты (м-РНК). Последняя попадает в рибосомы и является здесь рабочей матрицей при синтезе Б. С другой стороны, в рибосомы поступают активированные аминокислоты. Активация аминокислот происходит в присутствии аденозинтрифосфорной к-ты, ферментов аминоацил-т-РНК-синтетаз и транспортных РНК (т-РНК). Через стадию аминоациладенилатов получаются производные аминокислот — аминоацил-т-РНК, к-рые и поступают в рибосомы. Здесь в присутствии м-РНК, ионов магния, гуанозинтрифосфата происходит распад комплексов аминоацил-т-РНК и включение остатков аминокислот в растущую полипептидную цепь. Наличие в т-РНК участков, комплементарных определенным кодирующим триплетам в м-РНК, обусловливает определенную последовательность расположения остатков аминокислот в синтезируемой полипептидной цепи. Механизм формирования пространственной структуры Б. остается до конца невыясненным.

Выяснение механизма биосинтеза Б.— одно из выдающихся достижений науки.

Значение

Б. обусловливают структурные, энергетич. и функциональные основы процессов жизнедеятельности, с ними связаны характерные черты живых организмов — рост, проявление наследственности, движение и др. Все биохимич. процессы осуществляются при участии биокатализаторов — ферментов, к-рые играют также важную роль в регуляции определенно направленных химич. превращений. В регуляции обмена веществ важное значение имеют Б.-гормоны; Б.-антитела несут важные защитные функции, обусловливая явления иммунитета. Б. входят в состав мышечных элементов и определяют механохимич. функции. Из Б. образуются опорные ткани; входя в состав мембран и оболочек клеток, наряду со структурной ролью они проявляют и функциональные свойства.

Б.— необходимая составная часть продуктов питания; с обработкой Б. постоянно имеют дело в пищевой и легкой пром-сти, при произ-ве кожевенных материалов, желатины, клеев и др. Из Б. получают *белковые искусственные волокна* и *белковые пластики*. Важное значение имеет обработка Б. при производстве медицинских препаратов (гормонов, токсинов, антисывороток, кровезаменителей и др.).

Лит.: Бреслер С. Е., Введение в молекулярную биологию, М.— Л., 1966, Гауровиц Ф., Химия и функция белков, пер. с англ., М., 1965, Гринштейн Дж., Виниц М., Химия аминокислот и пептидов, пер. с англ., М., 1965, Йиргенсонс Б., Природные органические макромолекулы, пер. с англ., М., 1965; Белки, под ред. Г. Нейрата и К. Бейли, пер. с англ., т. 1—3, М., 1956—59, Физические методы исследования белков и нуклеиновых кислот, под ред. Ю. С. Лазуркина, М., 1967; Бэйли Д., Методы химии белка, пер. с англ., М., 1965. The proteins, ed. H. Neurath, 2 ed., v. 1—5, N.Y.— L., 1963—70, Advances in protein chemistry, v. 1—24, N.Y., 1945—70.

В. О. Шпикитер.

БЕЛКОВЫЕ ИСКУССТВЕННЫЕ ВОЛОКНА (artificial protein fibres, Proteinkunstfasern, fibres artificielles protéiniques) — искусственные волокна, формуемые из растворов белков животного или растительного происхождения. Практич. применение в качестве сырья для производства этих волокон нашли казеин молока, зеин кукурузных семян, а также белки, извлекаемые из земляных орехов (арахиса) и соевых бобов.

На основе казеина молока получены волокна: казеиновые (СССР), ланиталь (Италия), аралак (США) и ряд разновидностей этих волокон — файбролен, меринова (США) и др. Волокна на основе белка земляного ореха (ардиль) производятся в Англии. В США разработан способ выделения белка из соевых бобов и производства из него волокон

с о й л о н. На основе белка кукурузных зерен (зеина) получены волокна в и к а р а (США). В последние годы внимание исследователей обращено на разработку способов получения Б. и. в. на основе коллагена. Такие волокна могут рассасываться в организмах и поэтому представляют большой интерес для использования в медицинских целях (см. *Медицинские нити*).

Получение. Общая схема производства Б. и. в. та же, что и для других искусственных волокон. Белки растворяют; р-р после фильтрации и обезвоздушивания продавливают через фильеры в осадительную ванну для получения волокон. Пучки волокон собирают в общий жгут, к-рый вытягивают, режут, дубят, промывают и сушат.

Ввиду того что белки не могут быть переведены в расплавленное состояние, волокна на их основе формуют только из р-ра. Растворитель — обычно слабый р-р щелочи. Т. к. последний вызывает деструкцию (гидролиз) белков, то их следует растворять в мягких условиях, лучше всего при 20 °С и концентрации едкого натра не более 0,5%. При хорошем перемешивании в течение 5—6 *ч* удается получить раствор белка концентрацией 15—20% (динамическая вязкость 3,5—5,5 *н сек/м²*, или 35—55 *пз*).

Смесь нескольких партий р-ра белка дважды фильтруют, обезвоздушивают под вакуумом и подают на отстаивание или созревание. При созревании повышается асимметрия макромолекул в р-ре, что облегчает формование и способствует получению волокон лучшего качества.

При применении т. наз. детергентов, напр. натриевых солей сульфированных высших спиртов, растворение белков сопровождается повышением асимметрии макромолекул. При этом вязкость и прядильная способность р-ра повышаются. Детергенты не вызывают деструкции белков.

Б. и. в. формуют обычно однованным способом при 20—30 °С со скоростью 0,65—1,0 *м/сек* (см. *Формование волокон*). В состав осадительной ванны входят серная к-та (10—40 *г/л*) для нейтрализации щелочи и осаждения белков, а также сульфат натрия (200—300 *г/л*) или сульфат цинка для ускорения осаждения белков. Нередко в состав ванны вводят также формальдегид и другие добавки.

Б. и. в. вследствие их низкой прочности, особенно в мокром состоянии, обычно выпускают только в виде штапельного волокна. Для этого применяют фильеры с числом отверстий 5000—10 000. Волокна с нескольких фильер собирают в общий жгут и без промывки водой направляют на резку и дубление. В результате дубления (вследствие образования межмолекулярных связей при воздействии на белки формальдегида, солей многовалентных металлов или др. полифункциональных соединений) снижается растворимость Б. и. в., повышается их прочность, уменьшается усадка при воздействии кипящей воды и улучшается сопротивление сминанию. В нек-рых случаях для устранения усадки волокон в горячей воде их подвергают ацеталированию или дополнительной обработке формальдегидом или хромовыми солями. После отделки волокна промывают, отжимают, сушат и упаковывают.

Окрашенные Б. и. в. можно получить крашением в массе (при формовании) или поверхностным крашением готовых волокон и изделий из них. Методы крашения Б. и в., шерсти и натурального шелка во многом сходны. Б. и. в. окрашивают кислотными, протравными и др. красителями, применяемыми для крашения шерсти. Учитывая свойства Б.и.в., при их крашении необходимо поддерживать pH красильной ванны равным 4, применять не сильные минеральные к-ты, а уксусную к-ту, кипятить волокна не более 30 *мин*, избегать сильного отжима и вытягивания (см. *Крашение волокон*, *Крашение химических волокон в массе*).

Свойства Б. и. в. отличаются хорошими теплозащитными свойствами и мягкостью. Они не свойлачиваются, но улучшают способность шерсти к свойлачиванию и, следовательно, способствуют перемещению шерстяных волокон при валке. Плотность волокон колеблется от 1,26 до 1,31 *г/см³*, диаметр от 20 до 50 *мкм* (номера выпускаемых Б. и. в. могут быть от 500 до 3000).

Прочность при растяжении Б. и. в. в сухом состоянии составляет от 7 до 10 *гс/текс*. Зеиновые волокна, выработанные с вытягиванием, имеют прочность 14—17 *гс/текс* (160—210 *Мн/м²*, или 16—21 *кгс/мм²*). При смачивании водой Б. и. в. теряют 50—70% прочности. Удлинение Б. и. в. при растяжении в сухом состоянии составляет 20—40%, а при смачивании водой — 60—70%. Низкие механич. свойства Б. и. в. ограничивают объем их производства.

Поперечный срез Б. и. в. почти круглый с характерными пустотами (это свойство используют при идентификации Б. и. в.). Поверхность волокон гладкая. Водопоглощение на воздухе при 60—65%-ной влажности и темп-ре 20 °С составляет от 11 до 14%. Цвет волокон может быть от белого (светло-серого) до рыжего. Волокна, обработанные солями хрома, имеют зеленоватый оттенок.

Атмосферостойкость Б. и. в. почти такая же, как у шерстяных волокон. Б. и. в. устойчивы к воздействию слабых р-ров минеральных к-т, напр. серной, но неустойчивы в р-рах едких щелочей, особенно при повышенной темп-ре. После дубления волокна могут противостоять действию аммиака и р-ров бикарбоната натрия. Обычные органич. растворители не повреждают Б. и. в., что делает возможным сухую химич. чистку изделий из них. Многие виды Б. и. в. разъедаются молью, часто в такой же мере, как шерсть.

Переработка и применение. Б. и. в. вследствие невысокой прочности при растяжении, особенно в мокром состоянии, обычно перерабатывают в смеси с другими волокнами. Толщина Б. и. в., как правило, почти такая же, как у шерсти, что улучшает условия переработки их смеси. В чистом виде Б. и. в. используют для изготовления стеганых изделий, войлока, для набивки подушек. Малая электризуемость и наличие извитости облегчают текстильную переработку Б. и. в.

В смеси с шерстью Б. и. в. перерабатывают в высококачественные сукна, фетровые изделия, одеяла и др., в смеси с хлопком — в пижамные и сорочечные ткани. Пряжу из смеси Б. и. в. с хлопком, вискозным волокном или другими волокнами можно применять для изготовления костюмных тканей, спортивной одежды, а также бельевых и вязаных изделий. Нательные изделия, включающие Б. и. в., не вызывают раздражения кожи и неприятных ощущений. Б. и. в. в смеси с полиамидными волокнами, напр. с капроном и анидом, применяют для изготовления носочных и чулочных изделий.

Промышленный способ получения Б. и. в. был создан в 1935. Современный объем производства Б. и. в. сравнительно невелик (доли процента от общего объема химических волокон).

Лит.: М о н к р и ф ф Р У., Химические волокна, пер. с англ., М., 1961; Р о г о в и н З. А., Основы химии и технологии производства химических волокон, т. 1, М.— Л., 1964, с. 622, Англ. пат. № 528428 (1935). *А. И Меос.*

БЕЛКОВЫЕ ПЛАСТИКИ (protein plastics, Proteinplaste — Eiweißplaste, plastiques de protéine) — пластич. массы, получаемые на основе белков. Для производства Б. п. используют: 1) белок молока — казеин (мол. масса 375 000, содержание в молоке 3—3,5%, изоэлектрич. точка при pH 4,6—4,7), выделяемый из обезжиренного молока действием к-т (минеральных или органич.) или сычужного фермента; 2) белок семян кукурузы — зеин; 3) белок земляного ореха — арахин и 4) соевый белок.

В состав композиции, используемой для получения Б. п., кроме белка, входит до 30% воды (от массы белка),

до 4% пластификаторов, а также красители и наполнители. Б. п. получают по следующей схеме: 1) предварительное измельчение белкового сырья; 2) его смешение с водой и др. компонентами; 3) пластикация и формование материала; 4) отверждение (дубление) и 5) сушка готового продукта.

Дубление Б. п. проводят для придания им стойкости в разб. р-рах кислот и солей, понижения гигроскопичности, повышения прочности и устойчивости к гниению. Для дубления Б. п. применяют соединения, реагирующие с реакционноспособными группами макромолекул белка — амино-, амидо- и иминогруппами. Чаще всего дубителями служат альдегиды, в частности формальдегид. Продолжительность процесса зависит от толщины изделия и колеблется от нескольких суток до нескольких месяцев. Это время может быть значительно сокращено введением в композицию 2% солей Al. Б. п. при дублении и сушке усаживаются (усадка может достигать 10%), что необходимо учитывать при формовании из них изделий.

Наиболее распространенный Б. п.— галалит (искусственный рог), свойства к-рого приведены ниже:

Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	70—105 (700—1050)
при сжатии, *Гн/м²* [*кгс/см²*]	1—3,5 [(10—35) 10^3]
при изгибе, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	50—120 (500—1200)
Температурный коэфф линейного расширения, °С$^{-1}$	(4,1—6,8) 10^{-3}
Модуль упругости при растяжении, *Гн/м²* [*кгс/см²*]	2—4 [(20—40) 10^3]
Ударная вязкость, *кдж/м²*, или *кгс см/см²*	до 40
Твердость по Бринеллю, *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	1,5 (15)
Теплостойкость по Мартенсу, °С	50—60
Теплопроводность, *вт/(м К)*	0,016
кал/(см ч °С)	0,14
Диэлектрич. проницаемость относительная (сухого) при 1 *Мгц*	6,1—6,8
Тангенс угла диэлектрич потерь при 1 *Мгц*	0,052

При поглощении воды диэлектрич. свойства галалита ухудшаются. Он устойчив к органич. растворителям и р-рам слабых к-т; разрушается при действии сильных кислот и р-ров слабых и сильных щелочей. Хорошо поддается механич. обработке.

Галалит получают на основе технич. казеина. Последний выпускают в виде зерен размером до 10 *мм* белого или светло-желтого цвета. Для получения галалита казеин измельчают на вальцах, просеивают, замешивают с водой (20—30% от массы казеина), красителями (0,6—1,5%), мочевиной (0,7%), пластификаторами (1,3%) — диметиланилином или дифениламином, после чего пластицируют и формуют в червячном прессе при 50—100° С и давлении 10—20 *Мн/м²* (100—200 *кгс/см²*). Полученный в виде стержней, лент, трубок или ронделей (пуговичных заготовок) продукт отверждают в 3—5%-ном водном р-ре формальдегида, а затем сушат в воздушных сушилках при темп-ре до 50 °С. Для изготовления пластин материал после пластикации прессуют при 80—90 °С и давлении 15 *Мн/м²* (150 *кгс/см²*). Галалит применяют для изготовления пуговиц и пряжек.

Белок семян кукурузы — зеин в виде водно-спиртовых р-ров и эмульсий применяют для получения покрытий и пленок, обладающих хорошей прочностью, износостойкостью, блеском и применяющихся для упаковки пищевых продуктов.

Мировое производство Б. п. очень невелико и постоянно сокращается; в начале 60-х гг. XX века оно составляло 3—4 тыс. *т* в год. Б. п. вытеснены *аминопластами*, *фенопластами*, полистирольными композициями (см. *Стирола полимеры*) и др. современными видами пластических масс.

Лит.: Химия и технология полимеров, пер. с нем., т. 2, ч. 2, М.— Л., 1966, с. 850; Петров Г. С., Рутовский Б. Н., Лосев И. П., Технология синтетических смол и пластических масс, М.— Л., 1946, с. 443; Sutermeister E., Browne F., Casein and its industrial applications, 2 ed., N.Y., 1939, p. 181—232. *Д. Г. Вальковский.*

БЕНЗИЛЦЕЛЛЮЛОЗА (benzyl cellulose, Benzylzellulose, benzylcellulose) — простой эфир целлюлозы и бензилового спирта общей ф-лы

$$[C_6H_7O_2(OCH_2C_6H_5)_x(OH)_{3-x}]_n$$

Технич. продукт — белые с сероватым или желтоватым оттенком гранулы; плотн. 1,2 *г/см³*, степень замещения гидроксильных групп в глюкозном остатке 1,9—2,4, т. пл. 90—170 °С (в зависимости от степени замещения и степени полимеризации), т. стекл. 100—120 °С. Б. термопластична, растворима в высших алифатич. и циклич. кетонах, сложных эфирах, в смесях ароматич. углеводородов со спиртами, тетрахлорэтане; совместима с большинством пластификаторов и синтетич. смол; несовместима с др. эфирами целлюлозы и виниловыми полимерами. Продукт трудновоспламеняем, малогорюч (при горении плавится и затухает). Пленки и покрытия из Б. характеризуются следующими свойствами:

Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	40—55 (400—550)
Относительное удлинение, %	6—25
Временное сопротивление статич изгибу, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	23 (230)
Теплостойкость по Мартенсу, °С	52—60
Водопоглощение за 24 *ч* при 20° С, %	0,5
Диэлектрич. проницаемость при 20° С и 50 *гц*	3,1
Уд. объемное электрич. сопротивление, *ом см*	10^{14}—10^{16}
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 50 *гц*	0,001—0,01

Б. характеризуется хорошей стойкостью к действию химич. реагентов, высокой микробиологич. стойкостью, хорошей адгезией к металлам, дереву, бумаге, коже и т. д.; малой стойкостью к окислительным воздействиям, свету и теплу. Стабилизаторами Б. могут быть соединения, реагирующие с альдегидами, например мочевина.

Б. получают действием на щелочную целлюлозу хлористого бензила при 110—130 °С и нормальном давлении; в качестве катализатора используются соли иодистоводородной к-ты. Наряду с алкилированием целлюлозы протекают побочные реакции гидролиза и алкилирования, приводящие к образованию бензилового спирта и дибензилового эфира (более 60% хлористого бензила расходуется на побочные реакции).

Б. можно использовать для приготовления водостойких и электроизоляционных лаков, как добавку к веретенным маслам, для формования коробок батарей и т. д. В последние годы в промышленном масштабе Б. не производится.

Б. впервые получена Гомбергом и Бюхлером в 1921.

Лит.: Роговин З. А., Шорыгина Н. Н., Химия целлюлозы и ее спутников, М., 1953, Cellulose and cellulose derivatives, ed. E. Ott [a.o.], pt 1, N.Y.— L., 1954, Киттель Г., Целлюлозные лаки, Л., 1957, 33—34. *Л. Г. Никологорская.*

БЕНЗО- И МАСЛОСТОЙКИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ (petrol- and oil resistant paint and varnish coatings, benzin- und ölfeste Anstriche, revêtements de peinture et vernis résistant à l'essence de pétrole et huile) — покрытия, предназначенные для защиты металлич. емкостей, трубопроводов и др. изделий от разрушающего воздействия нефти и нефтепродуктов.

В зависимости от условий эксплуатации для образования таких покрытий применяют различные лакокрасочные материалы: феноло-формальдегидные, эпоксидные, эпоксидно-фенольные и фурановые смолы, полиуретаны, ацетали поливинилового спирта в сочетании с феноло-формальдегидными смолами и др. пленкообразующими, к-рые при сушке отверждаются с образованием трехмерных структур (таблица). В качестве пигментов

для таких покрытий используют железный сурик, окись хрома и др., в качестве наполнителей — тальк, слюду и др.

Основные компоненты и режимы сушки эмалей, применяемых для получения бензо- и маслостойких покрытий

Пленкообразующее	Условия сушки покрытия		Среда, в к-рой покрытие длительно стойко
	температура °С	время, ч	
Феноло-формальдегидная и полиэфирная (на основе глицерина и адипиновой к-ты) смолы	180	1	Бензин и нефть (при 20° С), минеральное масло (до 150° С)
Эпоксидная смола, отверждаемая полиаминами	20 140	48 0,5	Бензин (при 20° С)
Эпоксидно-фенольная смола	210	0,25	Бензин (до 90° С)
Полиэфирная смола (на основе глицерина и адипиновой к-ты) и толуилендиизоцианат	90	5,5	Бензин и нефть (при 20° С), минеральное масло (до 150° С)
Меламино-формальдегидная и резиловая смолы, поливинилбутираль	120	4	Бензин и нефть (до 170° С), минеральное масло (до 150° С)
Поливинилбутираль и крезоло-формальдегидная смола	200 120	0,25 1	Бензин и нефть (при 20° С), минеральное масло (до 150° С)

Лит. Пэйн Г. Ф., Технология органических покрытий, пер. с англ., т. 1, М., 1959, Дринберг А. Я., Гуревич Е. С., Тихомиров А. В., Технология неметаллических покрытий, Л., 1957, Любимов Б. В., Специальные защитные покрытия в машиностроении, 2 изд., М — Л., 1965. *В. В. Жебровский.*

БЕНЗОСТОЙКОСТЬ полимерных материалов, топливостойкость (petrol-resistance, Benzinfestigkeit, résistance à l'essence de pétrole) — способность этих материалов противостоять действию жидких углеводородных топлив. При контакте с углеводородами многие полимеры набухают; у резин степень *набухания* может достигать нескольких сот процентов. В результате набухания полимеров снижается их прочность, изменяются относительное удлинение и гибкость. Сходное действие на полимерные материалы оказывают и масла минерального происхождения. В этом случае сопротивление материала оценивается его маслостойкостью.

Б. и маслостойкость зависят от химич. строения полимера, его структуры, состава полимерной композиции, степени отверждения (вулканизации), а также от толщины и пористости изделия. Они увеличиваются с ростом содержания полярных групп в макромолекуле полимера и упорядоченности его структуры. Из линейных термопластов наибольшей бензо- и маслостойкостью обладают полиамиды, поливиниловый спирт, поликарбонаты; стоек благодаря кристаллич. структуре полиэтилен, макромолекулы к-рого не содержат полярных групп. Повышенной бензо- и маслостойкостью характеризуются бутадиен-нитрильные каучуки и фторкаучуки.

Б. и маслостойкость полимерных материалов оценивают по изменению массы (в %) или относительному изменению какого-либо из прочностных показателей материалов при выдержке в течение определенного времени в среде топлива или масла.

Из-за непостоянства состава топлив при оценке Б. применяют стандартные среды. Напр., для резин это изооктан, в к-ром образец набухает слабо, как в высокопарафинистых бензинах; смеси изооктана и толуола в объемных соотношениях 7 : 3 и 1 : 1. Последняя смесь вызывает наибольшее набухание образца, характерное для высокоароматич. бензинов. Маслостойкость резин оценивают в трех стандартных маслах с анилиновыми точками 123,9; 93 и 69,5 °С. Чем ниже анилиновая точка, тем выше равновесная степень набухания образца. *М. Л. Кербер.*

БИКОМПОНЕНТНЫЕ ВОЛОКНА (bicomponent fibers, bikomponente Fasern, fibres bicomposantes) — волокна, формуемые из двух или более различных полимеров. Отверстия фильер, используемых при формовании Б. в., разделены перегородкой на несколько (две или более) частей, к каждой из к-рых с помощью прядильных насосиков подают прядильные массы, различающиеся по химич. составу, концентрации полимера, типу растворителя или вязкости.

При нагревании Б. в. в кипящей воде, на воздухе или при обработке р-рами или парами веществ, вызывающих их набухание, различные полимеры усаживаются в различной степени. При этом Б. в. приобретают постоянную извитость, не исчезающую при нагружении волокон. Б. в. впервые были выпущены в США из двух сополимеров акрилонитрила под названием орлон-21 (орлон-сайелл) в 1962. Они нашли широкое применение для изготовления *высокообъемных нитей.* *А. Б. Пакшвер.*

БИНГАМА ТЕЛО (Bingham body, Binghamscher Körper, corps de Bingham) — простейшая модель пластично-вязкой среды. Такая среда не деформируется при напряжениях сдвига τ, меньших предела текучести τ_0, а при $\tau > \tau_0$ течет так, что соотношение между τ и скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ имеет вид $\tau = \tau_0 + \eta_б \dot{\gamma}$ ($\eta_б$ — постоянная, наз. иногда пластич., или бингамовской, вязкостью). Эффективная вязкость (см. *Вязкость*) Б. т. убывает при возрастании $\dot{\gamma}$. Из реальных полимерных систем к Б. т. по своим механич. свойствам близки нек-рые студни и наполненные полимеры. Реологич. ур-ние, описывающее свойства Б. т., впервые получено Ф. Н. Шведовым (1889). Обобщение ур-ния, описывающее деформационные свойства Б. т. при трехмерных деформациях, предложено А. А. Ильюшиным (1940).

Лит. Рейнер М., Деформация и течение, пер. с англ., М., 1963, с. 135. *А. Я. Малкин.*

БИОПОЛИМЕРЫ (biopolymers, Biopolymere, biopolymères) — природные высокомолекулярные соединения, из к-рых построены клетки живых организмов, и межклеточное вещество, связывающее их между собой. К числу Б. относятся *белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды* и так называемые *биополимеры смешанные.* Б. обеспечивают нормальную жизнедеятельность организмов, выполняя различные биологические функции.

Биологические функции. Белки могут выполнять в живых организмах самые различные функции: катализировать (ферменты) и регулировать (гормоны) биохимич. реакции; входить в состав соединительной ткани (напр., коллаген) или мышц (актин, миозин); служить резервными питательными веществами (гранулы белка в цитоплазме) и др. Функции дезоксирибонуклеиновой к-ты — передача генетич. информации из поколения в поколение при клеточном делении. Этот Б. служит исходной матрицей при передаче информации внутри клетки. Рибонуклеиновая к-та также участвует в этом процессе, приводящем к синтезу специфич. белков клетки. Полисахариды могут служить резервными питательными веществами (напр., крахмал, гликоген), выполнять структурные функции (напр., целлюлоза, полисахариды соединительной ткани), обеспечивать специфические свойства поверхности клеток (напр., антигенные полисахариды микроорганизмов) или защиту организма в целом (например, камеди и слизи растений).

По-видимому, наиболее распространенный класс Б. — смешанные биополимеры. Липопротеиды — основной компонент внутриклеточных мембран; в построении внеклеточной мембраны и клеточной стенки важную роль играют липополисахариды и гликопротеиды;

многие ферменты и гормоны также являются гликопротеидами.

Конформации. Уникальные биологич. свойства Б. во многом определяются их существованием в р-рах в упорядоченной конформации. Это связано со слабыми внутримолекулярными взаимодействиями, среди к-рых первостепенную роль играют водородные связи и гидрофобные взаимодействия. Под действием агентов, нарушающих эти взаимодействия, происходит денатурация Б., т. е переход от нативной уникальной конформации к конформации беспорядочного клубка. В нек-рых случаях удается осуществить эффективную ренатурацию Б.

Получение (выделение). Для выделения Б. необходимо разрушить структуру клетки и вызвать диссоциацию внутриклеточных комплексов, возникающих за счет ионных и водородных связей, гидрофобных взаимодействий и т. д., избежав при этом расщепления ковалентных связей в Б. Такое расщепление может происходить при действии как применяемых для разрушения комплексов агентов, так и ферментов, освобождающихся при разрушении клетки. Общих методов выделения различных Б. не существует.

Необходимая стадия при выделении большинства Б.— механич. разрушение клеток и экстракция требуемого Б. Иногда экстракции предшествует фракционирование содержимого клетки по субклеточным фракциям с помощью препаративного ультрацентрифугирования. Известны также методики выделения, согласно к-рым механич. разрушения клеток не происходит. Такие методики применяют обычно для выделения внеклеточных Б. (напр., протеолитич. ферментов, гормонов, белков, гликопротеидов и липопротеидов плазмы крови, гликопротеидов соединительной ткани). Именно этот класс Б. наиболее доступен.

Очистка Б. часто включает обработку ферментами, разрушающими другие типы Б. (напр., протеазами и рибонуклеазой при выделении дезоксирибонуклеиновой к-ты). Далее следует фракционирование полученной смеси Б., обычно сначала грубое (осаждение солями, органич. растворителями и др.), а затем хроматографическое. Очень часто используют методы *гель-фильтрации*, электрофореза и ионообменной *хроматографии*, т. к. многие Б. обладают свойствами к-т или оснований.

О гомогенности Б. судят обычно на основании результатов аналитич. ультрацентрифугирования, исследования других физико-химических свойств Б. или по результатам, к к-рым приводят дальнейшие попытки эффективного фракционирования полученного препарата (напр., с помощью аналитич. электрофореза). Выделение Б. существенно облегчается, если они биологически активны, причем активность легко определить и измерить количественно, напр. в случае ферментов или гормонов. Выделение структурных Б. часто осложняется их нерастворимостью; нек-рые из них м. б. переведены в р-р лишь после разложения и тогда об их строении приходится судить по строению продуктов распада.

Установление строения. Для установления строения линейных Б. (белков, нуклеиновых к-т и линейных полисахаридов) необходимо, помимо определения мономерного состава Б. и установления типа связи между мономерными звеньями, выяснить последовательность, в к-рой эти звенья расположены в полимерной цепи. Принципиальный подход к решению этой задачи достаточно хорошо разработан: он состоит в специфич. (ферментативном или химическом) расщеплении Б. по крайней мере двумя различными способами, разделении полученных фрагментов и установлении последовательности мономерных звеньев в них (при этом существенное значение имеют методы, позволяющие последовательно отщеплять мономерные звенья с конца цепи). Затем на основании данных о структуре полученных фрагментов судят об исходной структуре Б. Для однозначной реконструкции структуры может оказаться необходимым проведение дополнительных специфич. расщеплений Б.; особенно важно во многих случаях получение крупных фрагментов. Интенсивно разрабатываются и другие подходы к установлению последовательности мономерных единиц в линейной цепи Б.: специфич. взаимодействие одного из типов мономерных единиц с реагентом, к-рый может быть обнаружен с помощью электронной микроскопии, и последующая локализация этого звена в полимерной цепи. Другой подход — рентгеноструктурный анализ — принципиально применим не только к линейным Б., но и к более сложным типам структур.

В случае разветвленных Б. (напр., многих полисахаридов) необходимо также установить число разветвлений и способ их присоединения к основной полимерной цепи. Универсальных методов решения этой задачи не существует; во многих случаях информация м. б. получена с помощью химич. методов (анализ концевых мономерных звеньев Б., определение количества мономерных звеньев, участвующих в разветвлении) или с помощью специфич. ферментативного расщепления.

Для установления структуры смешанных Б. необходимо, помимо решения перечисленных выше задач, получить представление об общей архитектонике молекулы, т. е. о взаимном расположении цепей, построенных из мономерных звеньев различного типа, и об узлах связи между ними. Для решения этой задачи м. б. использованы специфич. химическое или ферментативное расщепление смешанного Б. и анализ состава образующихся высокомолекулярных и низкомолекулярных фракций. В нек-рых случаях оказалось возможным выделение низкомолекулярных соединений, содержащих узлы связи (напр., низкомолекулярных гликопептидов), и определение их структуры обычными методами органич. химии.

Новый подход к изучению структуры сложных Б. разработан в результате развития биохимич. методов. Разработка бесклеточных систем для биосинтеза Б. позволяет в нек-рых случаях ступенчато наращивать цепи Б. и таким образом получать представление о последовательности мономерных звеньев и типах связей между ними.

* * *

Для выяснения закономерностей, определяющих связь строения и конформации Б., а также связь структуры и биологич. функций, большое значение имеет создание (синтез) моделей Б. Существуют уже методы полимеризации аминокислот и нуклеотидов; появились первые работы по полимеризации моносахаридов.

Анализ вопроса о связи структуры и биологич. функций Б. представляется пока преждевременным из-за существенного недостатка сведений о химич. строении Б. Можно надеяться, однако, что стремительное развитие исследований по изучению строения, конформации и свойств Б. в скором времени приведет к установлению определенных закономерностей.

Лит Йиргенсонс Б, Природные органические макромолекулы, пер. с англ., М., 1965, Волькенштейн М. В., Молекулы и жизнь, М., 1965, Гауровитц Ф., Химия и функции белков, пер. с англ., М., 1965, Дэвидсон Дж., Биохимия нуклеиновых кислот, пер. с англ., М., 1968; Химия углеводов, М , 1967, Готтшалк А., [ред], Гликопротеины, пер. с англ., т 1—2, М , 1969. *В. Н. Шибаев.*

БИОПОЛИМЕРЫ СМЕШАННЫЕ (conjugate biopolymers, gemischte Biopolymeren, biopolymères mixte). К этому классу *биополимеров* относятся соединения, построенные из мономерных звеньев, относящихся к органич. веществам различных типов. Так, гликопротеиды содержат остатки углеводов и аминокислот; липопротеиды — остатки аминокислот, жирных к-т с длинной цепью и полиолов или аминоспиртов; липополисахариды — остатки моносахаридов и липидов. Существуют также Б. с.,

в состав которых входят остатки аминокислот, моносахаридов и липидов. Полимерная цепь тейхоевых кислот построена из остатков фосфата глицерина или рибита, к свободным гидроксильным группам к-рых присоединены остатки углеводов или аминокислот.

Выделение Б. с. из природных объектов в нативном состоянии и изучение их химич. строения представляют значительные трудности, вследствие чего лишь немногие из этих соединений получены в индивидуальном виде, а химич. строение удалось установить лишь в единичных случаях.

Для Б. с. характерна локализация на поверхности клетки. Они выполняют специфич. биологич. функции, связанные с процессами межклеточного взаимодействия. Так, способность бактериофагов поражать одни виды бактерий и не взаимодействовать с другими видами определяется специфич. строением поверхностного антитела бактерий, являющегося липополисахаридом; от структуры поверхностных антигенов зависит и патогенность тех или иных бактерий. Подобные же взаимодействия с участием Б. с. происходят, по-видимому, и при других биологич. процессах, в к-рых клетки «узнают» друг друга, напр. при оплодотворении, соединении клеток в ткани и клеточной дифференцировке.

Б. с могут быть линейными или слаборазветвленными полимерами (напр., тейхоевые к-ты), сильно разветвленными глобулярными полимерами (напр., групповые вещества крови) или полимерами с жесткой трехмерной структурой (напр., т. наз. «мукопептид клеточной стенки бактерий»). Для многих углеводсодержащих Б. с. характерно присутствие моно- и олигосахаридных остатков в качестве концевых групп полимерных цепей, причем они находятся на поверхности молекулы и определяют их биологич. свойства. Молекулярная масса Б. с. достигает нескольких миллионов, их мономерный состав сильно различается внутри каждого типа.

Вопросы конформации Б. с. и образования высших структур изучены очень слабо.

Лит см. при статье *Биополимеры*. *В. Н. Шибаев.*

БИСЕРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ — см. *Суспензионная полимеризация.*

БИТУМИНОЗНЫЕ ПЛАСТИКИ, битумные пластики (bituminous plastics, Bitumenplaste, plastiques bitumineux) — термопластичные материалы на основе природных и искусственных нефтяных битумов, каменноугольного пека или их сплавов. Наполнителями для Б. п. служат хлопковые очесы (отходы текстильной пром-сти) и кизельгур в количестве 25—60%.

Требования, предъявляемые к сырью для получения Б. п., приведены ниже:

Темп-ра размягчения (по «кольцу и шару»), °С	
битума	⩾ 30
асфальтита *	⩽ 220
пека	⩾ 75—85
Зольность, %	
сплава битума с асфальтитом (1:1)	⩽ 3
пека	⩽ 1
хлопковых очесов	⩽ 3
Влажность, %	
хлопковых очесов	⩽ 12
кизельгура	⩽ 13
Содержание в кизельгуре, %	
железа	⩽ 1,5—2
веществ, не растворимых в 20%-ной HCl	⩾ 85—90

* Асфальтит — природный битум, содержащий минимальное количество золы и серы

Получение. Процесс получения Б. п. состоит из след. операций: 1) варка («облагораживание») пека, 2) смешение его с битумом и асфальтитом, 3) введение в смесь наполнителей, 4) вальцевание композиции. Варку пека ведут в котлах емкостью 3—7 $м^3$, обогреваемых топочными газами. В разогретый до 250—280 °С пек подают под давлением в 0,2 $Мн/м^2$ (2 $кгс/см^2$) воздух, к-рый перемешивает массу и способствует выводу из нее летучих продуктов, а также вызывает окисление и полимеризацию пековой массы. В результате темп-ра размягчения пека возрастает от 75—85 до 110—120 °С (если применяют пек с темп-рой размягчения 110—120 °С, эта операция отпадает). Затем пек смешивают в обогреваемых котлах-смесителях с битумами или нефте-битумными сплавами до получения однородной массы; горячая масса поступает в смеситель с Z-образной мешалкой, где она перемешивается с кизельгуром и хлопковыми очесами (при 150—160 °С), к-рые подают в смеситель небольшими порциями. Продолжительность перемешивания после введения последней порции 1—1,5 *ч*. Полученную асфальто-пековую массу превращают на холодных вальцах в листы толщиной 10—15 *мм*. При получении асфальто-пековой массы суспензионным (холодным) методом измельченный пек или битум смешивают в течение 4—5 *ч* в шаровых мельницах с водой и кизельгуром, а затем с хлопковыми очесами в смесителе с Z-образной мешалкой. После сушки и горячего вальцевания массы получают листы.

Ниже приводится примерный состав (в % по массе) битумных (I) и битумно-пековых (II) пластиков:

Компоненты	I	II
Битум шугуровский	22,2	7,5
Асфальтит садкинский	37,8	7,5
Пек каменноугольный	—	50
Очесы хлопковые	10	10
Кизельгур	30	25

Для получения асбопеколита предварительно измельченный асбест (65%) смешивают в ролле с суспензией пека (32%) и кизельгура (3%). Массу разбавляют водой и подают на бумагоделательную машину, где образуется лист толщиной в 1—2 *мм* (асбокартон) или 0,5 *мм* (асбобумага).

Свойства. В зависимости от состава композиции могут быть получены Б. п. с различными свойствами (таблица).

Физические свойства некоторых битуминозных пластиков

Показатель	Асфальто-пековая масса	Асбопеколит
Плотность, $г/см^3$	1,3—2,2	1,7—1,8
Температурный коэфф. линейного расширения, $°С^{-1}$	$(8—9)\ 10^{-5}$	—
Теплостойкость по Мартенсу, °С	42	50
Водопоглощение за 24 *ч*, %	0,07—0,1	0,1
Прочность, $Мн/м^2$ ($кгс/см^2$)		
при растяжении	8,5 (85)	90—120 (900—1200)
при изгибе	17 (170)	80 (800)
Ударная вязкость, $кдж/м^2$, или $кгс\ см/см^2$	2	12
Твердость по Бринеллю, $Мн/м^2$ ($кгс/мм^2$)	60—220 (6—22)	350—400 (35—40)
Уд. объемное электрич. сопротивление, *Гом м* (*ом·см*)	1—10 (10^{11}—10^{12})	1—10 (10^{11}—10^{12})
Электрич прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	6—12	6—15

Б. п. на основе асфальто-пековой массы почти не изменяют массы, твердости и прочности при изгибе после выдержки в течение года в атмосферных условиях или дистиллированной воде, а также при нагревании их до 65 °С в течение 160 *ч*. Свойства асфальто-пековых композиций можно существенно улучшить введением в них эпоксидных смол, синтетич. каучуков, полиуре-

танов, винильных и нек-рых других полимеров. Добавление эпоксидных смол повышает устойчивость пластиков к действию ряда органич. растворителей, а введение небольших количеств синтетич. каучуков улучшает эластичность и прочность.

Переработка. Асфальто-пековые изделия получают методом компрессионного прессования листовых заготовок, к-рые предварительно нагревают при 135 °С (1 *ч*), а затем при 175 °С (20—30 *мин*). Прессование осуществляют в прессформе, нагретой горячей водой до 55 °С: сначала при давлении 5 *Мн/м*² (50 *кгс/см*²), а затем при 12,5—30 *Мн/м*² (125—300 *кгс/см*²). Перед извлечением готового изделия прессформу охлаждают водой.

Изделия из асбопеколита получают прессованием на этажных прессах асбокартона при 120—130 °С и давлении 15—20 *Мн/м*² (150—200 *кгс/см*²). Для получения намоточных изделий (труб) используют асбобумагу толщиной 0,5 *мм*.

Применение. Б. п. используют для изготовления аккумуляторных баков (автомобильных — в сочетании с другими пластмассами, напр. винипластом, из к-рого изготовляют внутреннюю часть бака) и различных деталей электро- и радиоаппаратуры. Асбопеколит широко применяют для изготовления листовых материалов и труб, не подвергающихся при эксплуатации сколько-нибудь значительным механич. нагрузкам.

На основе битуминозных связующих приготовляют разнообразные кровельные материалы, изоляцию для трубопроводов, покрытия для полов и др.

Битумные связующие значительно дешевле синтетич. полимеров (в 10 и более раз) и поэтому в ближайшие годы применение их в ряде областей, по-видимому, останется на существующем уровне или несколько возрастет. Так, потребление асфальто-пековой массы для аккумуляторных баков, очевидно, будет возрастать по мере увеличения выпуска автомашин.

Лит. Крейцер Г. Д., Асфальты, битумы и пеки, 3 изд., М., 1952, Сборник стандартов и технических условий на пластмассы, М., 1950, с. 179—89, Петров Г. С., Рутовский Б. Н., Лосев И. П., Технология синтетических смол и пластических масс, М.— Л., 1946, с. 524, Пластические массы в машиностроении, М., 1955, с. 33, 42, 49; Пик И. Ш., Прессовочные и поделочные пластические материалы [Справочник], М.— Л., 1964, с. 365. *С. П. Круковский.*

БИТУМНЫЕ ЛАКИ (bituminous varnishes, Bitumenlacke, vernis bitumineux) — лаки на основе природных или искусственных битумов.

Состав. В состав Б. л., помимо битумов, входят природные или синтетич. смолы, органич. растворители, а в случае битумно-масляных лаков также высыхающие масла и сиккативы.

Для приготовления Б. л. используют природные битумы (асфальтиты), в основном печорского и садкинского месторождений (СССР), сирийский асфальт, гильсонит (США). Искусственные лаковые битумы получают при химич. переработке высокосмольных беспарафинистых нефтей (в СССР — в основном ухтинского месторождения). Битумы, применяемые для приготовления лаков,— твердые материалы, растворимые только в органич. растворителях; при нагревании они вначале размягчаются, а потом плавятся. Основные достоинства битумов как основы для приготовления лаков — их невысокая стоимость, доступность, высокая водостойкость и водонепроницаемость. Свойства лаковых битумов приведены в таблице.

В качестве высыхающих масел для приготовления Б. л. применяют масла растительного происхождения (льняное, тунговое, перилловое и др.). Масляные Б. л. в зависимости от содержания высыхающего масла подразделяют на маломасляные, или «тощие», «средней жирности» и «жирные».

В качестве природных смол применяют копалы, канифоль или ее производные (напр., резинат кальция, глицериновый эфир канифоли). Из синтетич. смол в состав Б. л. вводят в основном маслорастворимые феноло-формальдегидные и канифольно-фенольные смолы. Растворителями для Б. л. служат скипидар, уайт-спирит, каменноугольный или нефтяной сольвенты, ксилол и др., сиккативами — свинцовые, марганцевые, кобальтовые соли жирных и нафтеновых к-т.

Состав Б. л. в зависимости от их назначения и условий применения можно изменять в широких пределах. Ниже приведен примерный состав безмасляного (I) и масляного (II) лаков (в % по массе):

Компоненты	I	II
Гильсонит или печорский асфальтит	38,0	16,0
Канифоль	27,0	—
Льняное масло	—	25,0
Свинцовый сурик	—	1,0
Двуокись марганца	—	0,2
Скипидар	35,0	—
Уайт-спирит	—	57,8

Получение. При получении безмасляных и маломасляных лаков битум, смолу и масло (для маломасляных Б. л.) загружают в аппарат с мешалкой (котел), нагревают до 280 °С и выдерживают при этой темп-ре до получения однородного сплава. Затем массу охлаждают до 170 °С и постепенно вводят в нее растворитель. Весь процесс ведут при непрерывном перемешивании. Готовый лак перекачивают в резервуары, охлаждают в них до нормальной темп-ры (18—21 °С) и «ставят на тип» (корректируют по вязкости).

Масляные лаки «средней жирности» и «жирные» готовят способом холодного смешения заранее приготовленных полуфабрикатов (р-ров битумно-масляной основы, смол и препарированных масел). Для получения битумно-масляной основы битум и масло длительно выдерживают в котле при 270—290 °С. На этой стадии происходит полимеризация масла; лаковая основа после охлаждения превращается в высоковязкую массу. В технике этот процесс наз. «уплотнением основы». Затем массу охлаждают до 170 °С и постепенно вводят в нее растворитель. Весь процесс проводят при непрерывном перемешивании. Полимеризация высыхающих масел в присутствии битумов протекает замедленно. Ускорить процесс можно введением в реакционную смесь порошкообразных сиккативов (PbO, MnO_2, CoO) или продувкой расплавленной реакционной массы воздухом. Если уплотнение основы проводят без порошкообразных сиккативов, то в лаки или в смесь полуфабрикатов вводят р-ры сиккативов. Б. л. после их корректировки по вязкости и скорости высыхания обычно подвергают очистке с помощью суперцентрифуги.

Свойства и применение. Безмасляные лаки относятся к непревращаемым (неотверждаемым) системам, а масляные — к превращаемым. Широкий диапазон свойств

Свойства лаковых битумов

Лаковые битумы	Зольность, %	Плотность, *г/см*³	Кислотное число	Темп-ра размягчения, °С		Пенетрация, *условные градусы*
				по Кремеру — Сарнову	по кольцу и шару	
Гильсонит	0,1	1,05—1,10	0,5—2,0	110—176	—	0
Садкинский	0,5—2,0	1,05—1,15	2,0—15,0	149—210	—	0
Печорский	0,2—5,0	1,07—1,08	—	110—130	125—145	0
Ухтинский спецбитум	0,5	—	0,1—0,5	95—120	110—135	0—5

Б. л. позволяет получать на их основе покрытия различного назначения. Безмасляные лаки используют для покрытия металлов, хранящихся на складе, и защиты подводной части морских судов; маломасляные — для приготовления атмосферостойкой алюминиевой краски по металлу; масляные «средней жирности» и «жирные» — для электроизоляционных покрытий, покрытия аккумуляторных ящиков с целью защиты их от воздействия серной к-ты и т. д.

Б. л. иногда дают пленки с мельчайшими твердыми включениями («сыпь»), что может быть в значительной мере устранено сорбционной фильтрацией лака или применением растворителей ароматич. ряда. «Жирные» лаки часто дают пленки, на к-рых образуются небольшие оголения круглой формы, достигающие грунта и даже защищаемой поверхности («оспа»). Эффективного способа устранения «оспы» пока не существует.

Недостаток Б. л.— склонность к загустеванию, что приводит в нек-рых случаях к желатинизации лака. Загустевание Б. л. связано с воздействием на лаки кислорода воздуха и с наличием в смеси растворителей большого количества уайт-спирита. Скипидар, применяемый в качестве растворителя для Б. л., стабилизирует их вязкость. Особой склонностью к загустеванию обладают безмасляные и маломасляные лаки, для которых недопустимо применение в качестве растворителя одного уайт-спирита. Лаки «средней жирности» также не рекомендуется готовить на одном уайт-спирите: в этом случае используют скипидар, ароматич. углеводороды или их смеси с уайт-спиритом. «Жирные» лаки можно готовить на одном уайт-спирите. Если в лаки невозможно ввести большое количество скипидара, то загустевание можно предотвратить с помощью добавок небольших количеств алкилфенолоформальдегидной смолы, нек-рых терпенов и др.

В связи с развитием производства новых лакокрасочных материалов на основе синтетич. пленкообразующих потребление Б. л. в ряде отраслей промышленности значительно сократилось, а их ассортимент заметно сузился. Однако в ряде случаев, напр. в электромоторостроении, Б. л. сохраняют свое значение, т. к. при очень невысокой стоимости и простоте применения они обеспечивают высокую надежность антикоррозионной защиты и электроизоляции.

Для получения водостойких покрытий применяют битумно-дивинилацетиленовые лаки, к-рые готовят растворением битума в дивинилацетиленовом лаке, подогретом до 40—45 °С. Защитная пленка на основе этого лака обладает по сравнению с пленкой на основе дивинилацетиленового лака повышенной эластичностью (см. *Дивинилацетиленовые лаки и эмали*).

Широкое применение нашли лаки на основе каменноугольного пека, модифицированного эпоксидными смолами или полиуретанами. Эти лаки представляют собой двухкомпонентные системы, состоящие из эпоксидно-пековой композиции и отвердителя, к-рый вводится в лак непосредственно перед его использованием. При сушке лака происходит образование трехмерных структур, обеспечивающих высокое качество покрытий.

Композиции каменноугольного пека с эпоксидными смолами образуют покрытия, к-рые сочетают в себе достоинства эпоксидных и битумных покрытий. Введение эпоксидных смол устраняет или существенно снижает основные недостатки битумных покрытий: низкую теплостойкость, незначительную стойкость к действию растворителей, нефтяных и растительных масел и жиров, низкую износостойкость.

Для изготовления указанных материалов применяют пек с относительно низкой темп-рой размягчения. Пек нагревают до ~50 °С и смешивают с р-ром эпоксидной смолы. Использование жидких смол обусловливает высокое содержание в лаках нелетучей части и возможность нанесения относительно толстых однослойных покрытий. В качестве отвердителя таких лаков применяют полиамины или полиамиды. Недостатки описанных покрытий — относительно невысокие эластичность и стойкость к удару. Более эластичные покрытия получают на основе каменноугольного пека, модифицированного полиуретанами.

Лит.: Киселев В. С., Олифа и лаки, М., 1940; Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, М.— Л., 1948, Hadert H., Rezepturbuch für die Farben- und Lackindustrie, Bd 1, B., 1940. *С. А. Уранов.*

БЛОКСОПОЛИМЕРЫ (block copolymers, Blockkopolymere, copolymères séquencés).

Содержание:

Получение 270
Взаимодействие макромолекулярных инициаторов с мономером 270
Взаимодействие полимеров или макрорадикалов друг с другом 274
Выделение и идентификация 275
Свойства и применение 277

Блоксополимеры — линейные *сополимеры*, макромолекулы к-рых состоят из чередующихся блоков гомополимеров или (и) статистич. сополимеров, различающихся по составу или строению. Полимеры, полученные из одного мономера и содержащие чередующиеся блоки различной пространственной структуры (напр., изо- и синдиотактич. конфигурации), наз. стереоблоксополимерами. Строение Б. может быть изображено схемами $(A)_n-(B)_m-(A)_l-(B)_k$; $(A)_n-(B)_m$; $(A)_n-(B)_m-(C)_l$ и т. д., где A, B, C — мономерные звенья, n, m, l, k — число мономерных звеньев в блоке. Соединение блоков может осуществляться не непосредственно, а с помощью низкомолекулярного сшивающего агента X, напр.:

$$(A)_n-X-(B)_m-X-(A)_n$$

Б., как правило, сочетают свойства составляющих их блоков. На этом основана модификация одного полимера «полимерными» свойствами второго компонента и этим в основном отличаются Б. от обычных статистич. сополимеров, к-рые не проявляют комплекса свойств, характерных для гомополимеров каждого из индивидуальных компонентов. Б. по свойствам несколько напоминают смеси полимеров, однако они существенно отличаются от последних наличием химич. связей между блоками, что делает такие системы кинетически устойчивыми и предотвращает их расслаивание с выделением отдельных компонентов.

Получение

В основе многочисленных реакций синтеза Б. лежат два главных принципа: 1) взаимодействие макромолекулярного инициатора с мономером; 2) взаимодействие двух или более полимеров или макрорадикалов друг с другом.

Взаимодействие макромолекулярных инициаторов с мономером. В качестве макромолекулярного инициатора (радикального или ионного типа) используют полимеры, содержащие одну или две активные концевые группы, способные в определенных условиях инициировать полимеризацию мономера, образующего второй блок. Активными концевыми группами могут являться долгоживущие концы растущих цепей (при радикальной, ступенчатой, ионной или координационно-ионной полимеризации) и различные группировки, способные при соответствующих условиях выполнять роль инициаторов полимеризации. Таким способом синтезируют Б., состоящие из двух-трех блоков, типа $(A)_n-(B)_m$ или $(B)_m-(A)_n-(B)_m$. Если при получении Б. типа $(A)_n-(B)_m$ активный центр генерируется на конце второго растущего блока $(B)_m$ (напр., при анионной полимеризации) с образованием *живущих полимеров*, то в принципе можно получать Б., состоящие из двух

и более компонентов с заданным порядком чередования блоков.

Реакции макромолекул, содержащих концевые функциональные группы. При получении Б. такие макромолекулы используют в качестве: 1) макромолекулярных агентов передачи цепи или макромолекулярных фотосенсибилизаторов и 2) инициаторов блоксополимеризации, протекающей по радикальному или ступенчатому механизму.

В первом случае Б. получают в две стадии. Сначала синтезируют макромолекулярный агент передачи цепи или макромолекулярный фотосенсибилизатор путем радикальной полимеризации одного из мономеров (А) в присутствии активных агентов передачи цепи, напр. CBr_4, CCl_3Br, CCl_4, $N(C_2H_5)_3$:

$$nA \xrightarrow[(C_2H_5)_3N]{} (A)_m-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + H^{\cdot}$$

где $m<n$.

Полимеризацию можно проводить также в присутствии соединений, способных при взаимодействии с макрорадикалами образовывать фотолитически активные концевые группы, напр. CBr_4, $(C_2H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-CH_3$.

На второй стадии получают Б. полимеризацией второго мономера (В) в присутствии полученного макромолекулярного агента передачи цепи

$$(A)_m-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{pB} (A)_m-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{C_2H_5-N-C_2H_5}{|}}{C}}-(B)_p + H^{\cdot}$$

или подвергают облучению смесь макромолекулярного фотосенсибилизатора и мономера:

$$(A)_n-X \xrightarrow{h\nu} (A)_n^{\cdot} + X^{\cdot} \xrightarrow{mB} (A)_n-(B)_m$$

где X — фотолитически активная группа.

Генерирование низкомолекулярных радикалов $H^{\cdot}$ и $X^{\cdot}$ в приведенных реакциях — причина образования наряду с Б. гомополимеров. Для повышения выхода Б., уменьшения количества гомополимера и предотвращения образования привитых сополимеров за счет возможных реакций передачи необходимо так подбирать пары мономеров, чтобы свести к минимуму реакции взаимодействия низкомолекулярных радикалов с мономером В, а также реакции передачи через полимер.

В качестве макромолекулярных инициаторов при получении Б. чаще всего используют полимеры, содержащие концевые перекисные или гидроперекисные группы. Термич. или окислительно-восстановительная активация таких полимеров в присутствии мономера приводит к блоксополимеризации.

Введение в макромолекулы перекисных и гидроперекисных групп осуществляется при инициировании полимеризации мономеров различного рода перекисями (напр., перекисями *трет*-бутила или фталила) и гидроперекисями (напр., моно- или дигидроперекисями диизопропилбензола). В присутствии полимерной перекиси фталила первый мономер полимеризуют при сравнительно низких темп-рах до неглубоких степеней конверсии. Полученный полимер, содержащий перекисные связи в концевых группах и (или) в середине макромолекул, растворяют во втором мономере; блоксополимеризацию ведут при более высоких темп-рах, чем гомополимеризацию первого мономера. Для введения концевых перекисных групп в качестве инициаторов полимеризации чаще всего используют третичные гидроперекиси. Так, при полимеризации стирола с *трет*-бутилгидроперекисью в присутствии небольших количеств соли двухвалентной меди образуется эквимолекулярная смесь *трет*-бутокси- и *трет*-бутилпероксирадикалов, инициирующих образование полистирольных блоков:

$$(CH_3)_3COOH + Cu^{2+} \longrightarrow (CH_3)_3COO^{\cdot} + Cu^{+} + H^{+}$$
$$(CH_3)_3COOH + Cu^{+} \longrightarrow (CH_3)_3CO^{\cdot} + Cu^{2+} + OH^{-}$$

При этом, поскольку обрыв цепи осуществляется преимущественно путем рекомбинации макрорадикалов, обычно 75% цепей имеют одну или две концевые перекисные группы, к-рые и используют для наращивания второго блока.

Перекисные и гидроперекисные группы м. б. введены в полимер при механохимич. деструкции полимеров на воздухе или в присутствии кислорода, напр.:

$$(A)_n \xrightarrow[\text{на воздухе}]{\text{Деструкция}} \begin{cases} \longrightarrow \sim AAA-\cdots-O-O- \quad -AAA\sim \\ \longrightarrow (A)_mOOH \end{cases}$$

Наиболее простой способ получения полимеров, содержащих перекисные группы,— полимеризация виниловых мономеров (стирола, винилацетата, метилметакрилата и др.) в массе в присутствии растворенного кислорода. При этом перекисные связи входят в основную цепь макромолекул:

$$CH_2=\underset{\underset{R}{|}}{CH} \xrightarrow{O_2} \sim CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-O-O-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH}\sim$$

При использовании такой перекиси для синтеза Б. практически не получается гомополимер, к-рый почти всегда образуется при термически активированном распаде макромолекулярных перекисей и гидроперекисей. В этом случае для предотвращения образования гомополимеров на стадии блоксополимеризации разложение макромолекулярных инициаторов осуществляют в присутствии окислительно-восстановительных систем.

Ступенчатая полимеризация. Используя в качестве инициаторов концевые функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные, аминные, тиольные и др.) ряда полимеров (полиамиды, полиалкеноксиды, полиэфиры и др.), можно осуществлять блоксополимеризацию этих полимеров с мономерами, полимеризующимися по ступенчатому механизму. Так, полипропиленоксид, содержащий концевые гидроксильные группы, м. б. использован для инициирования полимеризации окиси этилена с образованием Б. («плюроники») следующего строения:

$$HO-(-CH_2CH_2O-)_m-(-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2O-)_n-(-CH_2CH_2O-)_m-H$$

Применяя в качестве инициатора этилендиамин, при блоксополимеризации окиси этилена и окиси пропилена получают Б., известный под названием «тетроники»:

$$\begin{matrix} H-(-C_2H_4O-)_n-(-C_3H_6O-)_m \\ H-(-C_2H_4O-)_n-(-C_3H_6O-)_m \end{matrix} \Big\rangle N-CH_2-CH_2-N \Big\langle \begin{matrix} (-C_3H_6O-)_m-(-C_2H_4O-)_n-H \\ (-C_3H_6O-)_m-(-C_2H_4O-)_n-H \end{matrix}$$

Достоинство данного метода получения Б.— отсутствие в образующихся продуктах гомополимеров.

Механохимический синтез. Макромолекулярными инициаторами блоксополимеризации могут быть полимерные радикалы, образующиеся при механич. деструкции смесей полимер — мономер:

$$(A)_n \xrightarrow{\text{Деструкция}} (A)_m^{\cdot} + (A)_l^{\cdot} \xrightarrow{+pB} \begin{cases} \longrightarrow (A)_m-(B)_p \\ \longrightarrow (A)_l-(B)_p \end{cases}$$

где $(A)_n$— исходный полимер, В — мономер, $n=m+l$. При проведении таких реакций необходимо учитывать возможность протекания различных побочных процессов, обусловленных деструкцией исходного полимера и образующихся гомополимера и Б., а также реакциями макрорадикалов. Подробно о механохимич. синтезе см. *Механохимия*.

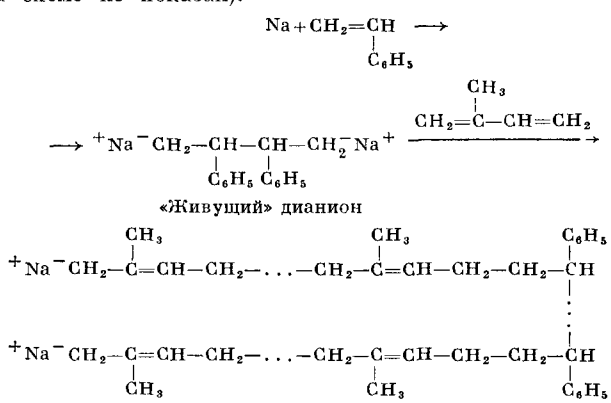
Пост-полимеризация. Этот способ получения Б. основан на фотохимич. инициировании поли-

меризации виниловых соединений, удалении растущих полимерных радикалов из «своего» мономера и введении их в реакционный сосуд со вторым мономером, где и осуществляется блоксополимеризация. Так, макрорадикалы генерируют, облучая УФ-светом мономер, протекающий через капилляр и поступающий в сосуд со вторым мономером. Если время нахождения мономера в капилляре меньше продолжительности жизни его макрорадикалов, то образуется Б. Для получения Б., не содержащих привитых сополимеров и гомополимеров, исходный мономер должен иметь низкие значения констант скоростей реакций передачи и обрыва, а второй мономер должен быть реакционноспособным как по отношению к своим радикалам, так и к радикалам второго мономера. Кроме того, второй мономер должен иметь низкое значение константы скорости передачи цепи через полимер.

Использование «захваченных» радикалов. Эффективный метод получения Б., при к-ром не происходит одновременной гомополимеризации, основан на использовании «захваченных» («застрявших») радикалов, наиболее легко образующихся при *гетерогенной полимеризации* и пластикации полимеров, набухших в собственных мономерах. Если в систему (напр., в эмульсию), содержащую «захваченные» радикалы, добавить второй мономер, то на активных макрорадикалах первого мономера продолжится полимеризация с образованием Б.

Ионная полимеризация. Наибольшие принципиальные возможности для синтеза Б. заданного состава и строения (при отсутствии гомополимеров) дают анионная и координационно-ионная полимеризации. Отсутствие обрыва цепи при анионной полимеризации и, следовательно, наличие *«живущих» полимеров*, а также длительное сохранение активности растущих цепей при координационно-ионной полимеризации позволяют осуществлять непрерывную блоксополимеризацию путем попеременного введения различных мономеров в реакционную смесь (после 100%-ной конверсии или удаления одного из мономеров). При этом возможно регулировать длину, число и порядок чередования полимерных блоков в макромолекулах.

На основе «живущих» полимеров получен ряд Б. типа $(A)_n$— $(B)_m$ и $(A)_n$— $(B)_m$— $(A)_p$, напр. Б. изопрена и стирола, стирола и α-метилстирола, стирола и бутадиена, стирола, бутадиена и изопрена и др. Синтез Б. стирола и изопрена через стадию образования дианионов стирола описывается следующими реакциями (катализатор — натрий-нафталиновый комплекс; нафталин на схеме не показан):



Далее можно либо продолжать блоксополимеризацию, добавляя стирол (или другой мономер) в реакционную систему, либо дезактивировать «живущие» цепи введением протонодонорного соединения (напр., CH_3OH). Методом ионной блоксополимеризации с участием «живущих» цепей получают т. наз. *термоэластопласты*, к-рые при комнатных темп-рах обладают свойствами сшитых эластомеров, а при повышенных темп-рах перерабатываются так же легко, как термопласты.

Используя относительно невысокую скорость роста цепи при полимеризации нек-рых мономеров (стирол, метилметакрилат и др.) под влиянием металлич. лития и способность последнего к образованию ион-радикалов, получают Б., состоящие из гомополимерных и сополимерных блоков. При этом рост цепи происходит по обоим механизмам: на анионном конце цепи полимеризуется только гораздо более активный в анионных процессах мономер А, а на радикальном — протекает обычная для данной пары мономеров А и В радикальная сополимеризация.

Для синтеза Б., содержащих последовательность звеньев определенной конфигурации, широкое применение нашли нек-рые катализаторы Циглера — Натта (напр., $TiCl_3+AlR_3$, $TiCl_4+LiAlR_4$, $VOCl_3+AlR_2Cl$), способные образовывать «живущие» макромолекулы. С помощью этих катализаторов получают Б. α-олефинов, напр. этилен — пропилен, этилен — бутилен, состоящие из блоков статистич. сополимеров, чередующихся с блоками стереорегулярных гомополимеров. Таким способом получены Б. α-олефинов (этилен, пропилен, бутилен) с ацетальдегидом, а также Б. ацетальдегида с пропиленоксидом, обладающие более высокой термостабильностью, чем полиацетальдегид. На основе катализаторов Циглера — Натта путем попеременной полимеризации ряда мономеров (пропилен — этилен, пропилен — изопрен, пропилен — стирол и др.) получают кристаллич. стереоблоксополимеры, или *полиалломеры*, к-рые сохраняют кристаллич. структуру при любом составе Б.

Взаимодействие полимеров или макрорадикалов друг с другом. Основа этого метода получения Б.— химич. взаимодействие полимерных или олигомерных блоков путем конденсации макромолекул полимеров с концевыми функциональными группами либо путем рекомбинации макрорадикалов различных полимерных блоков.

Конденсационные методы. Блоксополиконденсация осуществляется путем конденсации или поликонденсации двух или более полимерных (сополимерных) блоков, содержащих концевые функциональные группы, напр. —OH, —COOH, $—NH_2$. Такие реакции известны также под названием реакций межцепного взаимодействия.

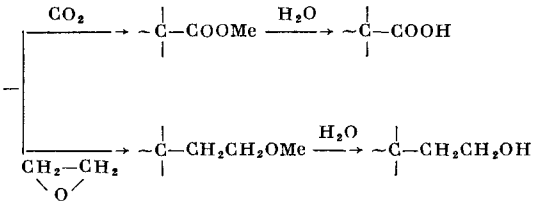
Если исходные полимерные блоки содержат по одной концевой функциональной группе, то в результате конденсации образуются Б. типа $(A)_n$— $(B)_m$. При наличии двух функциональных групп в каждой макромолекуле поликонденсация протекает по схеме:

Соединение блоков осуществляется как путем их непосредственного взаимодействия, так и с помощью низкомолекулярных бифункциональных реагентов (напр., диизоцианатов, диаминов, дихлорангидридов):

где x — степень полимеризации. Однако в этом случае возможно соединение и однотипных полимерных блоков, что обычно приводит к композиционной неоднородности Б.

Исходные полимерные блоки с функциональными группами получают методами поликонденсации, сту-

пенчатой и радикальной полимеризации с использованием инициаторов, при разложении к-рых образуются радикалы с функциональными группами [перекись водорода, γ, γ′-азо-*бис*-(γ-циан-*н*-валериановая к-та) и др.]. Кроме того, используют реакции обрыва «живущих» цепей нек-рыми низкомолекулярными реагентами, образующими при взаимодействии с карбанионом функциональные группы:



Блоксополиконденсацию проводят в р-ре, расплаве или на границе раздела фаз. Преимущество поликонденсационного метода синтеза Б.— возможность использования в качестве компонентов Б. уже готовых полимеров с требуемыми свойствами. К недостаткам следует отнести низкие скорости реакций, незначительные выходы Б., а также протекание побочных реакций (особенно для гетероцепных полимеров).

Рекомбинация макрорадикалов. При механич. воздействии на полимеры (пластикации, вальцевании, перетирании, действии ультразвука или электрогидравлич. ударе, последовательном замораживании и размораживании р-ров полимеров и т. д.— см. *Механическая деструкция*) макромолекулы деструктируются с образованием активных «осколков» преимущественно радикального характера. При рекомбинации разнородных отрезков макромолекул, образующихся при механической деструкции, возможно получение Б.

Однако наряду с макромолекулами исходных полимеров деструктируются и вновь образующиеся полимерные цепи и, помимо рекомбинации радикалов, возможны реакции передачи цепи, диспропорционирования и др. Продукты механокрекинга, как правило, содержат смесь привитых сополимеров, разветвленных и сшитых гомополимеров. Поэтому для практич. применения Б., как правило, не выделяют из реакционной смеси; продукты механохимич. синтеза часто используют в смеси с соответствующими гомополимерами. В этом случае важна только воспроизводимость состава и свойств таких систем. Механохимич. метод применяют в основном для получения Б. на основе различного рода эластомеров с целью улучшения их физико-механич. свойств (жесткости, прочности и т. д.), а также для повышения ударной прочности ряда более жестких полимеров (полистирола, поливинилхлорида и др.) путем их блоксополимеризации с эластомерами.

Выделение и идентификация

Выделение. Большинство описанных методов синтеза Б. приводит, как правило, к получению систем, содержащих наряду с Б. исходные или образовавшиеся при блоксополимеризации гомополимеры. Кроме того, возможно образование разветвленных и сшитых гомополимеров и привитых сополимеров. Все методы выделения Б. из смесей основаны на различии в растворимости этих продуктов и соответствующих гомополимеров. На практике обычно пользуются тремя методами разделения: а) фракционным осаждением из р-ра, б) селективной экстракцией из твердой фазы и в) селективным осаждением из р-ра (см. *Фракционирование*).

По первому методу из р-ра, содержащего оба гомополимера и Б., постепенным добавлением осадителя последовательно осаждают и выделяют все полимерные компоненты системы. При достаточно большом различии в растворимости гомополимеров в выбранной системе растворитель — осадитель точка осаждения Б. из р-ра лежит между точками осаждения его гомополимеров, что дает возможность разделить продукты реакции. Эффективность этого способа выделения продуктов реакции зависит от того, насколько резко различаются растворимости гомополимеров. Для увеличения различия в предельных величинах концентраций осадителя в двух точках осаждения в раствор часто добавляют растворитель, к-рый плохо растворяет выпадающий в первую очередь гомополимер, но хорошо растворяет второй гомополимер.

Используя данные по фракционированию известных полимеров в нескольких па́рах растворитель — осадитель, можно подобрать соответствующую систему для выделения конкретного Б.

По второму способу (селективная экстракция из твердой фазы) исследуемый продукт, содержащий Б., обрабатывают поочередно растворителями, избирательно растворяющими каждый из гомополимеров, в результате чего Б. остается в конденсированной фазе. Способ особенно удобен для выделения труднорастворимых Б. дифильного типа, напр. Б. стирола и акриловой к-ты. Для селективной экстракции применяют специальные колонки с различными типами насадок и термостатированием, а также прибор Сокслета.

Метод селективного осаждения заключается в последовательном осаждении гомополимеров различными осадителями при сохранении Б. в р-ре. В этом случае осадитель для одного гомополимера является растворителем для другого; обычно этот метод используют для разделения полимеров с близкими физико-химич. свойствами.

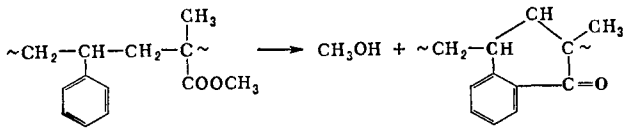
Описанные выше методы выделения Б. на практике часто комбинируют друг с другом для возможно более полного разделения компонентов. Так, если при фракционном осаждении смеси Б. с двумя гомополимерами установлено, что после осаждения первой фракции гомополимера добавление малого количества осадителя достаточно для осаждения Б. или что происходит совместное осаждение обеих фракций, можно использовать экстрагирование гомополимера растворителем, к-рый не растворяет ни одной из двух других фракций, с их последующим фракционным или селективным осаждением.

Идентификация. При идентификации Б. прежде всего устанавливают, образовался ли Б. или физическая смесь составляющих его полимерных компонентов, определяют общий состав Б., а также число, длину и порядок расположения полимерных блоков в Б.

Основную информацию, подтверждающую образование Б. определенного состава и строения, получают, как правило, при разделении образовавшихся в результате синтеза Б. продуктов, используя различную растворимость компонентов смеси.

Наиболее распространенный способ, применяемый для доказательства образования Б.,— сравнение результатов турбидиметрич. титрования исследуемого сополимера, составляющих его гомополимеров и их физич. смеси. Для идентификации Б. широко используют элементный химич. анализ в сочетании с массовым методом (распространен термин «весовой метод») определения количеств отмываемых гомополимеров и составлением баланса исходных и полученных после реакции веществ. Осуществление химич. реакций в цепях Б. может дать сведения о длине, способе соединения и распределении полимерных блоков в макромолекулах (если эти параметры неизвестны из условий синтеза). Напр., для определения состава и способа соединения разнородных полимерных блоков Б. стирола и метилметакрилата можно использовать реакцию циклизации;

при этом образуются тетралоновые циклы, концентрация к-рых м. б. определена по данным ИК-спектроскопии:



Проведение избирательной деструкции (окислительной, термической) или *внутримолекулярных превращений* в пределах блоков одного из компонентов (при условии сохранения состава и степени полимеризации блоков второго компонента) дает возможность выделить и исследовать один из компонентов Б. в виде гомополимера.

Для определения состава и строения Б. используют также УФ- и ИК-спектроскопию, рентгенографию, дифференциальный термич. анализ, а также пикнометрич. и рефрактометрич методы исследования, основанные на правиле аддитивности уд. объемов и уд. рефракций компонентов Б. Достаточно успешно используется и метод ЯМР, к-рый значительно облегчает точное установление состава и строения Б. Для определения мол. массы и композиционной неоднородности Б. типа $(A)_n$— $(B)_m$ в нек-рых случаях (при подборе растворителей с учетом показателей преломления компонентов Б.) м. б. использован метод светорассеяния. Точный, но довольно сложный метод количественного анализа Б.— равновесная седиментация в градиенте плотности с использованием ультрацентрифуги. Данные о составе и строении Б. могут быть получены и при изучении нек-рых их физико-механич. свойств (напр., термомеханических).

Необходимо отметить, что каждый Б. следует изучать при комплексном использовании ряда химич. и физико-механич. методов и обязательном учете сведений, полученных при его синтезе и выделении.

Свойства и применение

Изучение свойств Б. и нахождение определенной корреляции между составом и строением их макромолекул, с одной стороны, и физико-механич. характеристиками — с другой, в значительной степени осложнено трудностью выделения и идентификации этих сополимеров. Именно этими трудностями объясняется тот факт, что несмотря на многочисленные способы получения Б., позволяющие в принципе сочетать неограниченное число макромолекул друг с другом, количество Б. со строго установленным строением не превышает нескольких десятков. Это резко тормозит разработку теоретич. положений модификации полимеров, основанной на процессах блоксополимеризации. Пока экспериментально найдены лишь основные закономерности в изменении нек-рых структурных, физико-механич. свойств и растворимости Б. по сравнению с соответствующими гомополимерами.

Изучение структуры Б., состоящих из разнородных полимерных блоков, показало, что в таких сополимерах идет расслоение, сопровождающееся образованием микрообластей, в к-рых отбираются участки цепей (блоков) одинаковой химич. природы или строения. Этот отбор происходит либо непосредственно при блоксополимеризации и выделении Б., либо в результате их последующей обработки (тепловой, механич. и др.). Однако химич. связи между разнородными частями макромолекул препятствуют полному макрорасслаиванию Б. с образованием отдельных фаз, что резко отличает их от соответствующих термодинамически неустойчивых смесей полимеров и обеспечивает возможность их применения, особенно в области получения совместимых полимерных систем. Наличие микрообластей, обогащенных тем или иным полимерным компонентом, является причиной резкого различия в свойствах Б. и соответствующих статистич. сополимеров того же состава, что обусловливает в большинстве случаев аддитивность структурно-механических свойств Б. Так, в Б., состоящих из разнородных кристаллизующихся блоков, наблюдается раздельная кристаллизация и плавление отдельных компонентов (иногда темп-ры плавления блоков и соответствующих гомополимеров несколько различаются), а рентгенограммы таких Б. представляют собой наложение дифракционных картин, соответствующих отдельным гомополимерам. Существование кристаллич. областей, характерных для кристаллизующихся гомополимеров, было обнаружено на примере Б. этилена с пропиленом, поликарбонатов с полиэтиленадипинатом и др. Введение некристаллизующихся блоков в макромолекулы кристаллизующихся полимеров приводит, как правило, к замедлению скорости кристаллизации и уменьшению степени кристалличности Б., однако его темп-ра плавления практически не зависит от молярной доли аморфного компонента и соответствует темп-ре плавления кристаллич. гомополимера. Рентгенограммы Б. такого типа характеризуются наличием интенсивного аморфного гало и кристаллических рефлексов. Описано получение ряда кристаллич. Б. на основе кристаллизующихся и некристаллизующихся полиамидов, полиэфиров, полиалкеноксидов, содержащих лишь 10—20% кристаллич. компонента. В нек-рых случаях введение блоков аморфного гибкоцепного полимера в стереорегулярные макромолекулы жесткоцепных полимеров повышает склонность последних к кристаллизации вследствие увеличения гибкости их макромолекул. Это наблюдается, напр., при введении цепей полиэтиленоксида в макромолекулы поликарбонатов.

Сочетание в Б. свойств гомополимеров достаточно четко проявляется при исследовании термомеханич. свойств и темп-р переходов Б., состоящих из несовместимых или мало совместимых друг с другом полимерных блоков. Такие Б. имеют несколько темп-р стеклования (по числу разнородных блоков), а темп-ра их течения определяется наивысшей темп-рой течения одного из компонентов. Благодаря этому Б. могут иметь более широкий интервал высокоэластич. состояния, чем соответствующие гомополимеры. Так, Б. бутадиена и стирола имеет две темп-ры стеклования — ок. 0° С и 100° С. Пластификация Б., состоящих из резко различающихся по совместимости компонентов, осуществляется строго избирательно за счет селективного растворения пластификатора в соответствующих микрообластях.

Широкие перспективы для изменения свойств одного и того же Б. заложены в возможности изменения конформаций отдельных полимерных блоков. Действуя различными растворителями и осадителями на один и тот же образец Б., состоящий, напр., из жестких и гибких отрезков макромолекул, можно сознательно реализовать глобулярную и фибриллярную формы, т. е. получить из одного и того же сополимера различные по свойствам продукты. Напр., для Б. изопрена и стирола глобулизация каучукового компонента при распрямленных полимерных цепях полистирола приводит к получению жесткого пластика, а фибриллярная вытянутая форма цепей полиизопрена и глобулярная для полистирола дает эластичный каучукоподобный материал.

Химич. соединение в макромолекулах Б. гибких и жестких отрезков полимерных цепей обусловливает возможность получения модифицированных эластомеров, обладающих повышенными прочностными характеристиками при сохранении эластич. свойств каучуков; в этом смысле процесс получения Б. аналогичен наполнению и вулканизации. Ниже сравниваются механич. свойства вулканизованных образ-

цов полиизопрена и блоксополимеров изопрена и стирола, содержащих 25% стирола:

Показатель	Полиизопрен	Блоксополимер
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	19,9(201)	20,6(208)
Модуль при 300%-ном растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	108(1080)	178(1780)
Относительное удлинение, %	573	410

Каучукоподобные Б., состоящие из кристаллизующихся и некристаллизующихся сегментов, напр. из блоков статистических сополимеров этилена с пропиленом и блоков полиэтилена или полипропилена, легко кристаллизуются при растяжении, а образовавшиеся кристаллы выполняют функцию поперечных сшивок. В отличие от обычных вулканизатов такие эластомеры сохраняют термопластичность; их можно плавить и придавать изделиям из них новую форму при темп-рах выше их темп-р плавления. Варьируя длину и число блоков в таких сополимерах, можно получить Б. с заданными механическими свойствами.

Растворимость Б. определяется растворимостью составляющих их компонентов. При значительной разнице в растворимости соответствующих гомополимеров Б., как правило, растворяются значительно хуже, чем составляющие их компоненты. Однако при правильном подборе растворителей, что особенно легко достигается в случае близких по химич. природе компонентов, Б. способны образовывать истинные р-ры Б., состоящие из дифильных компонентов, легко образуют коллоидные р-ры, особенно в растворителях, растворяющих только один из компонентов (и, естественно, являющихся осадителем для другого компонента). Используя разную растворимость компонентов Б., можно легко менять конформацию цепей отдельных полимерных блоков и после удаления растворителей получать из одного и того же Б. различные по свойствам материалы (см. выше о Б. изопрена и стирола). Способность Б. к образованию коллоидных р-ров используют для получения на их основе неионогенных детергентов и эмульгаторов («плюроники», «тетроники»; см. выше). Свойства таких Б. и их эффективность как поверхностно-активных веществ зависят от состава и длины блоков (таблица).

Влияние состава и длины блоков на свойства блоксополимеров окиси этилена и окиси пропилена («плюроники»)

$$HO-[-CH_2-CH_2-O-]_m-\left[-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-O-\right]_n-[CH_2-CH_2-O-]_m-H$$

Строение цепи Б		Содержание окиси этилена, %	Физич состояние	Темп-ра размягчения, °С	Растворимость в воде, %
n	*m*				
25—30	3—6	20—30	жидкое	—32	0,5
25—30	12—15	40—50	жидкое	—6	0,0
25—30	68—72	80—90	твердое	51—54	0,0
17—20	9—11	40—50	жидкое	—11	0,0

Введение гидрофильных блоков в макромолекулы гидрофобных полимеров используют для получения волокнообразующих Б. с повышенной восприимчивостью к красителям. Так, блоксополимеризация окиси этилена с полиэтилентерефталатом приводит к образованию веществ, сохраняющих высокую темп-ру плавления, вязкость и прочность полиэтилентерефталата, но обладающих повышенной способностью к адсорбции воды и к окрашиванию. Вместе с тем присутствие блоков полиэтиленоксида приводит к снижению темп-ры стеклования, что дает возможность осуществлять холодную вытяжку этого сополимера при более низких темп-рах, чем исходного полиэфира. В этом смысле использование Б. весьма перспективно для получения «идеальных» волокнообразующих полимеров с низкой температурой стеклования и высокой темп-рой плавления.

Синтез Б. значительно расширяет возможности модификации свойств полимеров, так как в макромолекуле Б. можно сочетать участки цепей самых разнообразных по свойствам полимеров — природных и синтетич., карбоцепных и гетероцепных, гибких и жестких, гидрофобных и гидрофильных, регулярных и нерегулярных и т. д. Однако эти возможности еще недостаточно широко используются, что объясняется отсутствием достаточно надежных методов выделения и идентификации Б. Ведущими направлениями в области блоксополимеризации должны явиться исследования регулируемых реакций синтеза Б., протекающих без образования гомополимеров, и дальнейшее изучение связи «макросвойств» таких полимеров с их конкретным строением. Для успешного использования блоксополимеризации большое значение имеет разработка количественной теории, связывающей свойства таких систем с их структурой и свойствами отдельных полимерных компонентов.

Лит. Верлент У, Хофман А, Привитые и блоксополимеры, пер. с англ, М., 1963, Цереза Р., Блок- и привитые сополимеры, пер с англ, М., 1964, Баттерд Г, Трегер Д, Свойства привитых и блок-сополимеров, пер. с англ., Л., 1970, Estes G. M., Cooper S L, J Makromol, Sci, C4(2), 313 (1970), Платэ Н. А, Шибаев В. П, Журн. ВХО, 7, № 2, 147 (1962), 9, № 6, 638 (1964), Колесников Г. С., Яралов Л. К., Усп. химии, 34, в. 3, 454 (1965).

В. П. Шибаев.

БЛОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ — см *Полимеризация в массе.*

БОЛЬЦМАНА — ВОЛЬТЕРРЫ УРАВНЕНИЯ (Boltzmann—Volterra equations, Boltzmann—Volterrasche Gleichungen, équations de Boltzmann—Volterra) — основные феноменологич. ур-ния, дающие связь между компонентами напряжения и деформации при наличии *релаксационных явлений.* Вывод Б.—В. у. основан на общем предположении, что в отличие от идеально упругих тел у релаксирующих тел значения компонент деформации в каждый данный момент времени определяются значениями компонент напряжения не только в тот же момент времени, но и всеми их значениями за все время пребывания тела в напряженном состоянии, т. е. всей «историей» напряженного состояния тела. Из этого предположения вытекает следствие, что в общем случае деформация не является однозначной функцией напряжения, т. к. любая такая функция позволяет установить связь лишь между данным значением напряжения и строго соответствующим ему значением деформации. Между тем, при одном и том же значении напряжения в рассматриваемый момент времени значения деформации в тот же момент времени могут быть различными, если испытуемые тела в прошлом подвергались различным воздействиям. Поэтому вместо зависимостей типа функций, напр. $y=y(x)$, дающих связь между числами [каждое числовое значение аргумента x соответствует определенному числовому значению функции $y(x)$], в рассмотрение вводятся зависимости другого типа (т. наз. функционалы), обозначаемые $Z=\Phi\,[y(x)]_a^b$ и характеризующиеся тем, что каждой заданной функции $y(x)$, изменяющейся в интервале значений x от a до b, соответствует нек-рое число Z. По существу, функционалы являются обобщением функций многих переменных на случай бесконечного числа переменных, т. к. всякое значение $y(x)$ при любом значении x в интервале от a до b можно рассматривать как аргумент, от к-рого зависит обобщенная в этом смысле функция Z.

В соответствии с изложенным, компоненты деформации $\varepsilon_{rs}(t)$ оказываются не функциями, а функционалами от компонент напряжения $\sigma_{ik}(t)$:

$$\varepsilon_{rs}(t)=F_{rs}\left[\sigma_{11}\begin{pmatrix} t \\ t \\ -\infty \end{pmatrix};\ \sigma_{22}\begin{pmatrix} t \\ t \\ -\infty \end{pmatrix};\ \sigma_{33}\begin{pmatrix} t \\ t \\ -\infty \end{pmatrix};\ \sigma_{12}\begin{pmatrix} t \\ t \\ -\infty \end{pmatrix};\right.$$
$$\left.\sigma_{23}\begin{pmatrix} t \\ t \\ -\infty \end{pmatrix};\ \sigma_{31}\begin{pmatrix} t \\ t \\ -\infty \end{pmatrix}\right]\quad (r,\ s=1,\ 2,\ 3) \qquad (1)$$

Это наиболее общее соотношение, данное впервые Вольтеррой, позволяет в принципе описать любой тип линейных или нелинейных релаксационных процессов, если только даны конкретный вид функционалов F_{rs}, образующих правые части системы ур-ний (1), и «истории» всех компонентов напряжения для интервала времени от $-\infty$ до t или «истории» всех компонентов деформации для того же интервала времени. В последнем случае ур-ния (1) должны быть решены относительно компонентов напряжения:

$$\sigma_{ik}(t)=\Phi_{ik}\left[\varepsilon_{11}\begin{pmatrix} t \\ t \\ -\infty \end{pmatrix};\ \varepsilon_{22}\begin{pmatrix} t \\ t \\ -\infty \end{pmatrix};\ \varepsilon_{33}\begin{pmatrix} t \\ t \\ -\infty \end{pmatrix};\ \varepsilon_{12}\begin{pmatrix} t \\ t \\ -\infty \end{pmatrix};\right.$$
$$\left.\varepsilon_{23}\begin{pmatrix} t \\ t \\ -\infty \end{pmatrix};\ \varepsilon_{31}\begin{pmatrix} t \\ t \\ -\infty \end{pmatrix}\right]\quad (i,\ k=1,\ 2,\ 3) \qquad (2)$$

где Φ_{ik}— функционалы, получающиеся при преобразовании системы (1). Соотношения (2) показывают, что компоненты напряжения также являются функционалами от компонент деформации.

Важнейшим частным случаем этих общих соотношений являются линейные функционалы, к-рые получаются проще всего представлением функционала в форме ряда, аналогичного ряду Тейлора для функций многих переменных, но содержащего вместо сумм соответствующие интегралы. Если предположить, что нелинейные эффекты малы, и отбросить поэтому все высшие члены ряда, кроме линейных по деформации или по напряжению, с учетом, что деформация тела, никогда ранее не подвергавшегося воздействиям напряжения, равна нулю, принять за начало отсчета времени момент начала механич. воздействия и учесть, что результаты воздействия не должны зависеть от абсолютного значения времени (иными словами, не должны зависеть от эпохи, в к-рую производится воздействие, поскольку в этом приближении теории старение тела не учитывается), получаем из систем (1) или (2) соответственно

$$\varepsilon_{rs}(t)=\sum_{i=1}^{3}\sum_{k=1}^{3} b_{rs,ik}\sigma_{ik}(t)+$$
$$+\sum_{i=1}^{3}\sum_{k=1}^{3}\int_0^t b^*_{rs,ik}(t-\tau)\,\sigma_{ik}(\tau)\,d\tau, \qquad (3)$$

$$\sigma_{ik}(t)=\sum_{r=1}^{3}\sum_{s=1}^{3} a_{ik,rs}\varepsilon_{rs}(t)-$$
$$-\sum_{r=1}^{3}\sum_{s=1}^{3}\int_0^t a^*_{ik,rs}(t-\tau)\,\varepsilon_{rs}(\tau)\,d\tau \qquad (4)$$

где $a_{ik,rs}$ и $b_{rs,ik}$ — константы, характеризующие упругие свойства тела; $a^*_{ik,rs}$ $(t-\tau)$ и $b^*_{rs,ik}$ $(t-\tau)$ — функции, описывающие влияние «истории» механич. воздействий на состояние тела в данный момент времени t. Эти функции (наз. функциями памяти, функциями наследственности, или ядрами интегральных ур-ний) в соответствии с их физич. смыслом являются монотонно убывающими функциями своего аргумента $(t-\tau)$, имеющего смысл длительности времени, прошедшего между воздействием в прошлом (в момент времени τ) и рассматриваемым моментом времени t. Между величинами $b_{rs,ik}$ и $b^*_{rs,ik}$ $(t-\tau)$, с одной стороны, и величинами $a_{ik,rs}$ и $a^*_{ik,rs}$ $(t-\tau)$— с другой, существует одно-однозначное соответствие, что позволяет их вычислять друг из друга.

Следует обратить внимание на полную аналогию систем (3) и (4) с соответствующими системами ур-ний теории упругости идеально упругих тел. Действительно, если предположить, что все $a^*_{ik,rs}(t-\tau)$ и $b^*_{rs,ik}(t-\tau)$ тождественно равны нулю, то все интегралы в правых частях систем (3) и (4) исчезают и получаются хорошо известные соотношения, выражающие в общем виде закон Гука.

Все приведенные выше соотношения применимы к телам с любой анизотропией.

Как и для идеально-упругих тел, в общем случае имеется 21 независимая константа $a_{ik,rs}$, поскольку между 81 константой $a_{ik,rs}$ из общих соображений существуют соотношения

$$a_{ik,rs}=a_{ki,rs}=a_{ik,sr}=a_{rs,ik} \qquad (5a)$$

Однако для релаксирующих тел, кроме того, имеется также 21 независимая функция $a^*_{ik,rs}(t-\tau)$, поскольку имеют место аналогичные соотношения:

$$a^*_{ik,rs}(t-\tau)=a^*_{ki,rs}(t-\tau)=a^*_{ik,sr}(t-\tau)=a^*_{rs,ik}(t-\tau) \qquad (5б)$$

В соответствии с этим из 81 пары значений $b_{rs,ik}$ и $b^*_{rs,ik}(t-\tau)$ независимой является только 21 пара.

Для анизотропных тел, обладающих дополнительными условиями симметрии, число независимых упругих характеристик снижается в соответствии с этими условиями, и для случая изотропного тела оно доходит до двух пар. Если, кроме того, тело несжимаемо, то остается только одна пара упругих характеристик, напр. модуль Юнга (или модуль сдвига) и соответствующая ему функция памяти.

Следует заметить, что Б.—В. у. в изложенной форме возникли в результате приложения Вольтеррой разработанной им теории функционалов к проблеме механич. релаксационных явлений, рассмотренной ранее Больцманом в общем виде для линейного приближения. Больцманом было обращено внимание на то, что при повторной деформации ранее деформированного тела необходимо приложение несколько иного напряжения для достижения того же значения деформации. Изменение напряжения при повторной деформации оказалось зависящим от значения, знака, длительности и давности первичной деформации. Учитывая все это, Больцман сформулировал два постулата, не содержащих никаких предположений о структуре тела.

1. Деформация тела $\varepsilon(\tau)$, имевшая место в прошлом в момент времени τ, вызывает уменьшение напряжения $\sigma(t)$, действующего в данный момент времени t и производящего повторную деформацию того же знака. Это уменьшение напряжения тем больше, чем больше была первичная деформация, чем дольше она длилась и чем меньше прошло времени между деформациями.

2. Действия нескольких происходивших в прошлом деформаций на напряжение, вызывающее деформацию тела в данный момент времени, не зависят друг от друга и поэтому алгебраически складываются (принцип суперпозиции Больцмана).

Использование этих постулатов для случая деформации анизотропных тел приводит к системе интегральных ур-ний (4), полностью эквивалентной, как уже указывалось, системе уравнений (3). Рассмотрим случаи применения этих постулатов к простому типу деформации. Пусть задана «история» деформации $\varepsilon(\tau)$ при одноосном растяжении изотропного несжимаемого тела для всех моментов времени τ от $-\infty$ до данного времени t. Определим растягивающее одноосное напряжение $\sigma(t)$, возникающее в теле в момент времени t.

Согласно первому постулату, каждая деформация $\varepsilon(\tau)$, длившаяся в течение времени $\Delta\tau$, вызовет уменьшение напряжения на $f(t-\tau)\varepsilon(\tau)\Delta\tau$, где $f(t-\tau)$ — функция памяти. Считая, что при отсутствии релаксационных явлений тело подчиняется закону Гука, получаем

$$\sigma(t)=E\varepsilon(t)-f(t-\tau)\,\varepsilon(\tau)\,\Delta\tau \qquad (6a)$$

где E — модуль Юнга. Применяя второй постулат к случаю действия деформаций $\varepsilon(\tau_i)$ в прошлом (в n моментов времени τ_i), получаем

$$\sigma(t)=E\varepsilon(t)-\sum_{i=1}^{n} f(t-\tau_i)\,\varepsilon(\tau_i)\,\Delta\tau_i \qquad (6б)$$

Для случая непрерывно действовавшей деформации $\varepsilon(\tau)$ получаем из ур-ния (6б), переходя к пределу при $\Delta\tau_i\to 0$ и $n\to\infty$:

$$\sigma(t)=E\varepsilon(t)-\int_{-\infty}^{t} f(t-\tau)\,\varepsilon(\tau)\,d\tau \qquad (6в)$$

Выбирая начало отсчета времени в момент начала деформации, т. е. полагая $\varepsilon(\tau)=0$ при $\tau<0$, получаем ур-ние упругого последействия Больцмана

$$\sigma(t)=E\varepsilon(t)-\int_{0}^{t} f(t-\tau)\,\varepsilon(\tau)\,d\tau \qquad (7)$$

являющееся частным случаем системы (4).

Интегральное уравнение (7) м. б. решено относительно $\varepsilon(t)$:

$$\varepsilon(t)=\frac{\sigma(t)}{E}+\int_{0}^{t}\varphi(t-\tau)\,\sigma(\tau)\,d\tau \qquad (8)$$

где $\varphi(t-\tau)$ определяется из ур-ния

$$E\,\varphi(t-\tau)-\frac{1}{E}f(t-\tau)=\int_{0}^{t-\tau} f(t-\tau-\omega)\,\varphi(\omega)\,d\omega \qquad (9)$$

Ур-ния (7) и (8) при соответствующем выборе функций памяти описывают все типы линейных релаксационных явлений при одноосном растяжении изотропного несжимаемого тела. Напр., при $\varphi(t-\tau)=\frac{1}{E\,\theta}$, чему соответствует, согласно (9), $f(t-\tau)=\frac{E}{\theta}e^{-(t-\tau)/\theta}$ (где θ — время релаксации), ур-ния (7) и (8) полностью эквивалентны уравнению упруговязкого тела, предложенному Максвеллом; полагая $f(t-\tau)=\sum_{i=1}^{N}\frac{E_i}{\theta_i}e^{-(t-\tau)/\theta_i}$, получаем описание релаксационных процессов при помощи релаксационного спектра, введенного Вихертом.

Задавая при любых видах функций памяти те или иные «истории» напряжений или деформаций, получаем из ур-ний (7) или (8) закономерности релаксации напряжения [при $\varepsilon(t)=\text{const}$], ползучести [при $\sigma(t)=\text{const}$], *гистерезисных явлений* и пр.

Особо следует заметить, что Б.—В. у. описывают как упруговязкий, так и вязкоупругий типы тел. В частном случае ур-ний (7) и (8) необходимым и достаточным условием описания упруговязкого тела является $\int_0^\infty f(\omega)d\omega=E$ или эквивалентное ему условие $\varphi(\infty)=\text{const}>0$.

Все изложенное на примере одноосной деформации изотропного несжимаемого тела сохраняет свою силу и для общих линейных уравнений (3) и (4).

Лит.: Boltzmann L., Pogg. Ann., Erg.-Bd 7, 624 (1876); Volterra V., Theory of functionals and of integral and integro-differential equations, N.Y., 1959; Wiechert E., Ann. Phys. Chem., 50, № 10, 335, № 11, 546 (1893), Слонимский Г. Л., ЖТФ, 9, 1791 (1939); Бронский А П., ПММ, 5, № 1, 31 (1941), Gross B., Mathematical structure of the theories of viscoelasticity, P., 1953, Ферри Дж., Вязкоупругие свойства полимеров, пер. с англ., М., 1963, Работнов Ю. Н., Ползучесть элементов конструкций, М., 1966.

Г. Л. Слонимский.

БОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ (boron-containing polymers, borhaltige Polymere, polymères contenant du bore) — высокомолекулярные соединения, в макромолекулах к-рых (в основном в главной цепи) содержатся атомы бора.

Основная характерная черта Б. п.— большая термич. устойчивость по сравнению со всеми органич. полимерами. Существуют гомоцепные и гетероцепные Б. п. (таблица). В гомоцепных Б. п. главная цепь молекулы содержит связь B—B. Гетероцепные Б. п. могут быть получены благодаря способности бора образовывать прочные ковалентные связи с различными химич. элементами — C, N, P, O и As. В этих Б п. основная цепь состоит из чередующихся атомов бора и одного (или более) из вышеуказанных элементов (№№ 2—24, в таблице).

Полимеры со связью B—P (полифосфинобораны) могут быть как линейного (№ 6), так и циклич. (№ 7) строения. Линейные полифосфинобораны с заместителями R=H, CH_3 и R′=H, CH_3 — кристаллич. полимеры; могут образовывать нити и пленки; при нагревании выше 200° C деполимеризуются с образованием трехмерных и тетрамерных циклов. Для предотвращения этого процесса концевые группы линейных полифосфинобораков блокируют третичными аминами. Полифосфинобораны (№ 7) м. б. использованы в качестве термостойких диэлектриков; эти полимеры можно армировать стеклянным волокном.

Полимеры со связью B—O в основной (№№ 8, 9) и боковой (№№ 10, 11) цепях макромолекулы — вещества, устойчивые к нагреванию и окислению. Легкая гидролизуемость связи B—O может быть преодолена созданием стерич. препятствий (заместители большого объема у атома бора) или образованием координационной связи атома бора с какой-нибудь электронодонорной группой, напр. с карбонильной. К этой же группе полимеров относятся полиэфиры борной и замещенной борной к-т (в таблице не приведены), агрегатное состояние к-рых изменяется от вязких жидкостей до твердых неплавких веществ. Они устойчивы к нагреванию (нек-рые до 500° C), но гидролизуются водой; получаются поликонденсацией борной или замещенной борной к-ты с диолами и полиолами. Нек-рые из этих полиэфиров используют как термостойкие связующие, смазочные материалы, компоненты клеевых композиций.

Препятствием к получению линейных Б. п. со связью B—N является склонность таких соединений к образованию прочных координационно-насыщенных шестичленных циклов — боразолов, к-рые м. б. использованы для получения полимеров (№№ 13—18). Боразольные циклы в полимерах могут быть связаны друг с другом: непосредственно — связью B—B (№ 13) или B—N (№№ 14, 15); при помощи кислорода, диаминов, диизоцианатов, диолов, эфиров фосфорной к-ты и др. (№№ 16—18). Б. п., в к-рых боразольные циклы связаны друг с другом при помощи различных бифункциональных соединений, м. б. линейного или трехмерного строения. Сшивающее звено может быть присоединено к бору (№ 16), азоту (№ 17) или одновременно к бору и азоту (№ 18).

Б. п. (№№ 19—24) могут содержать декаборановые $B_{10}H_{14}$, карборановые (или бареновые), *м*-карборановые (или *м*-бареновые), *п*-карборановые (или *п*-бареновые) ядра (см. *Поликарбораны*). Полимеры № 22 м. б. использованы для приготовления лаков и эмалей, образующих термостойкие покрытия.

Строение, свойства и получение борсодержащих полимеров

№ п.п.	Элементарное звено макромолекулы	Заместители	Внешний вид, агрегатное состояние, свойства	Получение
1	~B~ (R)	R=галоген, алкил или арил	Аморфные порошки. Мол масса ~1000 Медленно окисляются на воздухе и разрушаются при нагревании до 200 °С	1. Диспропорционирование замещенных диборанов. 2. Пиролиз тетраалкилдибора или триалкилбора. 3. Действие металлич. натрия на арилбордихлориды
2	$\sim(CH_2)_nB$ / $(CH_2)_n$ \ $B\sim$	—	Желатинообразные вещества Легко окисляются и гидролизуются на воздухе при 20° С. Набухают в эфире и бензоле	Гидроборирование диенов, триаллилбора и др. ненасыщенных соединений
3	~B(R)—Q~	R=C_4H_9; C_6H_5; Q=$NH(CH_2)_6NH$; $R'NCONH(CH_2)_6NHCONR'$; $R'NCOHN$—C$_6$H$_4$(H$_3$C)—$NHCONR'$ (где R'=CH_3; C_2H_5; C_6H_5)	Вязкие жидкости или твердые хрупкие вещества желтого или красного цвета. Т размяг 50—200 °С. Растворяются в крезоле; легко гидролизуются кипящей водой	1. Поликонденсация 1,2-дифенилдиборана с гексаметилендиамином. 2. Сополимеризация алкил(арил)бордиаминов с гексаметилен- или толуилендиизоцианатами
4	~B—C$_6$H$_4$—B(NH—C$_6$H$_4$—NH)—C$_6$H$_4$—X—C$_6$H$_4$—NH~ (NH~)	X=CH_2 или отсутствует	Твердые вещества, не плавятся. Растворяются в диметилсульфоксиде, способны выдерживать длительное нагревание при 400—500 °С и кратковременное до 800 °С. Приведенная вязкость (в диметилсульфоксиде) ~0,35	Поликонденсация тетрабутилового эфира фенилен-1,4-диборной к-ты и ароматич. тетраминов в расплаве
5	~B(C_6H_5)—N(C_4H_9)~	—	Твердые вещества. Степень полимеризации 20—40. Легко гидролизуются кипящей водой; т. размяг 150 °С	Поликонденсация фенилбордихлорида с бутил- или изобутиламином
6	~B(R)←P(R')~	R=H, алкил R'=H, алкил, арил, алкиларил	Вязкие жидкости или прозрачные твердые вещества Мол масса 600—14 000; т размяг. 140—170 °С	Взаимодействие фосфинов R'_2PH с дибораном B_2H_6 или диалкилборанами R_2BH
7	~P(R)—B(H$_2$)—P(R)—Q—P(R)—B(H$_2$)—P(R)~ (Q~)	R=алкил, арил, Q=алкиленовые, ариленовые мостики или боразольное кольцо	Твердые вещества. Не плавятся, не растворяются Выдерживают нагревание выше 300 °С. Химически и гидролитически инертные, обладают хорошей адгезией к стеклу и металлу	1. Взаимодействие вторичных дифосфинов $H(R)P(CH_2)_nPH(R)$ с дибораном. 2. Взаимодействие алкилендиборанов $X_2B(CH_2)_nBX_2$(где X=H, Cl) с фосфинами R_3P
8	~B(O)—O—B(O)—B—R~ (R~)	R=C_6H_4, NCH_3	Твердые вещества. Не плавятся. Выдерживают нагревание на воздухе до 350 °С и в вакууме до 450 °С	1 Поликонденсация В-три(метиламино)бороксола. 2. Нагревание фенилен-1,4-диборной к-ты
9	~B(NHR)—C$_6$H$_4$—B(NHR)—O~	R=C_6H_5; C_8H_{17}	Твердые вещества Не плавятся, не растворяются. Гидролизуются кипящей водой	Поликонденсация тетрабутилового эфира фенилен-1,4-диборной к-ты с аминами
10	~CH—CH$_2$~ (OB(C_6H_5)$_2$)	—	Твердые вещества белого цвета. Мол масса 48 000. Т. стекл 135 °С. Устойчивы в кипящей воде. Растворяются в пиридине, диметилсульфоксиде и диметилформамиде	Взаимодействие дифенилборной к-ты с поливиниловым спиртом в пиридине

Продолжение

№ п п	Элементарное звено макромолекулы	Заместители	Внешний вид, агрегатное состояние, свойства	Получение
11	~CH—CH$_2$—CH—CH$_2$~ O O B C(C$_2$H$_5$)$_3$	—	Каучукоподобные вещества. Растворяются в обычных растворителях Гидролитически устойчивы Образуют пленки и волокна	Карбонилирование триэтилбора в присутствии поливинилового спирта
12	~RHAs⟶BH$_2$~	R=H; CH$_3$	Твердые вещества белого цвета Легко превращаются при нагревании до 180 °С в тримеры	Взаимодействие арсина или метиларсина с дибораном при ~20 °С
13	R N ~B B~ RN NR B R′	а) R=C$_6$H$_5$, R′=CH$_3$ б) R=CH$_3$, R′=C$_4$H$_9$	Твердые вещества, а) Мол. масса ~7000. Не плавятся б) Мол. масса 1200. Т. размяг 110—120 °С. Те и другие полимеры растворяются в диметилформамиде Гидролизуются кипящей водой	1 Взаимодействие B′, B″-дихлор-B‴-бутил-N′, N″, N‴—триметилборазола с металлич. калием. 2 Поликонденсация N-замещенных боразолов при ~400 °С
14	CH$_3$ CH$_3$ N B ~B B——N N~ CH$_3$N NCH$_3$ CH$_3$B BCH$_3$ B N CH$_3$ CH$_3$	—	Твердые вещества Мол масса 1400. Т. размяг 155 °С	Поликонденсация N-дилитийтетраметилборазола с B-дихлортетраметилборазолом
15	R F N—B FB NR ~N—B—N—B~ FB NR N—B R F	R=CH$_3$, C$_2$H$_5$, C$_4$H$_9$	Твердые вещества. Мол. масса 8000—12 000 Т пл 180—210 °С, т. разл. 250—300 °С Растворяются в крезоле Гидролизуются водой и щелочами Обладают хорошей адгезией к стеклу	Диспропорционирование боразенов состава BF$_2$NR$_2$
16	R B RN NR ~B BQ~ N R	R=алкил, арил; Q=O; NR; O(CH$_2$)$_n$O; C$_6$H$_4$; HN(CH$_2$)$_n$NH; OSi(CH$_3$)$_2$OSi(CH$_3$)$_2$O; OPO(OR)O, OPO(R)O и др.	Твердые вещества Мол масса или не определена, или не превышает 3500. Свойства очень сильно зависят от длины и строения Q. Т. размяг. и гидролитич. устойчивость понижаются с увеличением длины Q и увеличиваются при замене органич. связывающего радикала на неорганич.	1 Поликонденсация азотзамещенных боразолов, имеющих у бора легкоподвижные атомы или группы (водород, хлор, аминогруппы, алкилмеркаптогруппы и др), с бифункциональными соединениями. 2 Полимеризация B-триаллил-N-трифенилборазолов и B-тривинил-N-трифенилборазолов или сополимеризация этих соединений с винильными мономерами
17	R B ~N NQ~ RB BR N H	R=алкил, арил, NR$_2$ Q=CONH(CH$_2$)$_6$NHCO	Прозрачные каучукоподобные или твердые вещества Гидролизуются кипящей водой	Сополимеризация борзамещенных боразолов с гексаметилендиизоцианатом
18	≀ Q N ~B BR RN NQ~ B ≀	R=CH$_3$; C$_6$H$_5$; H Q=C$_6$H$_4$	Твердые вещества. Устойчивы к нагреванию до 500—800 °С и к гидролизу	Пиролиз замещенных боразолов

Продолжение

№ п п.	Элементарное звено макромолекулы	Заместители	Внешний вид, агрегатное состояние, свойства	Получение
19	$\sim P(C_6H_5)_2-B_{10}H_{12}-P(C_6H_5)_2-O\sim$	—	Твердые вещества. Мол. масса 27 000 Т разл ~270 °С Растворяются в N-метилпирролидоне	Поликонденсация *бис*-(хлордифенилфосфин)-декаборана $B_{10}H_{12}[P(C_6H_5)_2Cl]_2$ с *бис*-(оксидифенилфосфин)декабораном $B_{10}H_{12}[P(C_6H_5)_2OH]_2$ в присутствии $(C_2H_5)_3N$
20	$\sim P(C_6H_5)_2-R-P(C_6H_5)=N-P(C_6H_5)-B_{10}H_{12}-P(C_6H_5)=N\sim$	$R=C_6H_4$, C_2H_4	Твердые вещества. Мол масса 10 000—20 000. Не плавятся Т. разл. 340—360 °С, хорошо растворяются в N-метилпирролидоне, плохо — в хлороформе	Взаимодействие *бис*-(азидодифенилфосфин)-декаборана $B_{10}H_{12}[P(C_6H_5)_2PN_3]_2$ с 1,2-*бис*-(дифенилфосфин)этаном или *бис*-(дифенилфосфин)бензолом
21	$\sim CH_2-C-C-CH_2-X\sim$ (C–C — $B_{10}H_{10}$)	а) $X=OCO(CH_2)_nCOO$ б) $X=OCO(CF_2)_nCOO$ в) $X=[-OCOC-CCH_2-]_2O$ ($B_{10}H_{10}$) г) $X=OCOC_6H_4COO$	Вязкие жидкости или твердые вещества. а) Мол. масса 2000—20 000 б) Мол. масса 960—3300 Т размяг. 52—209 °С в) Мол. масса 500—6000 Т. размяг. 125—355 °С. г) Т. размяг. 270 °С	Поликонденсация карборановых диолов с алифатич и ароматич дикарбоновыми к-тами
22	$\sim O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)-O\sim$ $(CH_2)_n$ C–C ($B_{10}H_{10}$) R	—	Каучукоподобные вещества Мол. масса 10 000—14 000. Т текуч ~100° С. Растворяются в ацетоне. Устойчивы до 400—450 °С. Обладают хорошей адгезией	Согидролиз соответствующих мономеров
23	$\sim CH_2-CH\sim$ $C=O$ OCH_2-C-CH ($B_{10}H_{10}$)	—	Твердые хрупкие вещества Т. размяг.—165 °С	Радикальная полимеризация в массе карборанилметилакрилата
24	$\sim Si(CH_3)_2-CB_{10}H_{10}C-[-Si(CH_3)_2-O-]_n\sim$	—	Твердые вещества. Мол масса 10 000—16 000. Полимеры с $n=1$ имеют Т. размяг. 230—250 °С; растворяются в дихлорбензоле и ацетамиде Полимеры с $n=3$ стабильны до 450 °С, растворяются в эфире	Взаимодействие *бис*-(метоксидиметилсилил)-*м*-карборана с *бис*-(хлордиметилсилил)-*м*-карбораном или дихлордиметилсиланом в присутствии $FeCl_3$

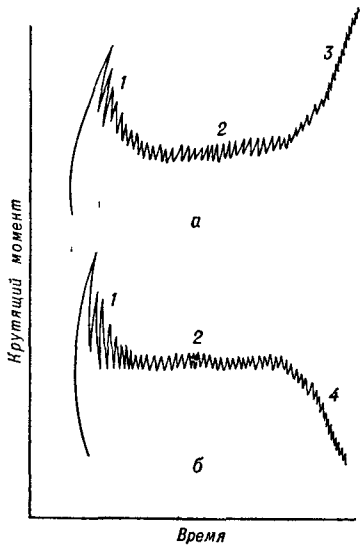
Лит. Atkinson I. B., Currell B. R, Inorg. Macr. Revs, 1, № 3, 203 (1971), Фрейзер А. Г., Термостойкие полимеры, М, 1971, с. 199, Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, под ред. В. В. Коршака, М., 1966, с. 95, Коршак В.В., Термостойкие полимеры, М., 1969, с. 324, Encyclopedia of polymer science and technology, v. 2, N.Y.— [a.o.], 1965, p. 581, Steinberg H., Organoboron chemistry, v. 1—2, N.Y.—[a.o.], 1964—66; Прогресс полимерной химии, под ред. В. В. Коршака, М., 1969, с. 321, Green J, Mayes N., J. Macromol. Sci., pt A, 1, 135 (1967), Спицын В. И. [и др.], Вестник МГУ, сер. 2, химия, № 4, 46 (1966). *Н. И. Бекасова.*

БРАБЕНДЕРА ПЛАСТОГРАФ (Brabender plastograph, Brabenderscher Plastograph, plastographe de Brabender) — лабораторная установка для оценки технологич. свойств полимерных материалов (чаще всего поливинилхлорида и резиновых смесей) по характеру изменения момента вязкого сопротивления под влиянием механич. воздействия и темп-ры. Б. п. состоит из след. частей: 1) смесительной камеры с двумя сменными роторами различной формы (цилиндрич., сигма-образные, треугольные и др.), к-рые позволяют моделировать различные производственные процессы переработки полимеров. Смесительная камера снабжена рубашкой, темп-ра теплоносителя в к-рой может поддерживаться от комнатной до 400 °С; емкость смесительной камеры обычно составляет 100 или 600 *см*³; 2) привода, позволяющего изменять частоту вращения роторов от 1 до 400 *об/мин* (известны варианты прибора, работающие только при одной частоте); 3) измерительной системы типа «мотор — весы», к-рая позволяет записы-

вать изменение во времени крутящего момента, действующего на приводном валу роторов; возможно изменение чувствительности прибора, так что верхний предел измерения момента может составлять от 2000 до 100 *н·м* (от 200 до 10 *кгс·м*). Темп-ра образца контролируется термопарой.

Для моделирования реальных производственных процессов на базе Б. п. могут комплектоваться лабораторный экструдер со сменными головками или вискозиметр типа Муни. В нек-рых модификациях Б. п. измерения можно проводить под давлением, в среде инертного газа или в вакууме.

Опыт, проводимый на Б. п., состоит в определении зависимости крутящего момента на приводном валу от длительности смешения при заданных частоте вращения роторов и темп-ре рубашки. Поскольку при смешении темп-ра образца повышается, то фактически по показаниям Б. п. измеряются две зависимости: 1) темп-ры от длительности смешения и 2) сопротивления деформированию от темп-ры. По этим зависимостям судят о правильности выбора состава композиции, а также подбирают режим переработки — темп-ру и длительность процесса (для данной композиции). На рисунке показаны типичные примеры диаграмм, получаемых при испытании на Б. п. структурирующейся системы и деструктирующего полимера. Следует отметить, что переход от технологич. оценок, получаемых на Б. п., к абсолютным показателям реологич.свойств затруднен. Это связано с неизотермичностью процесса в Б. п., перепадом темп-р в камере и сложной геометрией потока.



Типичные зависимости крутящего момента от времени для структурирующейся системы (*а*) и деструктирующего полимера (*б*) *1* — выход на режим, *2* — режим установившегося течения, *3* — структурирование, *4* — деструкция.

Лит. Van Wazer J. R. [a.o.], Viscosity and flow measurement, N Y.— L., 1963 *А. Я. Малкин.*

БРОМБУТИЛКАУЧУК — см. *Бутилкаучук.*

БРОМНОЕ ЧИСЛО полимеров (bromine number, Bromzahl, indice de brome) — количество брома (в *г*), присоединяющегося к 100 *г* полимера. Анализ полимеров проводят обычно в р-ре $CHCl_3$ или CCl_4, применяя для бромирования р-р брома в указанных растворителях или в ледяной уксусной к-те, а также бромид — броматный р-р ($KBr+KBrO_3$), выделяющий свободный бром под действием соляной к-ты. По окончании реакции прибавляют водный р-р KI и оттитровывают выделившийся иод р-ром тиосульфата в присутствии крахмала.

По Б. ч. определяют количество непредельных связей в ненасыщенных полимерах или наличие ненасыщенных примесей в насыщенных полимерах. Этим методом можно определять не только присоединяемый бром, но и бром, вступающий в реакцию замещения. Для этого вводят поправку на количество образовавшихся ионов Br^- Ограничения метода определения Б. ч. см. *Иодное число.*

Лит. Губен-Вейль, Методы органической химии, [пер. с нем.], 4 изд., т. 2, М., 1963, Лосев И. П., Федотова О. Я., Практикум по химии высокополимерных соединений, 2 изд., М., 1962. *М Г. Чацер.*

БУМАГА (paper, Papier, papier) — тонколистовой волокнистый материал. Б., масса 1 *м*² к-рой превышает 250 *г*, наз. картоном. Основными полуфабрикатами для изготовления обычных видов Б. и картона служат: 1) *целлюлоза* — продукт химич. переработки *древесины*, соломы или другого волокнистого сырья; 2) древесная масса — продукт механич. истирания древесины; 3) полуцеллюлоза — продукт химич. (в мягких условиях) и последующей механич. обработки древесины; 4) бумажная макулатура; 5) волокна хлопка, льна, пеньки, джута в виде химически обработанных отходов текстильного, швейного и канатно-веревочного производств. Для изготовления специальных видов Б. и картона применяют волокна животного происхождения (шерсть), минеральные (стеклянные волокна, асбест) и синтетические (см. *Бумага из синтетических волокон*).

Классификация. По принятой в СССР классификации разные виды Б. делятся на 11 классов: 1) для печати (газетная, типографская, офсетная, литографская, картографич., для глубокой печати и др.), 2) для письма (писчая, почтовая, конвертная и др.); 3) чертежно-рисовальные; 4) электроизоляционные (конденсаторная, кабельная, телефонная и др.); 5) папиросные; 6) впитывающие (фильтровальная, промокательная и др.); 7) Б. для аппаратов (перфокарточная, телеграфная лента и др.); 8) основы светочувствительной (фотоподложка и др.); 9) основы переводной (копировальная, переводная и др.); 10) оберточные (мешочная, фруктовая, спичечная и др.); 11) промышленно-технического назначения (шпульная, наждачная, для пряжи, патронная и другие).

Структура. Обычно Б. рассматривают как капиллярно-пористый коллоидный материал. Такое представление о структуре Б. легче всего объясняет ее свойства, закономерности процесса сушки, впитывающую способность, старение, влияние ряда технологич. факторов на ее деформацию в мокром состоянии и др. В течение длительного времени считали, что волокна в листе Б. связаны между собой исключительно силами трения, возникающими между сопряженными поверхностями волокон. Однако для большинства видов Б. эти силы играют второстепенную роль и приобретают известное значение в Б., изготовленной в основном из грубых, шероховатых волокон, напр. из волокон древесной массы. Между цепями целлюлозы по полярным гидроксильным группам возникают водородные связи. Между макромолекулами целлюлозы действуют, по-видимому, и силы Ван-дер-Ваальса.

Подавляющее количество Б. изготовляют на бумагоделательных машинах. При этом волокна бумажной массы ориентируются преимущественно по направлению ее движения в машине, причем в большей степени на нижней (сеточной) стороне листа и в меньшей — на верхней (лицевой). Поэтому бумага анизотропна в продольном и поперечном направлениях, а также по толщине листа. Анизотропность усиливается тем, что проклеивающих веществ, наполнителей и волокон малого размера на сеточной стороне Б. меньше, чем на лицевой. Вследствие односторонней ориентации волокон прочность Б. (сопротивление разрыву, излому и др.) в продольном направлении больше, а удлинение при разрыве меньше.

Б. ручного изготовления (высший сорт чертежной Б.) имеет равномерное расположение волокон вдоль и поперек листа и одинаковые свойства в этих направлениях

Производство. Процесс складывается из нескольких последовательных операций: приготовление бумажной

массы и ее очистка, изготовление Б. на бумагоделательной машине; отделка и упаковка.

Приготовление бумажной массы начинается с размола полуфабрикатов в воде. При этом происходит размол волокон с изменением их формы и размера, а также гидратация волокон, приводящая к их набуханию, разрушению первичной стенки, раскрытию внутренней поверхности волокон (вследствие их расчеса) с частичным отделением от наружной поверхности тонких волоконцев — фибрилл. В результате на поверхности волокон оказываются адсорбирующие воду гидроксильные группы, находившиеся до размола в толще волокна. Поэтому из гидратированных волокон получается прочный лист, размол с преимущественным укорочением волокон без их фибриллирования приводит к выработке «пухлой» Б. с малой прочностью и повышенной впитывающей способностью. Следует заметить, однако, что длинные волокна обладают склонностью к образованию хлопьев, что затрудняет изготовление однородной по свойствам Б. Поэтому некоторое укорочение волокон необходимо во всех случаях.

Размол проводят в аппаратах периодич. (роллы) и непрерывного (конич. и дисковые мельницы) действия. В роллах полуфабрикаты обычно многократно проходят между двумя комплектами стальных ножей, один из к-рых неподвижно закреплен в аппарате, а другой вращается рядом над первым. В мельницах полуфабрикаты проходят между размалывающими элементами ротора и статора однократно. В размолотую массу в нужном соотношении вводят различные добавки, повышающие влагопрочность Б., ее белизну и непрозрачность, изменяющие цвет и т. п.

Б. из растительных волокон гигроскопична, вследствие чего ее влагосодержание, а следовательно, и прочность зависят от влажности окружающего воздуха. Для выработки влагопрочных видов Б. (напр., упаковочной, мешочной и др.) в бумажную массу вводят синтетич. смолы (напр., меламино- и мочевино-формальдегидные), глиоксаль, синтетич. латексы, кремнийорганические соединения и др., которые обеспечивают прочные связи между волокнами при повышенной влажности.

Для повышения белизны, гладкости и придания Б. большей непрозрачности в композицию вводят минеральные наполнители (каолин, мел, тальк, гипс, двуокись титана, сульфат бария и др.); наполнение Б. приводит также к ее удешевлению. В нек-рых случаях для повышения видимой белизны Б. на ее поверхность или в бумажную массу вводят оптически отбеливающие вещества. Минеральные наполнители несколько снижают прочность Б., деформацию при намокании и склонность к скручиванию, повышая впитывающую способность и воздухопроницаемость. Для «удержания» наполнителя в бумажную массу непосредственно перед бумагоделательной машиной вводят различные вещества, вызывающие образование хлопьев (полиакриламид, животный клей, активированный силикат). Сопротивление Б. растекаемости чернил и туши по поверхности, а также проникновению их на противоположную сторону листа достигается с помощью проклеивающих веществ, которые вводят в бумажную массу или наносят на поверхность готовой Б. Обычно для введения в массу применяют так наз. канифольный клей с различным содержанием «свободной» смолы (не омыленной в процессе изготовления клея), осаждаемой на растительные волокна с помощью сернокислого глинозема. Иногда в этот клей для повышения его гидрофобности вводят парафин. Необходимо отметить, что никакого склеивания волокон и повышения прочности Б. при использовании канифольного клея не происходит. Для поверхностной проклейки Б. обычно применяют крахмал и его модификации, животный клей, карбоксиметилцеллюлозу и синтетич. латексы. Все эти вещества одновременно способствуют увеличению механич. прочности Б. и повышению сопротивления поверхности Б. истиранию. При выработке цветных Б., а также для подцветки (нюансирования) белых Б. применяют красители органич. происхождения (основные, кислотные, прямые), органич. и минеральные (ультрамарин) пигменты.

После размола и введения различных добавок массу тщательно перемешивают и очищают от примесей и узелков.

Изготовление Б. на бумагоделательной машине. Поток очищенной массы поступает в бумагоделательную машину, на бесконечной сетке к-рой путем фильтрации удаляется бо́льшая часть воды, а на самой сетке формуется бумажное полотно. Затем полотно уплотняется в прессовой части машины и высушивается с одновременным разглаживанием поверхности на обогреваемых паром сушильных цилиндрах. Б. охлаждается и несколько увлажняется на холодильных цилиндрах, затем дополнительно уплотняется и выглаживается, проходя между валами машинного каландра, и наматывается в рулон на накате машины. При выработке нек-рых видов Б. все операции

Таблица 1. Показатели, которые используют для оценки качества основных видов бумаги

Показатель	Виды бумаги														
	газетная	типографская	офсетная	литографская	для глубокой печати	картографическая	мешочная	электроизоляционная	чертежная	чертежная прозрачная	мелованная	папиросная	фильтровальная	оберточная	фотоподложка (основа)
Толщина или объемная масса	+	+	+	+	+	—	—	+	+	—	+	+	—	*	—
Зольность	+	+	+	+	+	+	—	+	—	—	—	+	+	—	+
Степень проклейки	—	+	+	+	+	+	+	—	+	+	—	—	—	+	+
Гладкость	+	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+	—	—	—	+
Белизна	—	+	+	+	+	+	—	—	+	—	+	—	+	—	+
Прозрачность	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—
Сопротивление разрыву	+	+	+	+	+	—	—	+	+	—	—	+	+	*	+
Сопротивление излому	—	+	+	+	+	+	—	*	+	+	—	—	+	—	+
Сопротивление продавливанию	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	*	*	—
Сопротивление раздиранию	—	—	—	—	—	—	+	*	—	+	—	—	—	—	—
Удлинение до разрыва	—	—	—	—	—	—	+	*	—	—	+	+	—	—	—
Прочность поверхности	—	—	+	+	—	+	—	—	+	—	+	—	—	—	—
Влагопрочность	—	—	—	—	—	+	*	—	—	—	—	—	*	*	+
Деформация при намокании или остаточная	—	—	+	+	—	+	—	—	+	—	—	—	—	—	+
Скручиваемость	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	*	—	—	—	—
Впитывающая способность	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	+	—	+
Воздухопроницаемость	—	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—	+	*	—	—
Показатели электрич. прочности	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—
Содержание металлич. включений	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	+	—	+
На водной вытяжки	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	*	—	—

+ Регламентируемые показатели; — показатели не регламентируются, * — регламентируются не во всех случаях.

Таблица 2. Устойчивость бумаги, обработанной полимерами, в различных агрессивных средах

Вид полимера	Среда					
	вода	кислоты	щелочи	масла и жиры	алифатич углеводороды	эфиры и кетоны
Ацетат целлюлозы	малая	плохая	плохая	от очень хорошей до хорошей	хорошая	плохая
Нитрат целлюлозы	малая	хорошая	умеренная	умеренная	плохая	—
Этилцеллюлоза	малая	плохая	очень хорошая	хорошая	умеренная	плохая
Хлорированный каучук	очень хорошая	хорошая	хорошая	очень хорошая	очень хорошая	умеренная
Полиэтилен	очень хорошая	очень хорошая	очень хорошая	умеренная	умеренная	хорошая
Полиизобутилен	очень хорошая	очень хорошая	очень хорошая	умеренная	малая	хорошая
Сополимер изобутилена и стирола	очень хорошая	очень хорошая	очень хорошая	умеренная	умеренная	—
Поливинилхлорид	очень хорошая	очень хорошая	очень хорошая	очень хорошая	очень хорошая	плохая
Пластифициров поливинилхлорид	очень хорошая	очень хорошая	очень хорошая	от хорошей до умеренной	от хорошей до умеренной	плохая
Полиамид	малая	плохая	очень хорошая	очень хорошая	хорошая	хорошая

на бумагоделательной машине осуществляются со скоростью до 17 *м/сек* при ширине рулона до 9 *м*.

Отделка и упаковка. Бумагу перематывают и разрезают на рулоны нужной ширины на перемотно-резательном станке. Если необходимо повысить гладкость или прозрачность Б., ее дополнительно равномерно увлажняют для повышения эластичности волокон и пропускают между расположенными друг над другом валами суперкаландра. Окончательно приготовленную Б. в рулонах или разрезанную на листы упаковывают и отправляют потребителям.

Для выработки Б. с однородными свойствами при подготовке волокнистой массы, проклеивающих, наполняющих и покрывных дисперсий и эмульсий применяют различные автоматические регуляторы концентрации, а также дозаторы, смесители и т. п.

На бумагоделательной машине постоянство заданных параметров процесса поддерживается автоматическими устройствами для измерения и регулирования подачи массы, удаления воды, давления, температуры, скорости, а также массы 1 $м^2$, влажности и степени отделки (лоска) Б. На высокоавтоматизированных предприятиях для этих целей используют электронные счетно-решающие устройства.

Свойства. Придание Б. различных свойств достигается: 1) выбором полуфабрикатов; 2) изменением технологич. режима основных процессов бумажного производства; 3) различными видами добавок, вводимых в бумажную массу (подробно об этом см. выше); 4) характером отделки и облагораживания поверхности бумаги — каландрированием, крепированием, гофрированием, тиснением, армированием нитями или тканью; 5) поверхностной обработкой с использованием химикатов (проклейкой и пропиткой, окраской, мелованием, пластификацией, лакированием и другим).

Объемная масса различных видов Б. колеблется в пределах 0,4—1,35 $г/см^3$, прочность — от < 10 до 160 *мн/текс*(*гс/текс*), сопротивление излому — от 1 до десятков тысяч двойных перегибов, удельная теплоемкость — от 1,21 до 1,32 *кдж/(кг·К)* [от 0,289 до 0,315 *кал/(г·°С)*]. Уд. объемное электрич. сопротивление электроизоляционных видов абсолютно сухой Б. составляет 10—100 *Том·м* (10^{15}—10^{16} *ом·см*), а диэлектрическая проницаемость — 2,2—5,0.

Мировая бумажная промышленность выпускает свыше 600 различных видов (наименований) Б. и картона. При этом можно насчитать много тысяч разновидностей (марок) Б. и картона, отличающихся между собой в пределах одного и того же вида одним или несколькими признаками, напр. поверхностной плотностью (массой 1 $м^2$), толщиной, расцветкой, тиснением, гладкостью поверхности и др. Производятся высокопрозрачные сорта Б. и почти совершенно непрозрачные, электропроводящие и электроизоляционные, хорошо впитывающие влагу и водонепроницаемые и многие др.

Для отдельных видов Б. регламентируются соответствующими стандартами и технич. условиями основные показатели качества (табл. 1). Такие показатели как поверхностная масса, влажность, сорность (число заметных посторонних включений на 1 $м^2$ Б.) и состав Б. по виду волокна регламентируются для большинства существующих видов Б.

Б. могут быть приданы и специальные свойства, напр. огнеустойчивость (пониженная скорость сгорания). Этого достигают при обработке Б. смесями водных растворов аммониевых солей (сульфата и фосфата аммония и др.); иногда в смесь добавляют альгинат натрия. Скорость сгорания Б. снижается также при обработке ее бурой, жидким стеклом, борной кислотой, поташом или при добавке в Б. хлоропрена, поливинилхлорида, поливинилиденхлорида, а часто при введении в Б. неорганич. волокон (асбестовых, стеклянных и пр.).

Б., обработанная с поверхности различными полимерами, обладает стойкостью к минеральным кислотам, щелочам, эфирам и другим химическим реагентам (табл. 2).

Экономика. Бумажная промышленность развивается исключительно быстрыми темпами. В 1955 мировая бумажная промышленность вырабатывала Б. и картона в 2 раза больше, чем в 1938. Достигнутые в послевоенные годы темпы развития мировой бумажной промышленности свидетельствуют о перспективах удвоения производства через каждые 15 лет. Во всем мире производство Б. и картона в 1970 превысило 129 млн. *т*, что составляет на душу населения более 33 *кг*.

Лит.: Иванов С. Н., Технология бумаги, 2 изд., М., 1970, Фляте Д.М., Свойства бумаги, М., 1970, Грант Ю., Лабораторный справочник по производству целлюлозы и бумаги, пер. с англ., М., 1965, Справочник бумажника, т. 1—3, 2 изд., М., 1964—66.

Д. М. Фляте.

БУМАГА ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН (paper from synthetic fibres, Papier aus Synthesefasern, papier de fibres syntétique). Такую бумагу (Б. с.) получают

на тех же машинах и аппаратах, что и целлюлозную (см. *Бумага*). Принципиальная технологич. схема производства Б. с. заключается в приготовлении бумажной массы, основным компонентом к-рой является дисперсия практически любого синтетич. волокна (иногда в смеси с целлюлозным), отлив этой массы на бумагоделательной машине с последующей сушкой (90° С) и отделкой сформованного бумажного полотна. Различие в отдельных вариантах технологич. схемы определяется характером вещества (т. наз. связующего), вводимого в Б. с. для «склеивания» отдельных волокон в листе.

Связующим служат полимеры в виде р-ров, водных дисперсий, волокон, частиц-фибридов, а также р-ры солей нек-рых металлов (бромиды Са и Li; роданиды Са и Mg). Полимеры, к-рые используют для приготовления связующих, должны обладать химич. сродством к «основным» волокнам, а соли металлов — вызывать набухание этих волокон. Дисперсии связующих готовят на основе синтетич. волокон или фибридов. Последние представляют собой структуры, состоящие из волокнистых или лентообразных частиц термопластичных полимеров. Фибриды получают быстрым выдавливанием через фильеру р-ра волокнообразующего полимера в осадительную ванну при интенсивном перемешивании. Из синтетич. волокон наиболее часто используют *поливинилспиртовое волокно*, к-рое лучше, чем другие синтетич. волокна, диспергируется в воде и имеет невысокую темп-ру плавления (115° С). Иногда применяют и нек-рые др. волокна (напр., поливинилхлоридные, полиэтиленовые). Темп-ра плавления фибридов и волокон-связующих должна быть несколько ниже, чем у основных волокон.

Для получения дисперсий синтетич. волокон (толщина 0,55—0,11 *текс*), к-рые являются основным компонентом бумажной массы, их предварительно размалывают в роллах или дисковых мельницах; процесс ведут в водной среде при низкой концентрации волокна (до 1%). Затем размолотую массу диспергируют; диспергатор — карбоксиметилцеллюлоза или различные смолы растительного происхождения. Прочность Б. с. повышается с увеличением длины волокна. Однако применение волокон большой длины связано с технологич трудностями, т. к. при диспергировании они образуют хлопья и комки, к-рые снижают качество Б с. Обычно используют волокна длиной 5—6 *мм*.

Связующие в виде дисперсий на основе фибридов и синтетич. волокон готовят так же, как дисперсии «основных» волокон. Концентрация же р-ров полимеров и солей, используемых в качестве связующего, должна быть такой, чтобы не происходило склеивания или набухания «основных» волокон на стадии приготовления бумажной массы и отлива листа. Обычно применяют р-ры 5—10%-ной концентрации.

Для приготовления бумажной массы дисперсии «основных» волокон и связующие смешивают в соотношениях (3—4) : 1 (по сухому остатку). Связующие в виде дисперсий фибридов и синтетич. волокон вводят в готовую дисперсию «основных» волокон, тогда как р-ры полимеров и солей, а также латексы добавляют к «основным» волокнам при их диспергировании или пропитывают этими связующими бумажное полотно сразу же после отлива. В тех случаях, когда связующим служит дисперсия фибридов или синтетич. волокон, бумажное полотно после сушки пропускают через нагретые валы каландра, темп-ра к-рых несколько выше темп-ры плавления связующего и обычно лежит в пределах 150—200° С (в зависимости от вида полимера). Фибриды и волокна — связующие, оплавляясь, прочно скрепляют «основные» волокна в местах их перекрещивания. Если же в качестве связующего применяют р-ры полимеров, то при сушке бумажного полотна в результате испарения растворителя полимер под действием капиллярных сил концентрируется в местах сопряжения «основных» волокон и склеивает их. Соли металлов вызывают набухание волокон, в основном в точках их соприкосновения, вследствие чего волокна прочно сцепляются друг с другом. Для получения особо прочной Б. с. в качестве связующего применяют фибриды, а бумажное полотно после отлива дополнительно пропитывают р-ром полимера.

Б. с. на основе фибриллируемых синтетич. волокон получают без применения связующего. Такие волокна в листе бумаги прочно связываются между собой силами трения, возникающими между сопряженными поверхностями волокон. В США выпускается гидратцеллюлозное (вискозное) волокно, на основе которого также получают Б. с. без применения связующего.

Кроме Б. с., получают также бумагоподобный материал с волокнистой структурой на основе пленок из линейных термопластичных полимеров с высокой кристалличностью (напр., из полиэтилена, полипропилена, полиамидов). При изготовлении таких пленок в исходный полимер вводят специальное порошкообразное вещество, к-рое при продольном вытягивании пленки «взрывается», образуя многочисленные микротрещины. В результате образуется пленка с рыхлой структурой, к-рую закрепляют между двумя резиновыми лентами и растягивают в поперечном направлении на 50%. При этом в ней образуются также продольные трещины. Затем пленку обрабатывают сильной струей воздуха, ультразвуком или подвергают вибрации. При такой обработке размер трещин увеличивается и пленка превращается в сетку из тонких взаимосвязанных волокон, напоминая по внешнему виду проклеенный волокнистый материал. Волокна такой сетки по толщине близки к волокнам натурального шелка. Затем несколько сеток соединяют в один слой посредст-

Механические свойства некоторых видов бумаги из синтетических волокон

«Основное» волокно	Связующее	Поверхностная плотность, *г/м²*	Сопротивление разрыву, *н* (*кгс*)	Число изгибов до разрушения	Сопротивление раздиру, *н* (*кгс*)
Капрон *	Фибриды из тройного сополимера (капролактам, соли АГ и СГ) и поликапролактама				
Капрон *	Фибриды из тройного сополимера (капролактам, соли АГ и СГ)	100 100	40 (4) 60 (6)	20000 60000	4,4 (0,448) 4,7 (0,480)
Капрон *	Фибриды из поликапролактама **	110	97 (9,9)	23000	3,61 (0,368)
Найлон (толщина 0,33 *текс*)	Р-р бромида кальция	110	56 (5,71)	52000	10,35 (1,056)
Орлон (толщина 0,28 *текс*)	То же	110	54 (5,53)	51000	2,92 (0,298)
Дакрон (толщина 0,22 *текс*)	То же	100	38,4 (3,92)	68000	3,76 (0,384)
Крафт-бумага (целлюлозная)	—	115	21 (2,14)	1200	2,72 (0,280)

* Содержание капрона в бумаге — 60%, связующего — 40%. ** Бумага дополнительно пропитывалась р-ром полиамида.

вом точечной тепловой сварки, в результате чего получают материал типа бумаги, к-рый обладает волокнистой структурой, удовлетворительными физико-механич. свойствами и, кроме того, имеет более низкую стоимость, чем обычная Б. с.

Б. с. обладает по сравнению с целлюлозной бумагой повышенной механич. прочностью (см. таблицу) и высокими электроизоляционными свойствами. Кроме того, в зависимости от вида исходного сырья можно получить Б. с., стойкую к действию влаги, тепла, кислот, щелочей, органич. растворителей, бактерий и т. д.

Б. с. используют для изготовления географических и топографических карт, денежных купюр, документов, перфокарт, кальки, книжных переплетов, обоев, киноэкранов, сверхпрочной бумаги, лент для электроизоляции, основы для слоистых пластиков и др.

Производство Б. с. впервые было организовано в США в 1955.

Лит. Марк Г., Атлас Г., Химия и технология полимеров, № 6, 36 (1967), Кудинова М. Д., Текстильная промышленность, № 5, 79 (1964), Козаровецкий Н. Я., Бум промышленность, № 5, 30 (1964), Кирилин Е. М., Афанасьев В. М. сост.], Нетканые текстильные материалы, М., 1965.

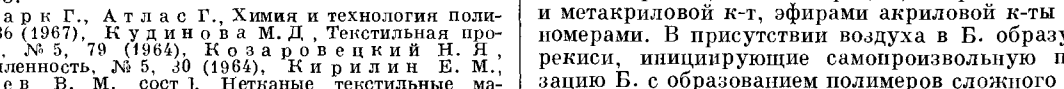
В. И. Алексеенко, М. Х. Бернштейн.

БУТАДИЕНА ПОЛИМЕРЫ (polybutadiene, Polybutadien, polybutadiène)

Мономер

Бутадиен-1,3 (дивинил, винилэтилен, пирролилен, биэтилен, эритрен) $\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H_2$ (Б.) — бесцветный газ с характерным неприятным запахом.

Структура и физич. свойства. Молекулы Б. существуют в *цис*- и *транс*-формах:

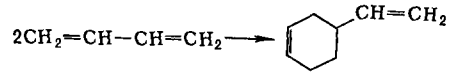


транс-Форма более устойчива. Разность между свободными энергиями этих форм составляет 9,6 *кдж/моль* (2,3 *ккал/моль*), что соответствует содержанию *транс*-формы при комнатной температуре 93—97%. Ниже приведены некоторые константы и технические характеристики бутадиена:

Темп-ра, °С	
плавления	—108,92
кипения	—4,41
вспышки	—40
Плотность (жидк.), *г/см³*	
—10°С	0,6568
0°С	0,6452
20°С	0,6211
Показатель преломления n_D^{-25}	1,4293
Критич. давление, *Мн/м²*(*кгс/см²*)	4,19(42,7)
Критич. темп-ра, °С	152,0
Критич. плотность, *г/см³*	0,245
Вязкость (жидк.), *мн сек/м²*, или *спз*	
5°С	0,178
30°С	0,133
Уд. теплоемкость при постоянном давлении, *кдж/(кг К)*[*кал/(г °С)*]	
0°С	1,359 [0,3245]
25°С	1,472 [0,3515]
-8,16°С	1,491 [0,4994]
Теплота (25°С, 101,325 *кн/м²*, или 1,033 *кгс/см²*), *кдж/моль* (*ккал/моль*)	
образования	112,9 (26,86)
сгорания	—2545 (—607,9)
гидрирования	—275,5 (—56,58)
Теплота, *кдж/кг* (*кал/г*)	
плавления	147,7 (35,28)
испарения	
25°С	386 (92,2)
—4,41°С	406,5 (97,08)
Теплота полимеризации (5—50°С), *кдж/моль*	от —72,8 до —125,6
ккал/моль	от —17,4 до —30,0
Диэлектрич. проницаемость	
0°С	2,095
—70°С	2,249
Пределы взрывоопасных концентраций в смеси с воздухом, % (по объему)	2,0—11,5
Предельно допустимая концентрация в воздухе, *г/м³*, или *мг/л*	0,1

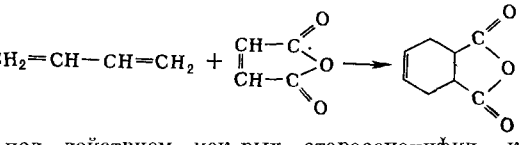
Б. не растворяется в воде, плохо растворяется в метиловом и этиловом спиртах, хорошо — в бензоле, эфире, хлороформе и четыреххлористом углероде, образует азеотропные смеси, напр. с безводным аммиаком (45% Б. по массе), ацетальдегидом (94,8% Б. по массе) и бутеном-2 (77% Б. по массе), кипящие соответственно при —37, —5 и —5,53° С.

Химич. свойства. Б. характеризуется высокой реакционной способностью. Он легко полимеризуется и сополимеризуется с изопреном и др. алкилзамещенными производными бутадиена, стиролом и его алкил- и галогензамещенными производными, винилиденхлоридом, винилхлоридом, нитрилами акриловой и метакриловой к-т, эфирами акриловой к-ты и др. мономерами. В присутствии воздуха в Б. образуются перекиси, инициирующие самопроизвольную полимеризацию Б. с образованием полимеров сложного состава и строения; одновременно происходит димеризация Б. в 4-винилциклогексен-1:



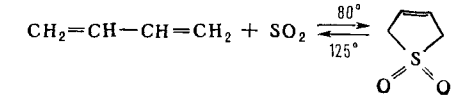
На скорость димеризации не влияет присутствие перекисей, антиоксидантов и металлич. поверхностей. С повышением темп-ры и при удалении кислорода процесс сдвигается в сторону образования димера.

Б. присоединяется в положении 1,4 к малеиновому ангидриду, акролеину, индену, циклопентадиену, *п*-хинонам и др. Реакция с малеиновым ангидридом, приводящая к образованию ангидрида тетрагидрофталевой к-ты, служит для количественного определения Б.:



Б. под действием нек-рых стереоспецифич. катализаторов полимеризации образует циклич. димеры и тримеры; с солями одновалентной меди, ацетатом ртути, карбонилами железа и др. — π-комплексы. π-Комплексы Б. с никелем, кобальтом, хромом и железом, образующиеся при взаимодействии Б. с галогенгидридами соответствующих металлов, инициируют стереоспецифич. полимеризацию Б.

К Б. легко присоединяется сернистый ангидрид с образованием циклич. сульфона, из к-рого он может быть регенерирован нагреванием при более высокой темп-ре:



Эту реакцию используют для выделения чистого Б. из смеси с др. близкокипящими моноолефинами и парафинами.

По двойным связям Б. присоединяются водород, галогены, галогеноводороды и др. Реакции хлорирования бутадиена с последующим гидрированием хлорпроизводных используют при синтезе гексаметилендиамина.

Получение. Наиболее перспективный промышленный способ получения Б. — каталитич. дегидриро-

вание *н*-бутана или *н*-бутиленов, содержащихся в газах нефтепереработки и попутных газах.

При дегидрировании *н*-бутана процесс осуществляют в одну или две стадии. В двухстадийном процессе, реализованном в СССР, *н*-бутан вначале дегидрируют в *н*-бутилены в «кипящем» слое алюмохромового катализатора при 580—600° С; выход 35% на пропущенный и 70% на разложенный *н*-бутан. Суммарный выход *н*-бутиленов и Б. ~37%. Из бутан-бутиленовой фракции образовавшегося контактного газа *н*-бутилены выделяют экстрактивной дистилляцией с водным ацетоном. На второй стадии *н*-бутилены, разбавленные перегретым водяным паром, дегидрируют в бутадиен в стационарном слое хромового или кальций-никель-фосфатного катализатора в адиабатич. реакторе при темп-рах соответственно 580—600 и 640—650° С; выходы Б. соответственно ~17% и ~33% на пропущенные, ~82% и ~88% на разложенные *н*-бутилены при степенях превращения 21—25 и ~40%.

Из бутилен-бутадиеновой фракции Б. выделяют хемосорбцией водно-аммиачным р-ром уксуснокислой меди(I) или экстрактивной дистилляцией с безводным ацетонитрилом.

В одностадийном процессе, реализованном в США, *н*-бутан дегидрируют в Б. в реакторах адиабатич. типа на неподвижном алюмохромовом катализаторе при коротких (7—15 *мин*) циклах контактирования; темп-ра реакции 600° С, разрежение 15—25 *кн/м*², или 0,15—0,25 *кгс/см*² (процесс Гудри). Выход Б. 12% на пропущенный и 50—55% на разложенный *н*-бутан. Дегидрирование в одну стадию можно также осуществить непрерывным способом на пылевидном катализаторе в «кипящем» слое или на движущемся катализаторе.

При синтезе Б. из *н*-бутиленов дегидрирование проводят аналогично второй стадии двухстадийного процесса дегидрирования *н*-бутана.

Разрабатываются процессы окислительного дегидрирования *н*-бутана и *н*-бутиленов, что позволит существенно повысить выход Б.

Б. получают также одностадийным каталитич. расщеплением (360—370° С) этилового спирта над смешанным дегидратирующе-дегидрирующим катализатором, напр. над смесью окиси или гидросиликата алюминия с окислами или солями цинка, марганца и др. металлов (способ С. В. Лебедева). Из полученной смеси, содержащей, кроме Б., этилен, пропилен, бутилены, ацетальдегид, высшие спирты, ароматические соединения и другие, Б. выделяют конденсацией, абсорбцией спиртом, отмывкой водой и, наконец, ректификацией. Выход Б. на разложенный спирт более 42% (более 70% от теоретического) при степени превращения ~50%.

Способ получения Б. из газов пиролиза нефтепродуктов (гл. обр. бензинов и газовых фракций) получил сравнительно широкое распространение в связи с развитием производства этилена и др. олефинов. В этом случае Б. является побочным продуктом производства. Пиролиз нефтепродуктов, напр. с целью получения этилена, проводят обычно при 700—780° С в присутствии водяного пара; время пребывания газов в зоне пиролиза до 1 *сек*. Б. из фракции C_4 выделяют экстрактивной дистилляцией с ацетонитрилом, фурфуролом, диметилформамидом или др. Содержание Б. в этой фракции в зависимости от состава исходного сырья и условий процесса колеблется от 20 до 60%. Выход Б., считая на исходное сырье, не более 3—5%.

Способ получения Б. из ацетилена (через альдоль или через бутиндиол) применяют в пром-сти ГДР. Вследствие высокой стоимости ацетилена и многостадийности процесса этот способ по экономич. показателям уступает способам получения Б. из *н*-бутана и *н*-бутиленов.

В лаборатории Б. получают пиролизом циклогексена, дегидратацией бутиленгликоля-1,3 или дегидрохлорированием дихлорбутана.

При пиролизе циклогексена его пары пропускают через трубку над сплавом никеля, железа и хрома, нагретым до темп-ры красного каления. Газы крекинга проходят через обратный холодильник для конденсации неразложившегося циклогексена, после чего конденсируются в приемнике, охлаждаемом смесью твердого CO_2, $CHCl_3$, CCl_4; при этом выход составляет 65—75%.

Для дегидратации бутиленгликоля-1,3 его смесь с фталевым ангидридом и бензолсульфокислотой нагревают с обратным холодильником до кипения и выделяющийся Б. собирают в газометре над конц. водным р-ром NaCl; выход 49%.

При дегидрохлорировании дихлорбутана его пропускают через железную трубку, заполненную натронной известью и нагретую до 700—730° С; выход ~30%.

Полученный в лаборатории Б. обычно очищают по одному из двух способов: 1) поглощают бромом; образовавшийся тетрабромид перекристаллизовывают и переводят в Б. действием порошкообразного цинка или цинковых стружек в спиртовом р-ре; 2) нагревают в автоклаве с сернистым ангидридом при 80—85° С в присутствии ингибитора (N-фенил-β-нафтиламина); образовавшийся бутадиенсульфон очищают перегонкой под вакуумом и кристаллизацией (т. пл. 65,5° С), а затем разлагают, нагревая при нормальном давлении до 125°С. Сернистый ангидрид отмывают щелочью или водой и Б. сушат.

Хранение. Б. хранят в присутствии ингибиторов, напр. *п-трет*-бутилпирокатехина (0,01—0,02%), *п*-оксидифениламина, древесно-смольного антиокислителя и др. Перед использованием Б. ингибиторы удаляют отмывкой водным р-ром NaOH и ректификацией или перегонкой. Для полимеризации применяют Б. не менее чем 98%-ной чистоты.

Физиологич. действие и техника безопасности. В высоких концентрациях Б. действует как наркотик, вызывает нарушение функции желудка и потерю остроты зрения; в малых концентрациях раздражает слизистые глаз и дыхательных путей.

Б.— горючий взрывоопасный газ. Он легко возгорается при нагревании и окислении. Взрывчатые перекиси, образующиеся в Б. на воздухе в отсутствие ингибиторов, инициируют образование губчатого полимера, особенно в присутствии окисленного железа и воды, что может привести к забивке трубопроводов.

Для предотвращения аварий и несчастных случаев следует: а) тщательно удалять кислород из труб и емкостей перед заполнением их Б. (воздух вытесняют азотом и др. инертными газами, а также водным р-ром $NaNO_2$); б) тщательно заземлять все виды оборудования, трубопроводы и емкости для предотвращения накопления статич. электричества; в) избегать перегрева емкостей, не рассчитанных на использование при высоких давлениях.

Полибутадиены (П.)

Бутадиен может полимеризоваться в положении 1,4-*цис*, 1,4-*транс* и 1,2, при этом в зависимости от природы катализатора, способа и условий полимеризации образуются полимеры с различным соотношением и распределением по цепи звеньев указанных структур. Методами стереоспецифич. полимеризации получено 4 стереорегулярных П.: 1,4-*цис*-П., 1,4-*транс*-П., 1,2-изотактич. и 1,2-синдиотактич. П.

1,4-*транс*-П., 1,2-изотактич. и 1,2-синдиотактич. П.— кристаллизующиеся пластики белого цвета, линейного строения, способные образовывать волокна.

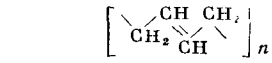
Таблица 1. Свойства двух кристаллических модификаций 1,4-*транс*-полибутадиена

Характеристики	I	II
Плотность, *г/см³*		
вычислено	1,02	—
экспериментально найдено	0,97—1,015	0,93
Темп-ра плавления, °С	97	145—148
Теплота плавления, *кдж/моль*(*кал/моль*)	13,8 (3300)	4,61 (1100)
Энтропия плавления, *кдж/моль* К(*кал/моль* К)	39,8 (8,95)	11,3 (2,7)
Уд. теплоемкость [a] C_p, *кдж/(кг* К) [*кал/г* °С]		
при 0°С	2,032 [0,483]	—
при 25°С	2,40 [0,573]	—

[a] Для образца с содержанием 1,4-*транс*-звеньев 96,2%.

1,4-*цис*-П., статистич. П. и блоксополимеры, содержащие менее 70—90% 1,4-*транс*- или 1,2-звеньев изотактич. или синдиотактич. структуры,— эластомеры (см. *Бутадиеновые каучуки*).

1,4-*транс*-Полибутадиен (1,4-*транс*-П.)



Структура и физические свойства. 1,4-*транс*-П. образует кристаллы с псевдогексагональной элементарной ячейкой; конформация цепи — зигзаг. Полимер существует в двух энантиотропных кристаллических модификациях, характеристика которых приведена в табл. 1.

Переход модификации I в модификацию II—обратимый переход первого рода. Он осуществляется при темп-рах выше 60°С и сопровождается уменьшением периода идентичности (почти на 5%) и сокращением ориентированных волокон 1,4-*транс*-П.; теплота перехода 9,21 *кдж/моль* (2200 *кал/моль*); энтропия перехода 26,4 *дж/(моль·К)*, или 6,3 *кал/(моль·К)*.

Степень кристалличности 1,4-*транс*-П., содержащего 99% 1,4-*транс*-звеньев, достигает 70—80%. Она понижается с уменьшением содержания 1,4-*транс*-звеньев, повышением темп-ры и увеличением степени вулканизации. Кристалличность П., содержащих 65—75% 1,4-*транс*-звеньев, незначительна и полностью исчезает после вулканизации. Термодинамич. гибкость макромолекул 1,4-*транс*-П. близка к гибкости цепей 1,4 *транс*-полиизопрена и выше, чем у 1,4-*цис*-изомеров полибутадиена.

В пром-сти фирмой «Филлипс» (США) под маркой «транс-4» производится полимер, содержащий ~90% 1,4-*транс*-звеньев, с вязкостью по Муни ~26 (100°С). Транс-4 характеризуется узким молекулярно-массовым распределением; среднечисловая мол. масса 100 000. Зависимость между мол. массой (M) транс-4 и характеристич. вязкостью его р-ра в толуоле при 30° С выражается ур-нием:

$$[\eta]=2{,}9\ 10^{-4}\ M^{0{,}75}$$

1,4-*транс*-П. растворяются в бензоле и четыреххлористом углероде, не растворяются в ацетоне, метаноле, *н*-гептане.

Диэлектрич. проницаемость 1,4-*транс*-П. (1,4-*транс*-звеньев более 99%), содержащего 0,2% золы, в интервале темп-р от —50 до 170° С уменьшается от 2,5 до 1,8, а тангенс угла диэлектрич. потерь возрастает от $1\cdot10^{-3}$ до $25\cdot10^{-3}$.

Темп-ра размягчения, прочность, твердость, эластичность П. возрастают с увеличением содержания 1,4-*транс*-звеньев (табл. 2) и повышением мол. массы. По твердости и эластичности при комнатной темп-ре 1,4-*транс*-П. близок *транс*-полиизопрену, но уступает ему по прочности (см. *Изопрена полимеры*), для него характерна также более высокая температура размягчения, чем для *транс*-полиизопрена.

Вулканизаты 1,4-*транс*-П. отличаются высокими модулями, твердостью и износостойкостью (см. табл. 2), причем для них характерно резкое уменьшение модулей и твердости при темп-рах, лежащих выше темп-ры размягчения. По износостойкости они намного превосходят вулканизаты НК и бутадиен-стирольного каучука; по прочности, относительному удлинению и эластичности они близки к вулканизатам бутадиен-стирольного каучука.

1,4-*транс*-П. совмещаются с 1,4-*цис*-бутадиеновыми, бутадиен-стирольными, бутадиен-нитрильными каучуками, бутилкаучуком.

Химич. свойства. 1,4-*транс*-П. изомеризуются при облучении электронами, под действием дисульфидов и др. систем, образующих свободные радикалы с реакционным центром на атоме серы (подробно см. *Изомеризация каучуков*).

1,4-*транс*-П. дегидрируется в р-ре бензола или хлорбензола хлоранилом при 95—130° С. В результате получаются полиацетилен и продукты более глубокого дегидрирования. Полимеры с системой сопряженных двойных связей образуются также при дегидробромировании предварительно бромированного 1,4-*транс*-П. Бромирование осуществляют пербромидом пиридина ($C_5H_5NHBr_3$) в р-ре пиридина с сероуглеродом, а дегидробромирование — р-рами КОН в пиридине, KNH_2 в жидком аммиаке или NaH в диметилформамиде.

Таблица 2. Свойства 1,4-*транс*-полибутадиенов и их вулканизатов

Показатели	Невулканизованные полимеры		Ненаполненные вулканизаты [a]		Наполненные вулканизаты [б]	
Содержание, %:						
1,4-*транс*-звеньев	93	87	93	87	93	87
1,4-*цис*-звеньев	5	10	5	10	5	10
1,2-звеньев	2	3	2	3	2	3
Характеристич. вязкость	1,73	1,62	—	—	—	—
Плотность при 20° С, *г/см³*	0,963	0,953	—	—	—	—
Вязкость по Муни:						
100 °С	96	25	—	—	—	—
121 °С	21	20	—	—	—	—
Темп-ра размягчения, °С	99—104	88—93	—	—	—	—
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	8,4(86)	7,21 (73,5)	5,6 (57)	4,0 (41)	22,0 (224)	242 (247)
Модуль при 300%-ном удлинении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	—	—	—	—	12,8 (130)	12,5 (127)
Относительное удлинение, %	40	20	860	350	690	590
Сопротивление раздиру, *кн/м*, или *кгс/см*	—	—	—	—	125	95
Эластичность по отскоку [в], %	80	80	73	70	61	57
Твердость по Шору:						
27° С	98	95	94	88	97	88
Остаточное сжатие, %	—	—	96	20	9	0
Износостойкость [в], *об/см³*	—	—	29,0	6,95	197	200

[a] Рецептура (мас. ч.): полимер — 100, окись цинка — 3, стеариновая к-та — 2, флексамин — 1; сера — 1,75, N-оксидиэтиленбензтиазил-2-сульфенамид—1,6. [б] Рецептура (мас. ч.): полимер — 100; сажа HAF — 50, окись цинка — 3; стеариновая к-та — 2, флексамин — 1; диспропорционированная канифоль — 5; сера — 1,75, N-оксидиэтиленбензтиазил-2-сульфенамид — 1,25. [в] Показатели эластичности и износостойкости, определенные аналогичными методами для резин из НК, составляют соответственно для ненаполненных 92 и 3,08, для наполненных 71 и 12

1,4-*транс*-П. циклизуется серной к-той в р-ре *п*-ксилола при 145° С; при этом образуются такие же продукты, как и при циклизации 1,4-*цис*-П. (см. *Циклизация каучуков*).

При облучении γ-лучами и нейтронами, при нагревании с серой, перекисями и др. вулканизующими агентами 1,4-*транс*-П. структурируется.

1,4-*транс*-П. разрушается 70%-ной HNO_3; обугливается, но не набухает при действии 98%-ной H_2SO_4; темнеет при действии 38%-ной HCl; NH_4OH (30% NH_3) и ледяная CH_3COOH не вызывают изменений 1,4-*транс*-П.

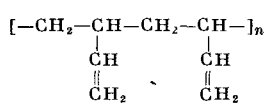
1,4-*транс*-П. стабилизируют 2,3-ди-*трет*-бутил-*п*-крезолом, фенил-β-нафтиламином (неозоном D) и др.

Получение. 1,4-*транс*-П. получают полимеризацией Б. в углеводородном растворителе в присутствии стереоспецифич. комплексных катализаторов, напр. $VCl_3(VCl_4, VOCl_3)+Al(C_2H_5)_3$, $\alpha\text{-}TiCl_3+Al(C_2H_5)_3$. Кристаллич. 1,4-*транс*-П. м.б. также получен катионной полимеризацией Б. в бензольном р-ре под влиянием $AlCl_3$ в присутствии электронодонорных добавок, напр. тиофена, а также в водной эмульсии в присутствии $RhCl_3$ и др. солей родия.

Применение и переработка. 1,4-*транс*-П. представляет интерес для производства подошвенных резин, настилов для полов, прокладок и др. технич. изделий один или в комбинации с различными каучуками (бутадиен-стирольными, бутадиен-нитрильными, бутилкаучуком и др.).

1,4-*транс*-П. перерабатывают при 80—140°С. В качестве пластификаторов применяют стеариновую кислоту (ок. 2—3 мас. ч.), диспропорционированную канифоль, минеральные масла, кумароно-инденовые смолы (до 10 мас. ч.). 1,4-*транс*-П. вулканизуют серой (до 2—3 мас. ч.) в присутствии обычно применяемых органических ускорителей (см. *Ускорители вулканизации*) и окиси цинка.

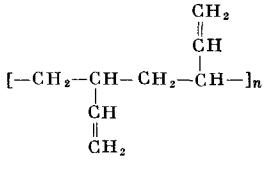
1,2-Полибутадиен изотактический (1,2-П. и.) образует кристаллы с ромбоэдрич. элементарной ячейкой; степень кристалличности 45%, конформация цепи — спираль. Плотность 0,96 *г/см*³, т. пл. 120—126° С. 1,2-П. и. растворим в бензоле; нерастворим в ацетоне, спиртах, эфирах.



Получают 1,2-П. и. полимеризацией Б. в р-ре в присутствии стереоспецифических катализаторов, напр.:

$$Al(C_2H_5)_3 + Cr(CO)_5(C_5H_5N) \text{ при } \frac{Al}{Cr} = 10.$$

1,2-Полибутадиен синдиотактический (1,2-П.с.) образует кристаллы с орторомбич. элементарной ячейкой, степень кристалличности до 75%; конформация цепи — зигзаг. Плотность 0,96 *г/см*³, т. пл. 154—156° С. 1,2-П. с. растворим в бензоле, нерастворим в ацетоне, эфирах, метаноле.



Получают 1,2-П. с. полимеризацией Б. в р-ре в углеводородном растворителе в присутствии стереоспецифич. катализаторов, напр. $Al(C_2H_5)_3+Cr$ (ацетилацетонат)$_3$ при Al/Cr<1.

О свойствах 1,4-*цис*-полибутадиенов см. *Бутадиеновые каучуки*.

Лит. Natta G., Danusso F. [ed.]. Stereoregular polymers and stereospecific polymerizations, v. 1, 2, Oxf. [a o.], 1967, Тинякова Е. И. [и др.], ДАН СССР, 124, № 3, 595 (1959), Moraglio G., Polizzotti G., Danusso F., European Polymer J., 1, № 3, 183—187 (1965), Short J. [a.o.], Rubber Chem. Techn., 32, № 2, 614—627 (1959), пер. Химия и технология полимеров, № 12, 64 (1959), Railsback H. E., Haws J. R., Wilder C. R., Rub. World, 142, № 2, 67—77 (1960), Sims D., J. IRI, 1, № 4, 200—205 (1967).

Ф. Е. Куперман.

БУТАДИЕНА СОПОЛИМЕРЫ (copolymers of butadiene, Butadien-kopolymere, copolymères de butadiène). Бутадиен образует большое число сополимеров при *сополимеризации* практически всеми известными способами. Процессы проводят в тех же условиях и на тех же катализаторах, что и гомополимеризацию бутадиена. Цель сополимеризации — повышение прочностных и усталостных свойств полибутадиенов, придание им повышенной масло- и бензостойкости, адгезии и др. специальных свойств. Представляет интерес получение Б. с. на комплексных катализаторах; это один из возможных путей улучшения нек-рых недостаточно удовлетворительных свойств стереорегулярных бутадиеновых каучуков (способности к переработке, прочности вулканизатов, сопротивления раздиру и росту трещин, сопротивления выкрашиванию, сцепления с дорожным покрытием). Сополимеризация на комплексных катализаторах может представить интерес также с точки зрения замены применяемых в промышленности смесей *цис*-бутадиеновых каучуков с другими каучуками (изопреновыми, бутадиен-стирольными) одним полимером.

Сополимеры, получаемые радикальной сополимеризацией

Из всех способов получения Б. с. наиболее изучена радикальная сополимеризация (табл. 1).

При радикальной сополимеризации бутадиен входит в цепи преимущественно в положении 1,4-*транс*. Состав сополимеров зависит от относительной реакционной способности мономеров, соотношения их в исходной смеси и условий реакции. Сополимеры бутадиена представляют собой эластомеры или пластики в зависимости от природы и содержания второго мономера.

Наибольшее практич. значение имеют эмульсионные сополимеры бутадиена со стиролом или α-метилстиролом (см. *Бутадиен-стирольные каучуки*, *Стирола сополимеры*); акрилонитрилом (см. *Бутадиен-нитрильные каучуки*); метакриловой и др. непредельными к-тами (см. *Карбоксилатные каучуки*); с производными винилпиридина (см. *Винилпиридиновые каучуки*). Нек-рые сополимеры Б. (напр., с винилиденхлоридом) применяют в виде латекса (см., напр., *Винилиденхлорида сополимеры*). Прививку стирола, α-метилстирола, акрилонитрила, метилметакрилата и др. к бутадиеновым каучукам в присутствии радикальных инициаторов используют в производстве ударопрочных пластмасс (см., напр., *Стирола сополимеры*).

Сополимеры, получаемые ионной сополимеризацией

Катионная и анионная сополимеризации. О катализаторах и константах катионной сополимеризации бутадиена с др. мономерами см. табл. 2. При анионной сополимеризации бутадиена со стиролом катализаторами служат Na, органич. производные Li, Na, K, Cs, гидриды Na, алфиновые катализаторы (см. табл. 2). Наибольшее развитие получили работы по сополимеризации бутадиена под действием литийорганич. соединений в р-ре. Бутадиен при сополимеризации с изопреном или стиролом в углеводородной среде под влиянием алкилов лития является более активным мономером, хотя изопрен и стирол полимеризуются в несколько раз быстрее бутадиена.

При сополимеризации вначале полимеризуется в основном бутадиен, а затем стирол или изопрен, что приводит к образованию блоксополимеров с микроструктурой диеновых блоков цепи, аналогичной микроструктуре гомополимеров, полученных в тех же условиях. Регулируя подачу смеси мономеров в р-р, содержащий катализатор, можно получить блоксополимеры с различным количеством, распределением и длиной блоков в цепи.

Таблица 1. Константы радикальной сополимеризации бутадиена (r_1) с другими мономерами (r_2)

Мономер	Темп-ра, °С	r_1	r_2
Акрилонитрил	5	0,28	0,02
Бутилакрилат	5	0,99	0,08
Винилхлорид	50	8,8	0,035
Винилиденхлорид	5	1,9	<0,05
Винилстеарат	60	34,5	0,034
Винилформиат	120	5,0	0,2
1,1-Дигидроперфторбутилакрилат	50	0,35	0,07
2,3-Диметилбутадиен	5	0,85	0,63
2,5-Дихлорстирол	50	0,46	0,46
Изопрен	5	0,75	0,85
Метакриловая к-та	50	0,201	0,526
Метакрилонитрил	5	0,36	0,04
Метилакрилат	5	0,76	0,05
Метилметакрилат	5	0,53	0,06
То же	90	0,75	0,25
2-Метил-5-винилпиридин	—	1,32	0,72
α-Метилстирол	12,8	1,6	0,010
Метилтиоакрилат	70	0 35	0,20
Стирол	5	1,40	0,38
п-Хлорстирол	50	1,07	0,42
Хлоропрен	50	0,059	3,41
1-Циано-1,3-бутадиен	50	0	1,70

Таблица 2. Константы ионной сополимеризации бутадиена (r_1) с другими мономерами (r_2)

Мономер	Катализатор	Растворитель	Темп-ра, °С	r_1	r_2
Катионная сополимеризация					
Изобутилен	$AlCl_3$	CH_3Cl	—103	0,01	115
Бутен-1	$AlC_2H_5Cl_2(AlCl_3)—H_2O$	C_2H_5Cl	—40	1,81	0,15
Бутен-1	$AlC_2H_5Cl_2—H_2O(HCl)$	Толуол	—40	0,19	0,26
Бутен-2	$AlC_2H_5Cl_2(AlCl_3)—H_2O$	C_2H_5Cl	—40	0,45	0,15
Бутен-2	$AlC_2H_5Cl_2—H_2O$	Толуол	—40	0,17	0,51
2-Метилбутен-1	$AlCl_3—H_2O$	C_2H_5Cl	—40	0,6	6,7
2-Метилбутен-2	»	»	—40	0,38	0,90
3-Метилбутен-1	»	»	—40	2,0	0,05
Изопрен	$Al(C_2H_5)Cl_2—HCl$	Бензол	12	0,12	3,4
Анионная сополимеризация					
Изопрен	*н*-C_4H_9Li	*н*-Гексан	50	3,38	0,47
Изопрен	»	Бензол	40	3,6	0,5
2,4-Диметилстирол	»	*н*-Гексан	40—60	16,65	0,06
Стирол	»	Бензол	30	20	0,05
Стирол	»	Диэтиловый эфир	30	1,78	0,11
Стирол	»	*н*-Гептан	30	7	0
	C_2H_5Li	Толуол	25	12,5	0,1
Стирол	»	Тетрагидрофуран	—35	0,2	8
Стирол					
Координационно-ионная сополимеризация					
Изопрен	$Al(изо\text{-}C_4H_9)_3—TiCl_4$	Бензол	30	1,0	1,0
Изопрен	$Al(C_2H_5)_3—TiCl_4$	»	21	1,6	1,1
Изопрен	$Al(C_2H_5)_3—TiI_4$	»	40	1,88	0,55
Изопрен	$Al(изо\text{-}C_4H_9)_3—TiI_4$	»	30	2,80	0,60
Изопрен	$Al(C_2H_5)_2Cl—Co(Ac.\ Ac)_2$*	Толуол	от —15 до 50	1	1
Изопрен	$Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl—CoCl_2$ в C_2H_5OH	Бензол	30	2,3	1,15
Изопрен	$Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl—CoCl_2$	»	30	1,0	0,9
Изопрен	$Al(C_2H_5)_2Cl—CoCl_2$ в пиридине	»	20	0,99	1,37
Изопрен	$Al(C_2H_5)_2Cl—CoCl_2$ в C_2H_5OH	»	20	0,92	1,25
Изопрен	$Al(C_2H_5)_2Cl—NiCl_2$ в пиридине	»	—	1,15	0,59
Стирол	π-C_4H_7NiCl A (A=O, хлоранил, хлораль)	—	0—50	4,6	0,13
2-Фенилбутадиен-1,3	$AlHCl_2\ O(C_2H_5)_2—AlCl_3—TiCl_4$	Толуол	15	1,90	2,58
Метиловый эфир бутадиенкарбоновой к-ты	π-$C_4H_7NiCl—NiCl_2$	Бензол	50	5,8	0,05

* $Co(Ac.\ Ac)_2$ — ацетилацетонат кобальта.

Так, если скорость подачи смеси мономеров меньше скорости полимеризации, получаются «статистические» сополимеры, макромолекулы к-рых состоят из коротких блоков сомономеров. Этот способ использован для промышленного производства *бутадиен-стирольных каучуков* полимеризацией в р-ре (т. наз. растворных каучуков).

Ступенчатой сополимеризацией бутадиена со стиролом в присутствии литийорганич. соединений получены сополимеры с блоками стирола на концах цепей. Такие сополимеры хорошо перерабатываются при повышенных темп-рах. При темп-рах, близких к комнатной, они обладают свойствами вулканизатов (см. *Термоэластопласты*).

По свойствам резиновых смесей и вулканизатов блоксополимеры бутадиена с изопреном, полученные ступенчатой сополимеризацией в изопентане при 40° С в присутствии литийорганич. соединений, близки к механич. смесям изопренового и бутадиенового каучуков, синтезированных на литиевых катализаторах.

В Японии осуществлена сополимеризация бутадиена со стиролом и изопреном в р-ре на *алфиновом катализаторе* в присутствии дигидроароматич. соединений, напр. 1,4-дигидронафталина, являющихся регуляторами мол. массы. Благодаря применению регуляторов удалось получить каучуки с мол. массой 150—300 тыс. (вместо 5—10 млн. в отсутствие регулятора), с вязкостью по Муни 40—50 и хорошими технологич. свойствами. Выпускаются ненаполненные и маслонаполненные (37,5 мас. ч. ароматич. масла) сополимеры бутадиена с 5 и 20% (по массе) изопрена, с 5 и 15% (по массе) стирола. Микроструктура бутадиеновой части: 0—15% 1,4-*цис*-звеньев, 55—70% 1,4-*транс*-звеньев и 20—30% 1,2-звеньев. Характеристич. вязкость этих сополимеров в несколько раз выше, чем у бутадиен-стирольных каучуков, имеющих ту же вязкость по Муни. При комнатной темп-ре алфиновые каучуки находятся в частично закристаллизованном состоянии, благодаря чему у них отсутствует хладотекучесть; т. пл. 40—90 °С (в зависимости от состава каучуков). При 80—100° С они легко перерабатываются; смеси на их основе

имеют высокую когезионную прочность и при повышенных темп-рах хорошо перерабатываются. Для вулканизации алфиновых каучуков требуется более высокая дозировка вулканизующих агентов, чем для стереорегулярного бутадиенового каучука и его смесей с др. каучуками. Алфиновые каучуки легко смешиваются с др. каучуками; в них можно вводить большее количество наполнителей (сажи или масла), чем в стереорегулярный бутадиеновый каучук. На основе комбинаций алфиновых каучуков со стереорегулярным бутадиеновым каучуком получены протекторные резины, характеризующиеся высокой износостойкостью, сопротивлением выкрашиванию и сцепными свойствами.

Производство алфиновых каучуков организовано в Японии; в 1970 г. объем производства составил 20 тыс. *т*; предполагается, что в ближайшие годы он возрастет.

Сополимеризацию бутадиена с различными мономерами на координационно-ионных катализаторах осуществляют в р-ре (см. табл. 2).

Сополимеры с изопреном. При сополимеризации на титановых катализаторах образуются сополимеры с микроструктурой бутадиеновой и изопреновой части цепи, в основном близкой к микроструктуре соответствующих гомополимеров, получаемых на этих же системах.

При сополимеризации на кобальтовых катализаторах образуются сополимеры с количеством звеньев 1,2 (бутадиена) и 3,4 (изопрена) тем большим, чем выше содержание в них звеньев изопрена. Повышение содержания звеньев 1,2 и 3,4 нарушает регулярность цепи, в результате чего сополимеры обладают пониженными механич. свойствами. Однако при небольших добавках изопрена (до 10—15%) м. б. получены сополимеры, близкие по свойствам к соответствующим смесям стереорегулярного бутадиенового (СКД) и синтетич. изопренового (СКИ-3) каучуков, но с существенно лучшей морозостойкостью вследствие того, что сополимеры не кристаллизуются при охлаждении

При сополимеризации бутадиена с изопреном на хромокисном катализаторе получаются статистич. *транс*-сополимеры; при содержании изопрена 20—90% сополимеры аморфны. Ненаполненные вулканизаты на основе сополимера с примерно равным содержанием бутадиена и изопрена имеют низкие механич. свойства. Ненаполненные вулканизаты кристаллич. сополимера, содержащего 10% изопрена (молярная концентрация), характеризуются высоким модулем Юнга [ок. 25 *Мн/м*^{2} (250 *кгс/см*^{2})] и высокой прочностью при растяжении [ок. 19 *Мн/м*^{2} (190 *кгс/см*^{2})].

Сополимеры с пентадиеном-1,3. На гетерогенном катализаторе $Al(C_2H_5)_3$—VCl_3 образуются кристаллич. *транс*-сополимеры с температурами плавления, лежащими между температурами плавления *транс*-полибутадиена (145°С) и *транс*-полипентадиена (95°С)

При сополимеризации на гомогенных ванадиевых катализаторах бутадиен полимеризуется в положении 1,4-*транс*, а пентадиен — в положении 1,4-*транс* и 1,2. На системе $Al(C_2H_5)_2Cl$—$V(Ac.\ Ac.)_3$ получены сополимеры, содержащие до 30% пентадиена, на системе $Al(C_2H_5)_{1,5}\ Cl_{1,5}$—$V(Ac.\ Ac.)_3$ — от 28 до 62% (молярные концентрации). При молярном содержании пентадиена более 25% сополимеры полностью аморфны.

Аморфные сополимеры бутадиена с пентадиеном перерабатываются с трудом. Наполненные вулканизаты на их основе характеризуются довольно высокими механич. свойствами, но по износостойкости уступают вулканизатам *цис*-полибутадиена.

Сополимеры, содержащие ок. 20% пентадиена (т. пл. 20—30°С), дают кристаллизующиеся при растяжении вулканизаты, обладающие высокой прочностью и эластичностью.

Сополимеры бутадиена с 2-фенилбутадиеном получены на каталитич. системе $AlHCl_2 \cdot O(C_2H_5)_2$—$AlI_3$—$TiCl_4$; структура звеньев — в основном 1,4-*цис*. Сополимеры, содержащие 15—25% 2-фенилбутадиена, характеризуются хорошими технологич. свойствами; их вулканизаты обладают высокими прочностными характеристиками, повышенным коэфф. трения, но несколько более высокими гистерезисными потерями и более низкой износостойкостью, чем вулканизаты *цис*-полибутадиена. Износостойкость резин на основе этих сополимеров линейно уменьшается с увеличением содержания 2-фенилбутадиена до 40%. Протектор из резины на основе бутадиен-фенилбутадиенового сополимера (75/25) с вязкостью по Муни 17 имел приблизительно на 10% меньшую износостойкость и на 12% лучшее сцепление с дорогой, чем протектор из резины на основе серийного *цис*-бутадиенового каучука.

Сополимеры со стиролом получают на каталитич. системах $Al(C_2H_5)_2Cl$ [или $Al(C_2H_5)_{1,5}Cl_{1,5}$]—$Co(Ac.\ Ac.)_3$ и $AlH_{0,5}Cl_{2,5} \cdot O(C_2H_5)_2$—$AlCl_3$—$Co(Ac.Ac.)_3$; при этом образуются статистич. сополимеры, содержащие до 20% стирола. Бутадиеновая часть сополимеров построена в основном из звеньев структуры 1,4-*цис*. Такие сополимеры хорошо перерабатываются. Наполненные вулканизаты на их основе характеризуются повышенными прочностными свойствами, но более низкими эластичностью и износостойкостью, чем у резин на основе *цис*-бутадиеновых каучуков (табл. 3).

Таблица 3. Свойства наполненных вулканизатов на основе сополимеров бутадиена со стиролом

Показатели	*цис*-Полибутадиен	Сополимер с 14% стирола
Содержание 1,4-*цис* звеньев, %	97	79
Характеристич. вязкость, *дл/г*	2,7	2,4
Вязкость по Муни	50	59
Прочность при растяжении, *Мн/м*^{2} (*кгс/см*^{2})	16,2 (165)	19,2 (196)
Модуль при 300%-ном удлинении, *Мн/м*^{2} (*кгс/см*^{2})	7,6 (78)	12,7 (130)
Относительное удлинение, %	465	398
Твердость по Шору	60	60
Эластичность по отскоку, %		
при 22 °С	48	43
при 75 °С	58	50
Износ, *мм*^{3} (DIN 53516) *	20	71

* Для резин из натурального каучука износ в этих условиях равен 100 *мм*^{3}.

Сополимеры с другими мономерами. Получены сополимеры бутадиена с метиловым эфиром бутадиенкарбоновой к-ты, изучалась сополимеризация бутадиена с пропиленом и α-бутеном и др. Представляют интерес вулканизующиеся сополимеры бутадиена с этиленом, сочетающие (после вулканизации) свойства полиэтилена низкого давления с высокотемпературным поведением, характерным для сшитого полимера.

Лит Cooper W., Vaughan G., Progress in polymer science, v. 1, Oxf.— [a.o.], 1967, p. 148, Webert H., Schleimer B, Winter H., Makromol. Chem., **101**, 320 (1967), Шмонина В. Л [и др.], Высокомол. соед., **9А**, № 7, 1602—1607 (1967), Ковалев Н. Ф. [и др.], Кауч. и рез., № 12, 2 (1966), Natta G. [a o.], Makromol Chem., **53**, 52 (1962), его же, Rev. gén. caout., **40**, № 5, 785 (1963), Bruzzone M. [a.o.], Kaut. u. Gummi-Kunststoffe, **19**, № 5, 275—280 (1966), Sato T., Rub. Age, **102**, № 1, 64 (1970).

Ф. Е. Куперман.

БУТАДИЕН-МЕТИЛВИНИЛПИРИДИНОВЫЕ КАУЧУКИ — см. *Винилпиридиновые каучуки.*

БУТАДИЕН-α-МЕТИЛСТИРОЛЬНЫЕ КАУЧУКИ — см. *Бутадиен-стирольные каучуки.*

БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫЕ КАУЧУКИ, дивинил-нитрильные каучуки (butadiene-

acrylonitrile rubbers, Butadienakrylnitrilkautschuke, caoutchoucs butadiène-acrylonitrile).

Содержание

Структура и физические свойства каучуков 311
Химические свойства каучуков 311
Получение каучуков 312
Товарная форма, типы и марки каучуков 313
Резиновые смеси 314
Переработка каучуков 317
Вулканизация 318
Свойства вулканизатов 318
Применение каучуков 320

Бутадиен-нитрильные каучуки — продукты сополимеризации бутадиена и акрилонитрила.

Структура и физические свойства каучуков. Макромолекула сополимера имеет в основном линейное строение. Звенья бутадиена, присоединенные в положении 1,4, имеют преимущественно *транс*-конфигурацию. Напр., в сополимере, полученном при 28°С и содержащем 28% связанного акрилонитрила, соотношение звеньев *цис*- и *транс*-1,4 составляет 12,4 : 77,6. По мере снижения темп-ры полимеризации содержание звеньев *транс*-1,4 возрастает. Содержание звеньев бутадиена, присоединенных в положении 1,2, не превышает 10%. Звенья акрилонитрила распределены в макромолекуле Б.-н. к. нерегулярно. Содержание связанного акрилонитрила в сополимере определяется соотношением мономеров в исходной смеси. Напр., сополимер, полученный при соотношении бутадиен : акрилонитрил 75 : 25 (по массе), содержит 30% связанного акрилонитрила.

В случае сополимеризации 60±5% бутадиена с 40±5% акрилонитрила содержание последнего в исходной смеси и в сополимере одинаково.

Среднемассовая мол. масса Б.-н. к. (по данным осмометрии) составляет 200 000—300 000. Б.-н. к. представляют собой аморфные сополимеры, не способные к кристаллизации. Они растворимы в кетонах (ацетоне, метиэтилкетоне). Растворимость Б.-н. к. в ароматических углеводородах уменьшается с увеличением содержания в них связанного акрилонитрила. Присутствие полярных нитрильных групп обусловливает следующие отличия Б.-н. к. от неполярных каучуков (натурального, бутадиен-стирольных): 1) бо́льшую стойкость к действию алифатических и ароматических углеводородов, а также смазочных масел; 2) более высокое водопоглощение; 3) худшие диэлектрические свойства. По стойкости к действию разб. и конц. к-т Б.-н. к. практически равноценны неполярным каучукам. Нек-рые физические свойства Б.-н. к. с различным содержанием связанного акрилонитрила приведены в таблице 1.

Химические свойства каучуков. Присутствие в макромолекуле Б.-н. к. двойных связей обусловливает их способность к реакциям с хлором, меркаптанами и др. соединениями. При введении 1—3% хлора сополимеры приобретают жесткость. Тиодигликолевая к-та реагирует с макромолекулами Б.-н. к. по двойным связям, расположенным в боковых цепях, с образованием продуктов, к-рые характеризуются повышенной пластичностью и улучшенными технологич. свойствами. При обработке гипобромидом калия содержание двойных связей в Б.-н. к. не изменяется; на основе образующихся продуктов получают резины с высокими прочностными свойствами и низким набуханием в растворителях.

При нагревании выше 150°С Б.-н. к. быстро затвердевают; при темп-рах ~430°С разлагаются с выделением HCN.

Ионизирующие излучения вызывают структурирование Б.-н. к., интенсивность к-рого зависит от содержания в сополимере связанного акрилонитрила; с увеличением дозы радиации интенсивность структурирования изменяется незначительно. Наибольшей стойкостью к действию ионизирующих излучений обладают Б.-н. к. с 33—38% связанного акрилонитрила.

Таблица 1. Физические свойства бутадиен-нитрильных каучуков

Показатели	Содержание связанного акрилонитрила в каучуке, %		
	17—20	27—30	36—40
Плотность при 25 °С, *г/см³*	0,943	0,962	0,986
Темп-ра стеклования, °С	—55	—42	—32
Показатель преломления, n_D^{25}	—	1,5213	1,5187
Плотность энергии когезии *, *Мдж/м³* (*кал/см³*)	—	368—377 (88—90)	—
Темп-рный коэфф линейного расширения, °С⁻¹	—	130 10^{-6}	—
Уд. теплоемкость при 25 °С, *кдж/(кг К)* [*кал/(г °С)*]	—	—	1,97 [0,471]
Коэфф теплопроводности при 25 °С, *вт/(м К)* [*ккал/(м ч °С)*]	—	0,43 [0,37]	—
Уд объемное электрич сопротивление, *Мом м* (*ом см*)	650 (6,5 10^{10})	30 (3 10^{9})	10 (1 10^{9})
Диэлектрич проницаемость	6,4	10,2	12,0
Тангенс угла диэлектрич потерь	0,205	0,310	0,315
Электрич прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	18	17	15

* Для каучука, содержащего ~25% связанного акрилонитрила

Окисление Б.-н. к. сопровождается его структурированием. Для этих сополимеров характерна высокая стойкость к действию кислорода, обусловленная образованием продуктов окисления, к-рые обладают свойствами ингибиторов. Стойкость Б.-н. к. к окислению возрастает с увеличением содержания связанного акрилонитрила. Б.-н. к. достаточно устойчивы к действию соединений металлов переменной валентности и не стойки к действию света и озона.

Б.-н. к. стабилизируют при их получении окрашивающими и неокрашивающими *антиоксидантами* в количестве 0,5—3% от массы каучука. Из окрашивающих антиоксидантов наиболее широко используют N-фенил-β-нафтиламин (неозон Д); в качестве неокрашивающих применяют *трет*-бутил-*п*-крезол и его производные, три-(*п*-нонилфенил)-фосфит (полигард) и др.

Получение каучуков. Сополимеризацию бутадиена и акрилонитрила проводят в водной эмульсии под действием свободнорадикальных инициаторов при темп-рах ~30°С (высокотемпературные Б.-н. к.) или ~5°С (низкотемпературные Б.-н. к.). Содержание основного вещества в исходных мономерах: в бутадиене 98—99%, в акрилонитриле ~99% (о примесях в бутадиене см. *Бутадиен-стирольные каучуки*).

Рецептура. В качестве инициатора сополимеризации используют персульфат калия, а также различные окислительно-восстановительные системы: 1) персульфат калия, триэтаноламин; 2) перекись водорода, сульфат двухвалентного Fe, пирофосфат натрия; 3) гидроперекись изопропилбензола, комплексы железа с пирофосфатом натрия или этилендиаминтетраацетатом натрия (трилон Б). Последнюю систему используют при низкотемпературной полимеризации. Регулятором мол. массы служит диизопропилксантогендисульфид (дипроксид) или *трет*-додецилмеркаптан; для обрыва цепи полимера на заданной глубине применяют гидрохинон, тетрасульфид натрия или его смесь с диметилдитиокарбаматом натрия. Эмульгаторами служат: 1) натриевая соль дибутилнафталинсульфокислоты (некаль), со-

держащая 30—35% смеси Na_2SO_4 и NaCl в соотношении 9 : 1; 2) натриевая соль жирных к-т кокосового масла («мыльные хлопья»); 3) мыла жирных к-т и к-т канифоли. Типичные составы полимеризационных смесей приведены в табл. 2.

Таблица 2. Составы смесей (мас. ч.) для получения бутадиен-нитрильных каучуков при 30 °С *

Компоненты	I	II
Бутадиен	74	75
Акрилонитрил	26	25
Некаль	3,6	—
«Мыльные хлопья»	—	4,5
Персульфат калия	0,2	—
Перекись водорода (20%-ная)	—	0,35
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	—	0,02
Пирофосфат натрия	0,3 **	0,1
NaOH	0,08	—
Дипроксид	0,3	—
трет-Додецилмеркаптан	—	0,5
Стеариновая к-та	—	0,6
Хлористый калий	—	0,3 ***
Вода	150	180

* Продолжительность полимеризации смеси I ~28 *ч*, глубина полимеризации ~75%, смеси II соответственно 24 *ч* и ~90% ** Применяют для поддержания pH эмульгатора на определенном уровне с целью предотвращения гидролиза акрилонитрила *** Применяют для понижения вязкости латекса.

Технология. Процесс получения Б.-н. к. может быть периодич. или непрерывным, последний аналогичен непрерывному процессу получения *бутадиен-стирольных каучуков*.

Периодич. способом Б.-н. к. (напр., по рецепту смеси I, см. табл. 2) получают в автоклавах, снабженных мешалками и рубашкой для отвода теплоты реакции. В реакторах готовят эмульсию смеси мономеров в водной фазе, содержащей некаль, пирофосфат натрия и NaOH. Регулятор мол. массы вводят в три приема (равными частями): в начале реакции и при достижении глубины полимеризации 20 и 40%. По окончании полимеризации в реакционную смесь вводят агент обрыва цепи, антиоксидант и отгоняют на колоннах под вакуумом непрореагировавшие мономеры. Каучук выделяют из латекса при 40°С в так наз. струйных аппаратах, где смешиваются потоки латекса и насыщенного р-ра коагулирующего агента (NaCl). Взвесь крошки каучука подают на лентоотливочную машину, где отделяется серум и формируется лента, к-рую промывают теплой водой для удаления примесей и подают в сушилку непрерывного действия с темп-рой в первой зоне ~125°С, в последней ~90°С. Высушенную ленту опудривают тальком и наматывают в рулоны.

Для коагуляции латекса, полученного по рецепту смеси II (см. табл. 2), применяют NaCl, H_2SO_4, щелочь и небольшие добавки (~0,5 мас. ч.) алкилбензолсульфоната натрия. Под действием насыщенного р-ра NaCl происходит флокуляция (укрупнение) частиц сополимера в латексе. Добавляя H_2SO_4 (до pH ~3), получают взвесь крошки сополимера, к-рую обрабатывают разб. р-ром щелочи (до pH 11). При этом жирные к-ты, выделившиеся из эмульгатора под действием H_2SO_4, вновь омыляются. Крошку сополимера отфильтровывают, промывают горячей водой для удаления мыла, сушат, а затем вальцуют или прессуют в брикеты. Б.-н. к. содержат обычно до 1% влаги и до 1% золы.

Товарная форма, типы и марки каучуков. В СССР Б.-н. к. выпускают в виде ленты, намотанной в рулоны по ~80 *кг*, к-рые упаковывают в водонепроницаемые тканевые мешки. Б.-н. к. имеют светло-коричневую окраску. Для их стабилизации применяют N-фенил-β-нафтиламин или неокрашивающий антиоксидант 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол (продукт П-23).

Зарубежные фирмы вырабатывают Б.-н. к. в виде ленты, крошки, порошка, брикетов, пластин; нек-рые фирмы выпускают также жидкие Б.-н. к. (см. *Жидкие каучуки*). Окраска зарубежных Б.-н. к. от светло-желтой до светло-коричневой; для стабилизации используют гл. обр. неокрашивающие или слабоокрашивающие антиоксиданты.

Единая классификация типов и марок Б.-н. к. отсутствует. Б.-н. к., вырабатываемые в различных странах, обычно характеризуют показателями, приведенными в табл. 3,4.

Таблица 3. Классификация бутадиен-нитрильных каучуков по пласто-эластическим свойствам

Типы каучуков	Вязкость по Муни при 100 °С (4 *мин*)	Жесткость, *н* (*гс*)
Жесткие	70—115	15—30 (1500—3000)
Мягкие	50—70	6—12 (600—1200)
Очень мягкие	25—50	—

В СССР вырабатывают Б.-н. к. с содержанием связанного акрилонитрила (в %): 17—20 (марки СКН-18 и СКН-18М); 27—30 (СКН-26 и СКН-26М); 36—40 (СКН-40, СКН-40М, СКН-40Т). Цифры в названии марки соответствуют содержанию акрилонитрила в исходной смеси мономеров. Жесткость отечественных Б.-н. к. приведена ниже [в *н* (*гс*)]:

СКН-18, СКН-26, СКН-40	17,5—21,5 (1750—2150)
СКН-18М, СКН-26М, СКН-40М	7,5—11,5 (750—1150)
СКН-40Т	21,5—27,5 (2150—2750)

Растворимость в бензоле Б.-н. к. с 17—20 и 27—30% связанного акрилонитрила должна быть не менее 95%; для Б.-н. к. с 36—40% связанного акрилонитрила этот показатель не нормирован.

Названия типов и марок Б.-н. к., вырабатываемых зарубежными фирмами, в большинстве случаев не отражают состава и свойств сополимеров (см. табл. 4).

Резиновые смеси. Полярность Б.-н. к. ограничивает возможность их совмещения с неполярными полимерами, напр. с натуральным каучуком. При замене в смесях ~20 мас. ч. бутадиен-нитрильного каучука на натуральный каучук улучшаются технологич. свойства (пластичность, клейкость) смесей, но снижаются тепло- и маслостойкость вулканизатов. С увеличением содержания связанного акрилонитрила совместимость Б.-н. к. с натуральным каучуком ухудшается. С ненаполненными бутадиен-стирольными каучуками Б.-н.к. совмещаются лучше, чем с натуральным. Количество бутадиен-стирольных каучуков в композиции с Б.-н. к. может достигать 40%. При этом уменьшается склонность смесей к подвулканизации, улучшается их шприцуемость, повышаются твердость и эластичность и ухудшается маслостойкость вулканизатов. Б.-н. к. хорошо совмещаются с полихлоропреном; резины на основе этих композиций превосходят резины из Б.-н. к. по атмосферостойкости, но уступают им по стойкости к набуханию, особенно в ароматич. растворителях. Введение полихлоропрена способствует также повышению эластичности по отскоку и сопротивления раздиру вулканизатов. При совмещении Б.-н. к. с феноло-формальдегидными смолами улучшаются технологич. свойства смесей, повышаются прочность при растяжении, сопротивление раздиру, твердость, масло- и износостойкость и уменьшается остаточное сжатие вулканизатов. В смеси на основе Б.-н. к. можно ввести до 75 мас. ч. феноло-формальдегидных смол (здесь и далее количество ингредиентов указано в расчете на 100 мас. ч. каучука), эффект их действия повышается с увеличением содержания связанного акрилонитрила в сополимере.

Б.-н. к. совмещают с полисульфидными каучуками, сополимерами стирола с акрилонитрилом, перхлорви-

Таблица 4. Характеристика бутадиен-нитрильных каучуков, вырабатываемых зарубежными фирмами

Торговая марка (страна)	Выпускная форма	Плотность, г/см³	Содержание связанного акрилонитрила*	Пласто-эластич свойства	Тип антиоксиданта**
Хемигум*** (США)	Пластины, порошок	0,98—1,00	От среднего до очень высокого	От очень мягких до жестких	н, с
Бутапрен (США)	Пластины	0,95—1,01	От низкого до высокого	От очень мягких до жестких	н
Хайкар*** (США)	Пластины, порошок, крошка, жидкий	0,95—1,00	От низкого до очень высокого	От мягких до жестких	н, с
Паракрил (США)	Пластины, крошка	0,96—1,02	От низкого до очень высокого	От мягких до жестких	н
Полисар крайнак *** (Канада)	Пластины	0,96	От средне-низкого до очень высокого	От очень мягких до жестких	н
Хайкар, бреон*** (Англия)	Пластины, порошок, крошка, жидкий	0,95—1,00	От низкого до высокого	От мягких до жестких	н, с
Бутакон А (Англия)	Пластины	0,96—0,98	От среднего до высокого	От очень мягких до жестких	н
Бутакрил*** (Франция)	Брикеты и жидкий	0,96—1,02	От низкого до очень высокого	От мягких до жестких	н
Эланрим S*** (Италия)	Брикеты	0,97—1,00	От низкого до высокого	От очень мягких до жестких	н
Эуропрен N (Италия)	Брикеты	0,99—1,01	От среднего до высокого	От мягких до жестких	—
Пербунан N (ФРГ)	Лента	0,98—1,00	От среднего до высокого	От очень мягких до жестких	н, с
Буна N (ГДР)	Лента	—	От низкого до высокого	От мягких до жестких	н
Нипол N*** (Япония)	Брикеты, порошок, крошка, жидкий	0,97—1,00	От среднего до высокого	От мягких до жестких	н, с
ISR N (Япония)	Брикеты	0,98—0,99	От средне-низкого до высокого	Мягкие	н

* Содержание связанного акрилонитрила считают очень высоким, если оно составляет 45 %; высоким — 38—42 %, средним (или средне-высоким) — 28—34 %, средне-низким — 24—28 %, низким — 18—22 % ** «н» — неокрашивающий антиоксидант; «с» —слабоокрашивающий. *** Б.-н. к этих марок выпускают как полностью растворимыми в метилэтилкетоне, так и частично структурированными дивинилбензолом, растворимость таких каучуков в метилэтилкетоне 25—30 %.

ниловой смолой, поливинилхлоридом. Эти полимеры служат одновременно пластификаторами и усиливающими наполнителями для Б.-н. к. На основе Б.-н. к. со средним и высоким содержанием акрилонитрила, модифицированных поливинилхлоридом, получают озоностойкие резины, обладающие одновременно огнестойкостью и высокой стойкостью к действию растворителей. Соотношение каучук : поливинилхлорид в модифицированных Б.-н. к. составляет от 50 : 50 до 70 : 30 (по массе).

Наполнители. Вулканизаты ненаполненных смесей из Б.-н. к. имеют низкую прочность при растяжении. В качестве усиливающих наполнителей применяют гл. обр. сажи, к-рые улучшают не только прочностные свойства, но также водостойкость и бензо- и маслостойкость вулканизатов. В случае применения активной печной сажи типа SAF получают вулканизаты с наибольшими модулем, прочностью и износостойкостью. Для улучшения технологич. свойств смесей и получения вулканизатов с высоким модулем и низкой остаточной деформацией сжатия применяют активную печную сажу типа HAF. Вулканизаты смесей, содержащих газовую канальную сажу (типа EPC, ДГ-100) или ее комбинацию с полуактивной термич. сажей, характеризуются наименьшим водопоглощением. Смеси, наполненные сажей типа FEF, имеют наименьшую усадку при шприцевании и каландровании. Обычные количества сажи в резиновых смесях (мас. ч.): газовой канальной и активных печных 10—50; полуактивных (типа SRF, GPF, термической) 30—100.

С применением минеральных наполнителей (силикаты Ca, Al или Mg, TiO_2, ZnO, MgO, осажденный активный $CaCO_3$ и др.) получают вулканизаты, к-рые характеризуются высокой теплостойкостью. Наибольшую теплостойкость вулканизатов обеспечивает применение тонкодисперсной SiO_2. Количество минеральных наполнителей изменяется в широких пределах и достигает в нек-рых случаях ~150 мас. ч.

Пластификаторы оказывают существенное влияние на свойства смесей и вулканизатов Б.-н. к. В качестве пластификаторов для Б.-н. к. используют: 1) сложные эфиры (дибутилфталат, диоктилфталат, дибутилсебацинат и др.), к-рые применяют гл. обр. для повышения морозостойкости и эластичности вулканизатов; 2) природные и синтетич. смолы (канифоль, сосновая, кумароно-инденовые и феноло-формальдегидные смолы), повышающие клейкость смесей (кумароно-инденовые смолы придают вулканизатам также и высокие прочностные свойства); 3) продукты нефтяного происхождения (гл. обр. высокоароматизированные), применение к-рых позволяет получать вулканизаты с высоким относительным удлинением и сопротивлением раздиру; 4) различные жидкие каучуки (напр., Б.-н. к. типа хайкар 1312), олигоэфиры и др., улучшающие сопротивление резин тепловому старению. Пластификаторы с преимущественным содержанием алифатич углеводородов (напр., вазелиновое масло) находят ограниченное применение, т. к. вследствие плохой совместимости с Б.-н. к. мигрируют на поверхность резин. Количество пластификаторов не превышает, как правило, 30 мас. ч. С увеличением содержания связанного акрилонитрила совместимость Б.-н. к. с пластификаторами уменьшается.

Антиоксиданты и антиозонанты. Антиоксиданты, к-рые вводят при получении Б.-н. к., удовлетворительно защищают вулканизаты при длительном тепловом старении (~100° С) в среде горячего воздуха или пара. При необходимости повышения теплостойкости вулканизатов в резиновые смеси вводят дополнительно 2-меркаптобензимидазол, альдоль-α-нафтиламин (1,5—3,0 мас. ч.) или продукт конденсации дифениламина с ацетоном (октамин). Для повышения стойкости саженаполненных резин к озонному растрескиванию используют N-изопропил-N′-фенил-*n*-фенилендиамин (продукт 4010 NA, сантофлекс IP), его смеси с параоксинеозоном или диэтилдитиокарба-

матом Ni, N,N′-диоктил-*n*-фенилендиамин (продукт UOP-88) и др. (0,75—3,0 мас.ч.). Атмосферостойкость вулканизатов, эксплуатируемых в статич. условиях, повышается при совместном применении антиозонанта и 0,75—3,0 мас. ч. парафина или защитного воска (напр., озокерита). При эксплуатации изделий из Б.-н.к. в среде масел дополнительное введение антиоксидантов и антиозонантов неэффективно вследствие их вымывания из резины. Единственный надежный способ защиты резин от озонного старения в этом случае — применение Б.-н. к., модифицированных поливинилхлоридом.

Вулканизующие системы. В качестве вулканизующих агентов для Б.-н. к. используют серу (0,75—2,2 мас. ч.), перекись кумила (4—5 мас. ч.), тетраметилтиурамдисульфид (3—4 мас. ч.), его комбинации с дитиодиморфолином (сульфазан R) или с небольшими добавками серы, дипентаметилентиурамдисульфид (4 мас. ч.). Сера плохо распределяется в Б.-н.к., склонна к «выцветанию» из резиновой смеси; серные вулканизаты Б.-н. к. характеризуются низкой теплостойкостью. С применением перекисей или тиурамдисульфидов получают теплостойкие вулканизаты с низкой остаточной деформацией сжатия.

В качестве ускорителей вулканизации используют альтакс, каптакс и его сульфенамидные производные (напр., сантокюр), дифенилгуанидин и их разнообразные сочетания. Системы, содержащие серу (1,5 мас. ч.) и альтакс (1,5—2 мас. ч.) или серу и сантокюр, обеспечивают высокую скорость вулканизации; смеси, содержащие эти вулканизующие системы, не склонны к подвулканизации, а вулканизаты характеризуются высоким модулем и повышенной остаточной деформацией сжатия. Для уменьшения этого показателя используют добавки вторичных ускорителей (напр., 0,05—0,5 мас. ч. дифенилгуанидина).

Активаторами вулканизации служат ZnO (3—5 мас. ч.) и стеариновая кислота (0,5—1 мас. ч.). Наиболее эффективный замедлитель подвулканизации — фталевый ангидрид, к-рый применяют в количестве 0,5—1 мас. ч.

Переработка каучуков. Б.-н. к. перерабатывают на обычном оборудовании резиновых заводов с применением тех же методов, что и при переработке натурального и бутадиен-стирольных каучуков. Низкотемпературные Б.-н. к. превосходят по технологич. свойствам Б.-н. к., получаемые при ~30° С.

Пластикация. Жесткие Б.-н. к. пластицируют на холодных вальцах при минимальном зазоре или в холодном резиносмесителе. При необходимости пластикации на оборудовании, нагретом выше 100° С, рекомендуется применение 2 мас. ч. веществ, ускоряющих деструкцию сополимера, напр. пентахлортиофенола (ренацит V), или нек-рых ускорителей вулканизации (каптакс, альтакс). Термоокислительная пластикация Б.-н. к. неэффективна, т. к. при этом протекают гл. обр. процессы структурирования каучука. Мягкие Б.-н. к., как правило, не требуют предварительной пластикации.

Изготовление смесей возможно на вальцах или в резиносмесителе при интенсивном охлаждении оборудования, особенно в случае применения жестких Б.-н. к. Последние предварительно пластицируют на вальцах непосредственно перед введением ингредиентов Порядок введения ингредиентов отличается от принятого при изготовлении смесей на основе натурального и бутадиен-стирольных каучуков. Серу вводят в начале смешения (после образования «шкурки» каучука), т. к. в противном случае она распределяется в смеси неравномерно. Наполнители вводят в несколько приемов, причем каждую следующую порцию подают после полного распределения в каучуке предыдущей. Пластификаторы добавляют после наполнителей или вместе с их последней порцией, ускорители вулканизации — в конце цикла смешения.

При изготовлении смесей в резиносмесителе соблюдают в основном тот же порядок введения ингредиентов, что и на вальцах. Для смесей с высоким содержанием наполнителей рекомендуется применение мягких Б.-н.к. При использовании наполнителей различной активности первыми загружают более активные. Серу рекомендуется вводить в виде маточной смеси. Средняя продолжительность смешения в резиносмесителе ~15 *мин*; темп-ра выгружаемой смеси 130—150° С. Листование производят на холодных вальцах в течение 6—8 *мин*. При двухстадийном режиме изготовления высоконаполненных смесей в резиносмесителе в первой стадии вводят часть наполнителей; в полученную маточную смесь после ее листования и охлаждения вводят серу и остальные ингредиенты.

Шприцевание. Для получения шприцованных полуфабрикатов с гладкой поверхностью применяют наполненные смеси на основе мягких или предварительно пластицированных Б.-н. к. Перед шприцеванием смеси разогревают на вальцах. Шприцевание облегчается при введении в смеси 2—3 мас. ч. жирных к-т (стеариновой и др.), восков, а также пластификаторов каменноугольного происхождения. Наилучшую шприцуемость смесей обеспечивает применение саж типа FEF, HAF и GPF, а также нек-рых минеральных наполнителей (напр., силиката кальция); с увеличением количества наполнителей шприцуемость смесей улучшается. Примерные температурные режимы шприцевания: корпус 35—65° С; головка ~95° С; мундштук ~120° С.

Каландрование. При промазке тканей применяют смеси на основе мягких Б.-н. к., обладающих повышенной клейкостью (напр., полученных с применением в качестве эмульгатора мыл к-т канифоли) и содержащих мягкие сажи (напр., термическую) в количестве 50—150 мас. ч. Композиция пластификаторов (~50 мас. ч.) должна обязательно содержать вещества, повышающие клейкость. Во избежание прилипания смесей поддерживают след. темп-ры валков каландра: верхнего ~80° С, среднего ~70°С, нижнего ~95° С.

Для получения каландрованного листа используют жесткие, а также предварительно структурированные Б.-н. к. Перед каландрованием смеси разогревают на вальцах в течение 4—6 *мин*. Темп-ру валков каландра поддерживают в интервале 40—70° С (темп-ра верхнего валка — наибольшая).

Формование изделий осуществляют обычными способами: вулканизацией в формах или литьем под давлением. Для этой цели используют смеси, аналогичные по составу смесям, предназначенным для шприцевания.

Вулканизация. Смеси на основе Б.-н. к., содержащие обычные вулканизующие системы, вулканизуют при 143—180° С. Оптимальное время вулканизации при 143° С— 50—60 *мин*, при 180° С— 2—3 *мин*. Повышение темп-ры вулканизации приводит к увеличению прочности при растяжении, сопротивления раздиру, а также обеспечивает стабильность значений твердости, эластичности, темп-ры хрупкости и износостойкости вулканизатов.

Б.-н. к. можно вулканизовать с помощью ионизирующих излучений. Скорость образования *вулканизационной сетки* при этом способе вулканизации у Б.-н.к. выше, чем у натрий-бутадиенового, бутадиен-стирольного, изопренового и натурального каучуков. Ингибиторы радиационной вулканизации — сера и тиурам. Б.-н. к. способны к термовулканизации (1—2 *ч* при 200° С) в отсутствие кислорода. —

Свойства вулканизатов. Основные свойства вулканизатов Б.-н. к. зависят от содержания в них связанного акрилонитрила; нек-рые свойства — также и от

темп-ры полимеризации. С увеличением содержания в Б.-н.к. связанного акрилонитрила повышаются прочность при растяжении, твердость, износостойкость, стойкость к действию масел и растворителей, теплостойкость, ухудшаются морозостойкость и эластичность вулканизатов (табл. 5), уменьшаются их газопроницаемость (табл. 6) и остаточная деформация сжатия. Вулканизаты низкотемпературных Б.-н. к. превосходят вулканизаты высокотемпературных каучуков по прочностным свойствам и стойкости к набуханию в жидкостях, но уступают им по морозостойкости и остаточной деформации сжатия.

Таблица 5. Свойства вулканизатов смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков

(вулканизация 50—60 *мин* при 143° С)

Показатели	Содержание связанного акрилонитрила в каучуке		
	17—20*	27—30**	36—40**
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	25—28 (250—280)	28—33 (280—330)	30—33 (300—330)
Модуль при растяжении 300 %, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	12,4—14,2 (124—142)	11—12 (110—120)	12,4—15 (124—150)
Относительное удлинение, %	500—570	625—675	550—650
Остаточное удлинение, %	10—20	15—28	15—30
Сопротивление раздиру, *кн/м*, или *кгс/см*	46—65	70—89	72—85
Твердость по ТМ-2	22—74	74—78	72—76
Эластичность по отскоку, %	40—45	30—35	15—20
Коэфф. теплового старения (72 *ч*, 100° С) по прочности	0,8	0,9	1,0
по относительному удлинению	0,5	0,5	0,7
Истираемость, *см³/(квт ч)*	300—330	200—250	150—200
Темп-ра хрупкости, °С	от —50 до—60	от —40 до —50	от —26 до —28
Коэфф морозостойкости (растяжение 100 %)			
—15° С	—	—	0,08—0,15
—25° С	0,50	0 20	—
—35° С	0,15	—	—
Набухание в смеси бензин : бензол (3 1) через 24 *ч*, % по массе	60—70	30—38	14—20

* Состав смеси (мас ч): каучук — 100, стеарин технический — 1,5, ZnO — 5, каптакс — 1,5; сажа ДГ-100 — 50, сера — 2.
** Состав смеси (мас. ч): каучук — 100; стеарин технический — 1,5, ZnO—5; каптакс — 0,8; сажа ДГ-100 — 45; сера — 1,5.

Радиационные вулканизаты Б.-н. к. имеют прочность при растяжении 23—30 *Мн/м²* (230—300 *кгс/см²*), относительное удлинение ~450% и характеризуются меньшей остаточной деформацией сжатия, чем вулканизаты, полученные с обычными вулканизующими системами. Термовулканизаты Б.-н. к. уступают серным по прочности при растяжении, но превосходят их по износостойкости, выносливости при многократном изгибе, эластичности и теплостойкости.

Вулканизаты Б.-н. к. обладают высокой стойкостью к действию бензина, керосина, мазута, смазочных масел, касторового масла, глицерина, этиленгликоля, формальдегида, NH_4Cl, $CaCl_2$, разб. H_2SO_4, HCl, NaCl и др.; не стойки к действию анилина, ацетона, бензола, брома, амилацетата, HNO_3, CS_2, фенола, фурфурола, толуола и др.; имеют среднюю стойкость к действию крезолов, нитробензола, хлора, хлорированных растворителей, сероводорода, серы, сернистого газа, перекиси водорода, уксусной, фосфорной и щавелевой кислот, гидроокиси натрия.

По диэлектрич. свойствам вулканизаты Б.-н. к. значительно уступают вулканизатам натурального и бутадиен-стирольных каучуков. Уд. объемное электрич. сопротивление вулканизатов Б.-н. к. 100 *Мом·м* (10^{10} *ом·см*), электрич. прочность 4—12 *Мв/м*, или *кв/мм*, диэлектрич. проницаемость (10^3—10^6 *гц*) 10—11. По теплофизич свойствам вулканизаты Б.-н. к. (см. табл. 6) незначительно отличаются от вулканизатов натурального и бутадиен-стирольных каучуков. По прочности крепления к латунированному металлу резины из Б.-н. к. практически равноценны резинам из натурального каучука. Прочность крепления вулканизатов Б.-н. к. к алюминию и его сплавам, стали, чугуну, латуни, бронзе, цинку, магнию выше прочности самого вулканизата.

Применение каучуков. Благодаря высокой стойкости к действию различных масел и других агрессивных агентов Б.-н. к. нашли широкое применение в автомобильной, авиационной, нефтяной, полиграфич. и др. отраслях пром-сти, где их используют для изготовления различных уплотнителей, втулок, прокладок, мягкой тары для горючего и масел, шлангов, транспортерных лент, печатных валов и офсетных пластин. Б.-н. к. применяют также для изготовления подошвы маслостойкой рабочей обуви. Б.-н. к. с нетоксичным стабилизатором используют для изготовления маслостойких резиновых деталей доильных аппаратов. На основе Б.-н. к. изготовляют электропроводящие резины. Б.-н. к., модифицированные феноло-формальдегидными смолами, применяют для приготовления маслостойких клеев, предназначенных для крепления резины к металлу. Б.-н. к., модифицированные поливинилхлоридом, используют для изготовления оболочек кабелей и др. озоностойких изделий. Б.-н. к. применяют также в качестве пластификаторов термопластичных и термореактивных полимеров, на основе к-рых изготовляют ударопрочные материалы.

Потребление Б.-н. к. в различных отраслях промышленности США в 1960 составляло 32,6 тыс. *т*, в 1970—76 тыс. *т*. Наряду с увеличением объемов производства и потребления Б.-н. к. расширяется ассортимент их типов и марок и разрабатываются различные модификации этих сополимеров.

Таблица 6. Некоторые физические свойства вулканизатов бутадиен-нитрильных каучуков

Показатели	Содержание связанного акрилонитрила в каучуке, %		
	28	33	38
Коэфф. газопроницаемости при 80° С, *м²/(сек н/м²)*[*см²/(сек кгс/см²)*]			
воздух	$207\ 10^{-18}$ [$203\ 10^{-9}$]	$69 \cdot 10^{-18}$ [$68\ 10^{-9}$]	$54 \cdot 10^{-18}$ [$54\ 10^{-9}$]
N_2	$69\ 10^{-18}$ [$68 \cdot 10^{-9}$]	$54\ 10^{-18}$ [$54\ 10^{-9}$]	$24\ 10^{-18}$ [$24\ 10^{-9}$]
CO_2	$957 \cdot 10^{-18}$ [$940\ 10^{-9}$]	$622 \cdot 10^{-18}$ [$610\ 10^{-9}$]	$474 \cdot 10^{-18}$ [$465 \cdot 10^{-9}$]
Коэфф теплопроводности, *вт/(м К)* [*ккал/(м ч ° С)*]	0,250 [0,215]	0,250 [0,215]	0,256 [0,220]
Темп-рный коэфф. линейного расширения, °С⁻¹	$175\ 10^{-6}$	$175\ 10^{-6}$	$150 \cdot 10^{-6}$

Лит. Пенн В С., Технология переработки синтетических каучуков, [пер. с англ.], М , 1964, Hofmann W., Rubb Chem. Technol., 37, № 2, pt 2, 1 (1964), Синтетический каучук, под ред. Г Уитби, пер. с англ., Л., 1957, Справочник химика, т 6, 2 изд., Л , 1967, Кузьминский А. С., Лежнев Н Н , Зуев Ю. С., Окисление каучуков и резин, М., 1957, Литвин О.Б., Основы технологии синтеза каучуков, 2 изд., М., 1964, Кирпичников П А., Аверко-Антонович Л А , Аверко-Антонович Ю О., Химия и технология синтетического каучука, Л , 1970, Справочник резинщика. Материалы резинового производства, М , 1971, с 123.

И. И. Радченко, С. Л. Фишер, М. А. Рабинерзон, И. Г. Гринцевич

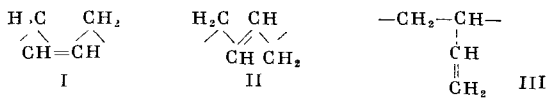
БУТАДИЕНОВЫЕ КАУЧУКИ, дивиниловые каучуки (butadiene rubbers, Butadienkautschuke, caoutchoucs butadièniques).

Содержание

Введение 321
Стереорегулярные бутадиеновые каучуки
Структура и физические свойства 321
Химические свойства 324
Получение 325
Товарная форма 327
Типы и марки 327
Составы резиновых смесей 328
Свойства резиновых смесей 329
Переработка 330
Вулканизация 331
Свойства вулканизатов 331
Применение 335
Бутадиеновые каучуки, получаемые в присутствии щелочных металлов 336
Бутадиеновые каучуки, получаемые эмульсионной полимеризацией 337
Бутадиеновые каучуки, получаемые на алфиновых катализаторах 338

Введение

Бутадиеновые каучуки — продукты полимеризации бутадиена. В зависимости от природы катализатора, способа и условий полимеризации получают Б. к., содержащие различные количества звеньев бутадиена конфигурации 1,4-*цис* (ф-ла I), 1,4-*транс* (ф-ла II) и 1,2 (ф-ла III). Б. к. подразделяют на стереорегулярные и нестереорегулярные.



I II III

К стереорегулярным обычно относят Б. к., синтезируемые на координационно-ионных или литийорганич. катализаторах, к нестереорегулярным — синтезируемые в присутствии щелочных металлов или под действием радикальных инициаторов. Производят также жидкие Б. к. (см. *Жидкие каучуки*). Известны Б. к., получаемые на *алфиновых катализаторах*. Наибольшее значение имеют стереорегулярные Б. к. (о полимерах бутадиена, не обладающих каучукоподобными свойствами, см. *Бутадиена полимеры*).

Натрий-бутадиеновый каучук (СКБ) был первым в мире синтетич. каучуком, производившимся в крупном промышленном масштабе. Его производство по способу С. В. Лебедева было организовано в Советском Союзе в 1932. В последующие годы был осуществлен промышленный выпуск Б. к., получаемых с применением калия (СКВ) и лития (СКБМ).

Стереорегулярные бутадиеновые каучуки

Структура и физические свойства. В зависимости от типа катализатора полимеризации получают Б. к. различной микроструктуры (табл. 1). С помощью комплексных катализаторов Циглера — Натта кобальтового (а также никелевого) типа (напр., $CoCl_2$—AlR_2Cl, где R — алкил) получают Б. к., содержащие 93—98% звеньев структуры 1,4-*цис*; с помощью комплексных катализаторов титанового типа (напр., TiI_4—AlR_3, где R — изобутил) — Б. к., содержащие 87—95% звеньев 1,4-*цис*. С применением литийорганич. катализаторов (напр., бутиллития) получают Б. к., содержащие 32—52% звеньев 1,4-*цис*.

Мол. масса (табл. 1,2) и молекулярно-массовое распределение стереорегулярных Б. к. зависят от типа катализатора и способа проведения полимеризации. Наиболее узким молекулярно-массовым распределением характеризуются Б. к., получаемые с применением литийорганич. катализаторов, наиболее широким — с применением никелевых и кобальтовых катализаторов Наименьшей разветвленностью характеризуются макромолекулы литиевых, наибольшей — кобальтовых Б. к.

Макромолекулы Б. к. имеют высокую гибкость, близкую к гибкости макромолекул натурального каучука. Отношение статистич. длины цепи в θ-условиях к длине цепи для модели свободного вращения $(\bar{h}_\theta^2/\bar{h}_0^2)^{1/2}$ для *цис*-полибутадиена, содержащего 98% звеньев 1,4-*цис*, составляет 1,76, для натурального каучука — 1,71. Значения молярной когезии у стереорегулярных Б. к. ниже, чем у натурального и др. каучуков; они возрастают с увеличением содержания в Б. к. звеньев 1,2 (табл. 3). Низкая молярная когезия и относительно высокая гибкость макромолекул обусловливают высокую подвижность молекулярных цепей стереорегулярных Б. к. в широком интервале темп-р и пониженные по сравнению с натуральным каучуком темп-ры их стеклования. Последние повышаются с увеличением содержания в макромолекулах Б. к. звеньев 1,2 (табл. 4). Стереорегулярные Б. к. аморфны; при охлаждении каучуки, содержащие более 80% звеньев 1,4-*цис*, кристаллизуются (табл. 4). Практически полностью стереорегулярный полибутадиен (99—100% звеньев 1,4-*цис*) образует кристаллы с моноклинной элементарной ячейкой [плотн. 1,01 *г/см*³, темп-ра плавления 4° С, теплота плавления 2,51 *кдж/моль* (600 *кал/моль*), конформация цепи — зигзаг]. Уменьшение содержания *цис*-звеньев, мол. массы каучука, а также вулканизация приводят к снижению скорости и степени кристал-

Таблица 1. Структура и свойства стереорегулярных бутадиеновых каучуков, получаемых на различных катализаторах

Показатели	Никелевый катализатор	Кобальтовый катализатор	Титановый катализатор	Литийорганич катализатор
Содержание звеньев, %				
1,4-*цис* . .	94—98	93—98	87—95	32—52
1,4-*транс* . .	1—5	1—5	1—7	42—58
1,2 . .	1—2	1—4	1—7	8—15
Непредельность, %	95—98	95—98	95—98	98—100
Содержание геля, %	0—1	0—1	0—1	0
Характеристич вязкость* [η], *дл/г* .	2,4—3,5	1,6—2,7	1,8—3,0	1,8—3,0
Среднечисленная мол масса $\bar{M}_n$ 10^{-3} .	80—135	70—230	70—280	80—270
Показатель полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n$	2,4—7,3	1,6—8,7	1,3—4,2	1,1—2,7
Степень разветвленности g'** .	0,85	0,48	0,58	0,90
Плотность, *г/см*³	0,90—0,92	0,90—0,92	0,90—0,92	0,90—0,92

* В толуоле при 30° С ** $g' \approx g^{1/2} = (\bar{S}^2_{разв}/\bar{S}^2_{лин})^{1/2} = [\eta]_{разв}/[\eta]_{лин}$, где $\bar{S}^2_{разв}$ и $\bar{S}^2_{лин}$ — средние квадратичные радиусы инерции разветвленной и линейной макромолекул одинаковой мол. массы; $[\eta]_{разв}$ и $[\eta]_{лин}$ — характеристич вязкость в θ-растворителе для монодисперсных полимеров с разветвленными и линейными макромолекулами одинаковой мол массы (для линейных макромолекул $g' \approx 1$, с увеличением разветвленности g' уменьшается).

Таблица 2. Значения констант K и α для стереорегулярных бутадиеновых каучуков в уравнении Марка — Хувинка $[\eta]=KM^{\alpha}$

Тип катализатора полимеризации	Содержание звеньев 1,4-*цис*, %	Растворитель	Температура, °С	Интервал мол масс, $M\ 10^{-3}$	$K\ 10^4$, *дл/г*	α	Способ определения мол. массы *
$Al(C_2H_5)_2Cl$ — —$Co(Ac\ Ac)_2$ . .	98	Бензол	30	53—489	3,37	0,715	о
То же .	98	Толуол	30	53—489	3,05	0,725	о
» .	98	Изобутилацетат	20,5	53—489	18,5	0,50	о
Al (*изо*-$C_4H_9)_3$—TiI_4	93	Толуол	30	79—874	3,39	0,688	о
То же	92	Бензол	32	143—1640	1,00	0,77	с
C_4H_9Li . .	35	Толуол	25	2,3—524	1,56	0,78	с
То же .	35	Бензол	28	160—580	1,45	0,76	о

* о — осмометрия; с — светорассеяние.

Таблица 3. Характеристики межмолекулярного взаимодействия бутадиеновых и натурального каучуков

Тип каучука	Содержание звеньев, %				Молярная когезия *, *кдж/моль* (*кал/моль*)	Темп-ра стеклования, °С
	1,4-*цис*	1,4-*транс*	1,4 общее	1,2		
Цис-бутадиеновый . . .	100	0	100	0	4,19 (1000)	—110
Цис-4 ** . .	95	2	97	3	4,31 (1030)	—106
Диен ** . . .	35	54	89	11	4,61 (1100)	—95
Эмульсионный	—	—	79	21	4,98 (1190)	—85
1,2-Полибутадиен . .	—	—	29	71	6,62 (1580)	—46
1,2-Полибутадиен	0	0	0	100	7,39 (1790)	—25
Натуральный . .	—	—	—	—	5,36 (1280)	—68,5

* Расчет произведен на отрезок основной цепи, содержащий 4 атома С, при координационном числе 4 ** Фирменные названия стереорегулярных Б. к.

Таблица 4. Темп-ра стеклования и характеристики кристаллизуемости стереорегулярных бутадиеновых и натурального каучуков

Показатели	Б. к. с содержанием звеньев 1,4-*цис*		Натуральный каучук
	93—98%	87—95%	
Темп-ра стеклования *, °С	от —95 до —110	от —95 до —110	от —68 до —72
Темп-ра максимальной скорости кристаллизации, °С	от —55 до —60	от —55 до —60	—25
Темп-ра плавления кристаллической фазы, °С	от 2 до —15	от —3 до —30	20—40
Полупериод кристаллизации при —30° С, *мин*	2—40	10—520	275
Максимальная скорость кристаллизации при —30° С (изменение уд объема), %/ч	3,0—37,8	0,1—6,4	0,57
Максимальная степень кристалличности, %	60	40	30—35

* Темп-ра стеклования не кристаллизующихся при охлаждении Б. к. с 32—52% звеньев 1,4-*цис* от —90 до —105° С.

лизации Б. к. Высокая подвижность молекулярных цепей обусловливает относительно высокую газопроницаемость стереорегулярных Б. к. (табл. 5) — бо́льшую, чем у натурального, бутадиен-стирольных и др. каучуков.

Большинство стереорегулярных Б. к. (за исключением кобальтовых) характеризуется повышенной хладотекучестью, к-рую уменьшают регулированием фракционного состава и разветвленности каучуков, введением небольшого количества поперечных сшивок за счет реакции с дивинилбензолом и др. путями. Стереорегулярные Б. к. значительно меньше поглощают воду, чем натуральный и бутадиен-стирольные каучуки. Они хорошо растворимы в хлорированных и ароматич. углеводородах, циклогексане, бензине, хуже — в алифатич. углеводородах, особенно разветвленных. Изобутилацетат при 20,5° С является θ-растворителем для Б. к. с высоким содержанием *цис*-звеньев. По теплофизическим свойствам Б. к. близки к бутадиен-стирольным каучукам. В интервале темп-р 20—160° С коэффициент теплопроводности Б. к. практически не зависит от температуры и составляет 0,176—0,189 *вт*/(*м*·К) [(4,2—4,5)·10^{-4}*кал*/(*см*·*сек*·°С)]. В указанном интервале темп-р уд. объемная теплоемкость линейно возрастает от 1,8 до 2,1 *Мдж*/($м^3$·К) [от 0,42 до 0,50 *кал*/($см^3$·°С)], коэфф. температуропроводности уменьшается от 109·10^{-9} до 89·10^{-9} $м^2$/*сек* (от 1,09 10^{-3} до 0,89·10^{-3} $см^2$/*сек*). Температурный коэфф. объемного расширения Б. к., содержащих ок. 95% звеньев 1,4-*цис*, составляет 6,63·$10^{-4}$$К^{-1}$, температурный коэфф. линейного расширения (1,99—2,06)·10^{-4} $К^{-1}$. Уд. объемное электрич. сопротивление стереорегулярных Б. к.~10 *Том·м* (~10^{15} *ом см*), диэлектрич. проницаемость (1 *кгц*) — 2.4—2,6, тангенс угла диэлектрич. потерь — 0,0007.

Таблица 5. Коэффициенты диффузии, растворимости и проницаемости газов при 24° С для стереорегулярных бутадиеновых каучуков, содержащих ок. 95% звеньев 1,4-*цис*

Показатели	He	Ne	Ar	N_2
Коэфф. диффузии $D\ 10^9$, $м^2$/*сек*	1,57	0,655	0,406	0,296
($D\ 10^6$, $см^2$/*сек*)	(15,7)	(6,55)	(4,06)	(2,96)
Коэфф. растворимости $S\ 10^6$, $м^2$/*н*	0,156	0,220	0,751	0,487
($S\ 10^3$, 1/*см рт ст*)	(0,208)	(0,293)	(1,01)	(0,65)
Коэфф. газопроницаемости $P\ 10^{12}$, $м^2$/(*сек н*/$м^2$)	245	144	207	144
[$P\ 10^9$,$см^2$/(*сек см рт ст*)]	[3,26]	[1,92]	[4,10]	[1,92]

Химические свойства. Б.к. взаимодействуют с хлором, бромом и галогенсодержащими соединениями (N-хлор- и N-бромсукцинимидами) и др., хотя и с меньшей скоростью, чем изопреновые каучуки.

Стереорегулярные Б. к. легко подвергаются гидрированию в растворах в присутствии растворимых катализаторов циглеровского типа (см. *Гидрирование каучуков*).

При облучении γ-лучами, ультрафиолетовым светом, электронами, под действием химич. агентов и др. факторов стереорегулярные Б. к. претерпевают *цис-транс*-изомеризацию. В случае изомеризации Б. к. с 89—96% звеньев 1,4-*цис* радикалами RS' при нагревании превращение ~20% *цис*-звеньев в звенья 1,4-*транс* приводит к аморфизации и существенному повышению морозостойкости каучуков (см. также *Изомеризация каучуков*).

В присутствии инициаторов (азо-*бис*-изобутиронитрила, персульфатов, гидроперекисей), а также под воздействием γ-излучения макромолекулы Б. к. присоединяют меркаптаны. Относительные скорости присоединения алкилмеркаптанов убывают в след. ряду: первичный > вторичный > третичный. Скорость реакции уменьшается с увеличением мол. массы меркаптанов.

В присутствии азо-*бис*-изобутиронитрила стереорегулярные Б. к. присоединяют тиогликолевую к-ту. Резины из карбоксилированных таким образом каучуков, полученные с применением окислов металлов, характеризуются повышенной усталостной выносливостью, но пониженной износостойкостью. Под действием серной к-ты при нагревании стереорегулярные Б. к. циклизуются (см. также *Циклизация каучуков*).

структуры полимера, замедлению и даже подавлению полимеризации; поэтому к чистоте материалов, используемых для получения стереорегулярных Б. к., предъявляют высокие требования. Бутадиен применяют с концентрацией основного вещества 99,0—99,6%. Содержание в нем примесей различных соединений не должно превышать (% по массе): ацетиленовые (в пересчете на винилацетилен) — 0,005. карбонилсодержа-

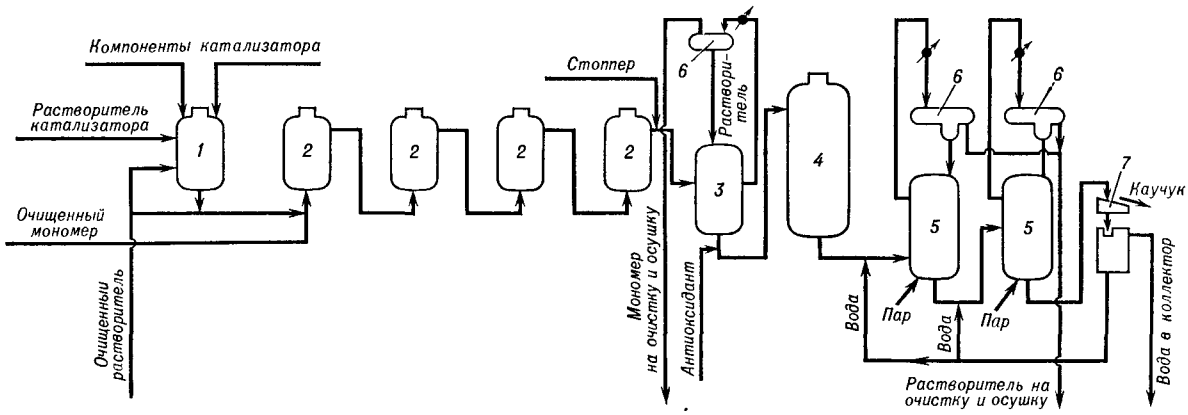


Рис. 1 Принципиальная технологич. схема получения стереорегулярных бутадиеновых каучуков *1* — емкость для приготовления катализатора, *2* — полимеризаторы, *3* —вакуум-испаритель, *4* — сборник полимеризата, *5* — колонны водной дегазации, *6* — конденсаторы, *7* — червячно-отжимной пресс.

При нагревании в вакууме или в инертной среде выше 300° С Б. к. подвергаются пиролизу. Разложение, связанное с заметной потерей массы, происходит при темп-рах около 360° С. В присутствии активной сажи температурный порог распада повышается ~на 60° С. Стереорегулярные Б. к. взаимодействуют с малеиновым ангидридом, хлоралем, карбонилсодержащими и др. соединениями. При взаимодействии с хлоранилом Б. к. дегидрируются.

Стереорегулярные Б. к. окисляются с меньшей скоростью, чем натуральный и синтетич. изопреновый каучуки, но с большей, чем бутадиен-стирольные. При окислении в большинстве случаев процессы структурирования преобладают над процессами деструкции; окисление ускоряется под действием света. По стойкости к действию озона Б. к. близки к бутадиен-стирольным каучукам. Ионизирующие излучения вызывают структурирование Б. к.; число образующихся поперечных связей прямо пропорционально интегральной дозе облучения. Процесс сопровождается изомеризацией, деструкцией и выделением летучих продуктов. Скорость структурирования в вакууме выше, чем на воздухе. В последнем случае одновременно происходит окисление Б. к.

Стабилизация. В стереорегулярные Б. к. вводят при их получении окрашивающие (N-фенил-β-нафтиламин, N,N′-дифенил-*п*-фенилендиамин и др.) или неокрашивающие [2,2-метилен-*бис*-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол) — продукт 2246, 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол — ионол и др.] антиоксиданты в количестве 0,3—1,5 мас. ч. (здесь и далее количество ингредиентов указано в расчете на 100 мас. ч. каучука). Ароматич. амины ингибируют как окисление, так и радиационное структурирование Б. к.

Получение. Бутадиен полимеризуют в растворителях— бензоле, толуоле и др. углеводородах. В зависимости от растворимости катализатора в шихте процесс носит гетерогенный или гомогенный характер. О механизме стереоспецифич. полимеризации бутадиена см. *Диенов полимеризация*.

Ничтожные количества примесей электронодонорных и др. соединений приводят к резкому нарушению

щие (в пересчете на ацетон) — 0,01, димер бутадиена — 0,2, циклопентадиен — 0,001, аммиак — 0,001, легколетучие — 0,1, тяжелый остаток —0,1, влага — 0,001.

В растворителе должны отсутствовать кислород и его активные соединения, а также соединения серы и азота

Принципиальная технологич. схема получения стереорегулярных Б. к. показ. на рис. 1.

В аппаратах с мешалками *1* непрерывно или периодически готовят катализатор растворением или диспергированием его компонентов в растворителе, выбранном для полимеризации, или в др. подходящем растворителе. Катализатор и смесь очищенных и высушенных бутадиена и растворителя подают на полимеризацию непрерывно. Полимеризаторы *2* снабжены перемешивающими устройствами и рубашками для охлаждения реакционной среды. При умеренной вязкости среды могут быть использованы мешалки турбинного типа, при достижении высокой вязкости — шнековые или лопастные со скребками. Полимеризацию проводят при темп-рах 4—60° С и давлении до 1,0 *Мн/м*^{2} (10 *кгс/см*^{2}) в течение 0,5—6 *ч*. Реакционная масса, выходящая из последнего полимеризатора, может содержать 7—25% полимера. Для разрушения катализатора и обрыва реакции в полимеризат вводят стоппер. В вакуум-испарителе *3* благодаря снижению давления и под действием тепла из полимеризата выделяются непрореагировавший бутадиен и часть растворителя. После введения антиоксиданта полимеризат направляют в колонны для водной дегазации *5*, где с помощью пара отделяют каучук от растворителя и одновременно удаляют бóльшую часть остатков катализатора, растворимых в воде. Каучук, освобожденный от основной массы влаги в червячно-отжимном прессе *7*, направляют на промывку, сушку, брикетирование и упаковку. Растворитель после очистки и осушки (на рисунке не показано) возвращают в систему полимеризации. Для выделения каучука иногда применяют также безводную дегазацию с помощью ацетона, спирта или др. соединений. В этом случае антиоксидант вводят при обработке каучука в червячно-отжимном прессе, на вальцах или др. оборудовании.

При получении масло- и сажемаслонаполненных Б. к. (см. *Наполненные каучуки*) углеводородный р-р стереорегулярного каучука повышенной мол. массы (вязкость по Муни 60—110, [η] — от 2,5 до 4,5 *дл/г*) непосредственно после полимеризации смешивают с маслом, водной или углеводородной дисперсией сажи.

Товарная форма. Стереорегулярные Б. к. выпускают в виде брикетов (~30 *кг*), завернутых в пленку из полиэтилена высокого давления и упакованных в 4-слойные бумажные мешки или уложенных в контейнеры. Цвет Б. к. различных типов, содержащих разные антиоксиданты, может быть белым, янтарно-желтым, коричневым или черным. Б. к., полученные на титановых катализаторах, имеют, как правило, резкий неприятный запах, обусловленный присутствием олигомеров. Стереорегулярные Б. к. содержат 0,1—1,0% золы и летучих продуктов.

Типы и марки. С применением комплексного катализатора в СССР изготовляют каучук СКД (ГОСТ 14924—69 и 5.939—71), содержащий 87—93% звеньев 1,4-*цис*, 3—7% звеньев 1,4-*транс* и 2—6% звеньев 1,2. Для стабилизации СКД вводят 0,8—1,2 мас. ч. N-фенил-β-нафтиламина. Каучук выпускают трех марок: I — вязкость по Муни 30—50, вальцуемость ≥0,51 *мм*; II — 40—50 и ≤0,50 *мм*, III — 51—60 (вальцуемость не определяют). Вальцуемость СКД оценивают величиной т. наз. «критического зазора» вальцов ($d_{кр}$), при к-ром обрабатываемая определенным образом стандартная резиновая смесь самопроизвольно сходит с валков. Испытания проводят на вальцах с диаметром и длиной валков соответственно 160 и 320 *мм*, фрикцией 1 : (1,24—1,27), при частоте вращения переднего валка 23—24 *об/мин* и температуре валков 80±5°С.

Таблица 6. Нек-рые типы и марки зарубежных стереорегулярных бутадиеновых каучуков, получаемых на комплексных кобальтовых катализаторах (94—98% звеньев 1,4-*цис*)

Марка каучука	Вязкость по Муни (4 *мин* при 100° С)	Антиоксидант *	Масло (наполнитель)	
			тип	количество, мас. ч.
Америпол СВ (США)				
220	35—48	н	—	—
441	35	о	высокоароматич	37,5
442	30	н	нафтеновое	50
460 **	—	о	высокоароматич.	37,5
462 **	—	о	то же	58
Карифлекс BR (Франция) и Полисар Тактин (Канада)				
1202 ***	37	н	—	—
1220	45	н	—	—
1251	30	н	нафтеновое	50
1252	35	о	высокоароматич	37,5
Нипол BR (Япония)				
1202***	37	н	—	—
1220	38—48	н	—	—
1441	35	о	высокоароматич	37,5
1442	30	н	нафтеновое	50
1442j	35	н	то же	37,5
Каучук BR ** (Япония)**				
01	45	н	—	—
21	25	н	нафтеновое	37,5
31	35	н	высокоароматич	37,5
Буна СВ (ФРГ)				
10	48	н	—	—

* «о» — окрашивающий, «н» — неокрашивающий ** Сажемаслонаполненные Б к, содержащие 75 мас ч сажи HAF HS (марка 460) и 90 мас ч. сажи ISAF-HS (марка 462). *** Каучук применяют в производстве ударопрочного полистирола **** Изготовляют с применением никелевого катализатора

Характеристика типов и марок стереорегулярных Б. к., вырабатываемых зарубежными фирмами, приведена в табл. 6—8.

Таблица 7. Нек-рые типы и марки зарубежных стереорегулярных бутадиеновых каучуков, получаемых на комплексных титановых катализаторах (89—95% звеньев 1,4-*цис*)

Тип (страна)	Марка	Вязкость по Муни (4 *мин* при 100° С)	Антиоксидант*
Цис-4 (США)	—	40—50	н
Цисден (США)	100	40—50	н
Буден (США)	501	45	н
Эуропрен-цис (Италия)	—	40—50	н
То же	AR-37 **	45	о
Буна СВ (ФРГ)	11	46	н
То же	30 **	35	о

* «н» — неокрашивающий; «о» — окрашивающий ** Содержит 37,5 мас ч высокоароматич. масла

Таблица 8. Нек-рые типы и марки зарубежных стереорегулярных бутадиеновых каучуков, получаемых на алкил(бутил)литиевых катализаторах (35—40% звеньев 1,4-*цис*)

Тип (страна)	Марки
Диен (США, Франция)	35, 35NF; 45NF, 55NF, 35NFA; 55NFA
Интен (Англия)	35S; 35NF, 35NFA, 45NF, 45NFA; 55NF, 55NFA, OE60, OE65
Асаден (Япония)	NF35R, NF35A, NF55R, NF55A
Коперфлекс (Бразилия)	35NF, 45NF, 55NF

Примечания: 1) Каучуки содержат только неокрашивающие антиоксиданты 2) Цифры в обозначении марки (за исключением OE60 и OE65) соответствуют значениям вязкости Б. к по Муни, OF60 (вязкость по Муни 30—40) и OE65 (вязкость по Муни 40) — маслонаполненные, содержащие соответственно 20 и 37,5 мас. ч высокоароматич масла. 3) Каучуки марки NF обладают пониженной хладотекучестью S — стандартный тип, A — предназначаются для применения в производстве ударопрочного полистирола, R — для резиновой пром-сти.

Составы резиновых смесей. Стереорегулярные Б. к. применяют гл. обр. в смеси с изопреновыми или бутадиен-стирольными каучуками. Количество Б. к. составляет обычно 20—70% от смеси каучуков. Кроме двойных, используют и тройные композиции Б. к. с изопреновыми и бутадиен-стирольными каучуками. Б. к. совмещают также с бутадиен-нитрильными, хлоропреновыми каучуками, бутилкаучуком.

Наполнители. В смесях, содержащих стереорегулярные Б. к., применяют преимущественно активные печные сажи типа ISAF, HAF и их высокоструктурные модификации, сажу типа FEF и др. Для изготовления светлоокрашенных резин используют тонкодисперсную SiO_2, каолин, мел и др. минеральные наполнители. Применяемое количество наполнителей составляет от 50 до 100 и более мас. ч

Пластификаторы. Наиболее широко используют высокоароматич. и парафино-нафтеновые минеральные масла в различных количествах, возрастающих с увеличением количества сажи и др. наполнителей. Напр., при введении в смеси 5, 15, 30, 40, 50 мас.ч. масла количество активной сажи составляет соответственно 50, 60, 70, 80, 90 мас. ч. Одновременное применение повышенных количеств масла и сажи позволяет в ряде случаев получать дешевые резины с комплексом достаточно хороших технич свойств. Для улучшения распределения сажи и повышения когезионных свойств смесей, их клейкости и адгезии к валкам применяют канифоль, кумароно-инденовые и алкилфеноло-формальдегидные смолы, корезин.

Антиоксиданты и антиозонанты. Для защиты резин на основе стереорегулярных Б. к. от теплового старения эффективны (1—2 мас. ч.) N-фенил-β-нафтиламин, N-фенил-α-нафтиламин, комбинации (в соотношении 1 : 1) N,N′-дифенил-*п*-фенилендиамина с N-фенил-β-нафтиламином, N-изопропил-N′-фенил-*п*-фенилендиамина с N-фенил-β-нафтиламином, N-фенил-N′-циклогексил-*п*-фенилендиамина с 2-меркаптобензимидазолом. Из неокрашивающих антиоксидантов применяют: 2-меркаптобензимидазол, 2,2-метилен-*бис*-(4-этил-6-*трет*-бутилфенол), три-(*п*-нонилфенил)-фосфит и др в количестве 0,5—2,0 мас. ч. Для защиты резин от светоозонного старения и растрескивания используют N-изопропил-N′-фенил-*п*-фенилендиамин или др. производные N-алкил-N′-арил-*п*-фенилендиамина в сочетании с 2,2,4-триметил-6-этокси-1,2-дигидрохинолином или др. производными хинолина и микрокристаллич. воском, а также др. системы, применяемые обычно для защиты резин на основе изопреновых и бутадиен-стирольных каучуков. Общее количество антиозонантов и противоутомителей составляет 2,0—3,0 мас. ч , восков — 1,5—2,0 мас. ч.

Вулканизующие системы. В качестве вулканизующего агента применяют гл. обр. серу. Стереорегулярные Б. к. вулканизуются также тиурамом, перекисями, алкилфеноло-формальдегидными смолами. Количество серы в смесях на основе стереорегулярных Б. к. (1,25—2,25 мас. ч) обычно несколько меньше, чем в смесях из натурального каучука.

В качестве ускорителей серной вулканизации используют преимущественно соединения класса сульфенамидов: N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид (сульфенамид Ц, сантокюр), N-оксидиэтилен-2-бензтиазолилсульфенамид (сантокюр MOR) и др. Количество ускорителей вулканизации в смесях, содержащих стереорегулярные Б. к. (0,6—1,2 мас. ч.), несколько выше, чем в смесях на основе натурального каучука. Вторичными ускорителями служат дифенилгуанидин, ди-(2-бензтиазолил)-дисульфид (альтакс), тетраметилурамдисульфид (тиурам) и др. (0,1—0,5 мас. ч.).

Для активации вулканизации используют ZnO (3—5 мас. ч.) и стеариновую к-ту (~2 мас. ч.). В качестве замедлителей подвулканизации применяют N-нитрозодифениламин, фталевый ангидрид и др. в количестве 0,3—0,5 мас. ч.

Свойства резиновых смесей. Для стереорегулярных Б. к характерно более интенсивное взаимодействие с активными наполнителями, чем для изопреновых, бутадиен-стирольных и нестереорегулярных Б. к. Это проявляется: 1) в более высокой вязкости наполненных смесей при 120—140° С (при равной вязкости исходных каучуков); 2) в более высоком эластич. восстановлении наполненных смесей при высоких темп-рах; при этом в ряде случаев (при узком молекулярно-массовом распределении) эластич. восстановление повышается с ростом темп-ры, что указывает на образование сетчатых каучуко-сажевых структур с высокой термомеханич. устойчивостью, 3) в ограниченном набухании наполненных смесей из стереорегулярных Б. к. в сильных растворителях (толуол, хлороформ); 4) в меньшем падении модуля упругости в результате многократных деформаций и более высоких значениях динамич. модуля наполненных резин, в особенности при высоких скоростях деформации (при равных значениях модуля ненаполненных резин); 5) в меньшей, чем, напр., у бутадиен-стирольных каучуков, склонности стереорегулярных Б. к. к отрыву от частиц наполнителя при больших деформациях с образованием «вакуолей».

Повышенная термомеханич. устойчивость структур каучук — наполнитель связана, по-видимому, с высокой гибкостью и низкой молярной когезией стереорегулярных Б. к., с отсутствием в их макромолекулах боковых групп и ответвлений, препятствующих совершенному контакту макромолекул с поверхностью частиц наполнителя.

Смеси на основе Б. к. с трудом подвергаются вальцеванию, шприцеванию и каландрованию, имеют высокую усадку, пониженную когезионную прочность, плохую клейкость. Ингредиенты распределяются в них с бо́льшим трудом, чем в натуральном и бутадиен-стирольных каучуках.

Лучшими технологическими свойствами благодаря относительно более широкому молекулярно-массовому распределению характеризуются смеси на основе никелевых и кобальтовых Б. к., худшими — на основе литиевых Б. к.

Для улучшения технологич. свойств смесей из стереорегулярных Б. к. используют след. способы. 1) введение изопреновых (натурального и синтетич), бутадиен-стирольных или др. каучуков, что способствует снижению эластич. восстановления, повышению адгезии к металлу и когезионной прочности, а в случае введения изопреновых каучуков — также и клейкости смесей; 2) применение повышенных количеств масел (15—30 и более мас ч.) и сажи (60—70 и более мас. ч.); 3) применение масло- и сажемаслонаполненных Б. к.; 4) регулирование молекулярно-массового распределения Б. к., приводящее к включению в их состав ок. 15—20% фракций с [η] до 1,0 *дл/г* при среднем значении [η]=2,0—2,5 *дл/г* (рис. 2); благодаря этому снижается термомеханич. устойчивость каучуко-сажевых структур, что обусловливает уменьшение эластич. восстановления смесей при повышенных темп-рах Аналогичный эффект вызывают комбинирование стереорегулярных Б. к. с др. каучуками, а также введение масел.

Переработка. Эффект пластикации стереорегулярных Б. к. на промышленном оборудовании при темп-рах до 130—140° С незначителен. При повышении темп-ры скорость и эффект пластикации заметно возрастают. Одновременно наблюдается структурирование Б. к. Скорость пластикации при 160—180° С убывает в ряду каучуков: натуральный > Б. к. > бутадиен-стирольный. Кобальтовые Б. к. деструктируются при низких и высоких температурах в большей степени, чем Б. к. др. типов.

Стереорегулярные Б. к. смешивают с ингредиентами на вальцах обычно при температуре поверхности валков ≤40 °С. При более высоких темп-рах каучук плохо обволакивает валки и может рассыпаться в крошку. При введении сажи смеси разогреваются и проявляют склонность к отставанию от валков перед зазором вальцов («шублению»). Для устранения этого явления уменьшают зазор, охлаждают валки или уменьшают фрикцию. При изготовлении смесей в резиносмесителе загрузку рабочей камеры рекомендуют увеличивать на 10—20% по сравнению с обычной. Пластификаторы вводят в Б. к. после распределения основной массы

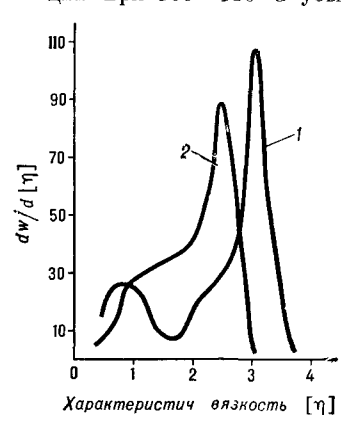


Рис 2 Молекулярно-массовое распределение в стереорегулярных бутадиеновых каучуках *1* — регулированный каучук, *2* — нерегулированный каучук (*w* — массовая доля фракций полимера данной мол массы), вальцуемость смесей на основе каучуков *1* и *2* составляет соответственно 0,7 и <0,1 *мм*.

наполнителей. Иногда применяют так наз. «обратный» режим смешения, т. е. в камеру резиносмесителя вводят сначала ингредиенты, а затем каучук. Серу и ускорители вулканизации добавляют в смесь на вальцах или во втором цикле смешения в резиносмесителе; между первым и вторым циклами целесообразно охлаждение и «отдых» смеси. Темп-ра в камере резиносмесителя в начале первого цикла 70—100° С; темп-ра смесей при выгрузке из смесителя в первом цикле 150—160° С, во втором цикле — 110—120° С.

Смеси на основе стереорегулярных Б. к. шприцуются с меньшей скоростью, чем смеси из натурального и бутадиен-стирольных каучуков; шприцованные заготовки из Б. к. характеризуются повышенной усадкой. Шприцуемость смесей на основе композиций Б. к. с изопреновыми и бутадиен-стирольными каучуками удовлетворительная. Повышение количества сажи и масел в смеси приводит к увеличению скорости шприцевания и уменьшению усадки. Оптимальные температуры шприцевания: корпус и червяк 40° С, головка 90—120° С.

Температурные режимы каландрования зависят от состава смесей. Оптимальные темп-ры валков каландров при переработке смесей из Б. к. обычно ниже, чем при каландровании смесей из изопреновых и бутадиен-стирольных каучуков.

Вулканизация. По скорости серной вулканизации Б. к. занимают промежуточное положение между натуральным и бутадиен-стирольными каучуками. Степень сульфидности поперечных связей в вулканизатах Б. к. меньше, чем в вулканизатах натурального и бутадиен-стирольных каучуков. Из стереорегулярных Б. к. могут быть получены радиационные вулканизаты.

Свойства вулканизатов. Саженаполненные вулканизаты из стереорегулярных Б. к. превосходят вулканизаты на основе др. каучуков по износостойкости в широком диапазоне темп-р (табл. 9), что объясняют: 1) повышенным взаимодействием Б. к. с активными наполнителями, обусловливающим высокие динамич. модули резин; 2) пониженным коэфф. трения резин из Б. к., благодаря чему их истирание осуществляется по «усталостному» механизму.

При равных и даже более низких значениях статич. модуля, чем у резин из натурального и бутадиен-стирольных каучуков, резины на основе стереорегулярных Б. к. характеризуются более высоким динамич. модулем при малых деформациях и высоких скоростях деформации и темп-рах (табл. 10). Благодаря высокому динамич. модулю упругости E тепловые потери в резинах на основе стереорегулярных Б. к. в режимах заданного напряжения (пропорциональны K/E^2, где K — динамич. модуль внутреннего трения) и заданной энергии цикла (пропорциональны K/E) близки к потерям в резинах из натурального и синтетич. изопренового каучука и ниже, чем у резин из бутадиен-стирольных каучуков (см. табл. 10). Высокие динамич. свойства резин из стереорегулярных Б. к. в указанных режимах деформации обусловливают перспективность применения этих каучуков не только в шинном протекторе, но также и в брекере и каркасе. Тепловые потери в резинах на основе стереорегулярных Б. к. в режиме заданной деформации, определяемые значением величины K, выше, чем у резин аналогичного состава из натурального каучука.

По прочности при растяжении и сопротивлению раздиру при комнатной и повышенных темп-рах, а также по сопротивлению росту трещин (табл. 11) резины из стереорегулярных Б. к. уступают резинам на основе натурального и бутадиен-стирольных каучуков. По сопротивлению тепловому старению резины из Б. к. уступают резинам из бутадиен-стирольных, но превосходят резины из натурального каучука. При старении резин на основе стереорегулярных Б. к. процессы структурирования преобладают над процессами деструкции, что выражается в увеличении их модуля. По эластичности при комнатной и пониженных темп-рах резины из стереорегулярных Б. к. превосходят резины на основе др. каучуков, а при высоких темп-рах — близки к резинам из натурального каучука.

По комплексу прочностных и эластич. свойств саженаполненные резины на основе стереорегулярных

Таблица 9. Износостойкость резин на основе различных каучуков, содержащих 50 мас. ч. сажи типа HAF

Каучук	20° С		100° С	
	Истираемость, $см^3/(квт\ ч)$	Интенсивность истирания ($I \cdot 10^3$), $см^3/мин$	Истираемость, $см^3/(квт\ ч)$	Интенсивность истирания ($I\ 10^3$), $см^3/мин$
Бутадиеновый, получаемый на кобальтовых и титановых катализаторах (СКД)	90—150	2,5—4,7	130—180	3,0—5,0
Бутадиеновый, получаемый на литийорганич катализаторах	220	5,8	290	—
Натрий-бутадиеновый (СКБ)	340	8,0	600	13,1
Натуральный	250—260	7,5	290—300	—
Бутадиен-стирольный (СКС-30АРКМ-15)	250—260	7,3	290—300	6,9
СКД+изопреновый СКИ-3 (1:1)	180—220	—	240—260	—
СКД+СКС-30АРКМ-15(1·1)	180—220	—	240—260	—

Примечания. 1) Образцы резин испытывали на машине типа МИР-1 (ГОСТ 12251—66) при нормальной нагрузке N, равной 30 $н$ (3,0 $кгс$), и силе торможения F, равной 50 $н$ (5,0 $кгс$) при 20 °С или 45 $н$ (4,5 $кгс$) при 100 °С 2) 1 $см^3/(квт\ ч) \approx 2{,}78 \cdot 10^{-13}\ м^3/дж$, 1 $см^3/мин \approx 16{,}7\ 10^{-9}\ м^3/сек$.

Таблица 10. Динамические свойства при знакопеременном изгибе (ГОСТ 10828—64) резин на основе различных каучуков, содержащих 50 мас. ч. сажи типа HAF

Каучук *	Модуль при растяжении 300% **, $Мн/м^2$ ($кгс/см^2$)	E **, $Мн/м^2$ ($кгс/см^2$)		K ***, $Мн/м^2$ ($кгс/см^2$)		$(K/E)\ 10^2$		$(K/E^2)\ 10^4$	
		40° С	100° С	40° С	100° С	40° С	100° С	40° С	100° С
Бутадиеновый (СКД)	7,5 (75)	7,2 (72)	6,7 (67)	2,3 (23)	2 (20)	32	30	45	45
Натуральный (НК)	13 (130)	5,6 (56)	5,4 (54)	1,6 (16)	1,2 (12)	29	22	51	41
Бутадиен-стирольный (СКС-30АРКМ-15)	9 (90)	6,2 (62)	5,4 (54)	3,8 (38)	1,8 (18)	61	33	98	61
СКД+изопреновый СКИ-3 (1:1)	9,5 (95)	6,6 (66)	6,1 (61)	2 (20)	1,5 (15)	31	24	46	39
СКД+СКС-30АРКМ-15 (1:1)	9,5 (95)	7 (70)	6,4 (64)	3,4 (34)	2,3 (23)	52	35	80	58

* Вязкость каучуков по Муни: СКД—40, НК—54, СКС-30АРКМ-15—53. ** Скорость деформации 2000% в $мин$, темп-ра 20° С. *** Деформация 20%, средняя скорость деформации 240 000% в $мин$

Таблица 11. Свойства наполненных резин на основе бутадиеновых каучуков и их композиций с другими каучуками *

Показатели	СКД **	СКБМ ***	СКВ ***	СКВ ***	СКД+СКИ-3 (1 1)	СКД+СКС-30АРКМ-15 (1:1)
Модуль при растяжении 300%, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	7—11 (70—110)	8,5—10 (65—100)	5—10 (50—100)	6—8 (50—80)	8,5—10,5 (85—105)	9—11 (90—110)
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	19,5—22 (195—220)	13—18 (130—180)	3—18 (130—180)	12—16 (120—160)	20—25 (200—250)	19—24 (190—240)
при 20 °С	9 11,5 (80—115)	5,5—8 (55—80)	5—7 (50—70)	5—7 (50—70)	11—14 (110—140)	9—12 (90—120)
при 100 °С						
после старения 3 *сут* при 100 °С	11—15 (110—150)	10—13 (100—130)	10—14 (100—140)	10—15 (100—150)	13,5—17,5 (135—175)	15—18,5 (150—185)
Относительное удлинение, %						
при 20 °С	480—650	400—650	400—650	400—650	500—600	500—600
при 100 °С	300—550	300—450	300—450	250—400	350—600	350—500
после старения 3 *сут* при 100 °С	250—400	240—400	240—400	240—400	280—400	250—400
Остаточное удлинение, %	4—12	10—20	15—35	15—45	10—20	10—15
Сопротивление раздиру, *кн/м*, или *кгс/см*						
при 20 °С	30—55	30—55	30—55	30—55	70—100	40—60
при 100 °С	20—45	20—45	20—40	20—40	40—60	20—50
после старения 3 *сут* при 100 °С	20—35	25—35	25—35	25—45	20—40	20—35
Твердость по ТМ-2	60—68	58—62	58—62	58—62	60—65	60—65
Эластичность по отскоку, %						
при 20 °С	49—58	37—45	34—42	30—34	46—50	38—50
при 100 °С	50—62	42—50	40—48	38—42	50—60	50—55
Сопротивление росту трещин, тыс. циклов	4—35	2—30	2—30	2—30	20— > 360	20—60

* Состав смесей (мас ч.): каучук (или сумма двух каучуков) — 100,0, сера — 2,0, сантокюр — 0,7; окись цинка — 5,0, стеариновая к-та — 2,0; рубракс — 5,0; сажа типа HAF — 50,0. ** Показатели вулканизатов, изготовленных из СКД с вязкостью по Мони в пределах 40—50. *** Нестереорегулярные Б к щелочной полимеризации (см ниже).

Б. к. различных типов близки между собой и значительно превосходят резины на основе нестереорегулярных Б. к. (табл. 11).

Резины на основе стереорегулярных Б. к., получаемых на катализаторах кобальтового типа, характеризуются большей ползучестью и меньшей усталостной выносливостью (особенно при повышенных темп-рах), чем резины из стереорегулярных Б. к. др. типов. Кристаллизация при охлаждении Б. к., содержащих более 90—95% звеньев 1,4-*цис*, обусловливает пониженную морозостойкость резин на их основе. Наибольшей морозостойкостью характеризуются резины из некристаллизующихся Б. к., получаемых на литийорганич. катализаторах и содержащих 32—52% звеньев 1,4-*цис* (табл. 12).

Таблица 12. Коэффициенты морозостойкости резин из стереорегулярных бутадиеновых каучуков при различных темп-рах *

Содержание в каучуке звеньев 1,4-*цис*, %	—45 °С	—55 °С
93—98	0,05—0,40	0,00—0,20
87—95	0,45—0,85	0,10—0,65
32—52	0,80—1,00	0,75—0,90

* Состав смесей см в примечании к табл 11

С уменьшением мол. массы (вязкости по Мони) стереорегулярных Б. к. сопротивление разрыву и динамич. свойства резин несколько понижаются. Регулирование молекулярно-массового распределения в стереорегулярных Б. к., приводящее к созданию широкого (двумодального) распределения без изменения или при одновременном повышении средней мол. массы (см. рис. 2), позволяет получать не только смеси с улучшенными технологическими свойствами, но также и резины, не уступающие по износостойкости и динамическим свойствам резинам на основе Б. к. с узким (нерегулированным) молекулярно - массовым распределением.

Резины на основе различных композиций Б. к с натуральным или синтетич. изопреновым каучуком сохраняют благоприятное соотношение между динамич. модулем упругости и модулем внутреннего трения. На основе этих композиций можно получать технич. резины, близкие по величине механич. потерь и режимах заданного напряжения и энергии цикла к резинам из натурального каучука.

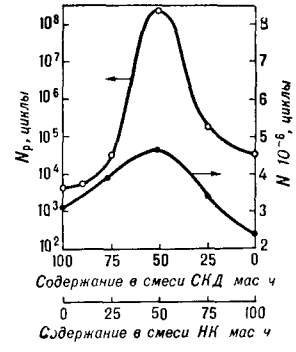


Рис. 3. Сопротивление росту трещин (N_p) и динамическая выносливость при симметричном знакопеременном изгибе (N) вулканизатов, наполненных 50 мас ч. сажи типа HAF, в зависимости от соотношения в смесях стереорегулярного бутадиенового (СКД) и натурального каучука (НК), условия определения N темп-ра 100 °С, амплитуда деформации 20%.

Сопротивление росту трещин и усталостная выносливость резин с активными сажами на основе композиций стереорегулярных Б. к. с натуральным или синтетическим изопреновым каучуком в зависимости от состава смеси каучуков изменяются по кривой с максимумом (рис. 3). Резины на основе композиций стереорегулярного бутадиенового и бутадиен-стирольного каучуков, полученные из смесей, содержащих повышенные количества сажи и масла, характеризуются сравнительно высокими прочностными свой-

ствами и износостойкостью (табл. 13), повышенным коэффициентом трения и улучшенным сцеплением с влажным дорожным покрытием.

Таблица 13. Свойства резин на основе композиций стереорегулярного бутадиенового и бутадиен-стирольного каучуков (3:1), полученных из смесей с различным содержанием сажи типа ISAF и масла ПН-6 (в мас. ч.)

Показатели	60 и 15	70 и 30	80 и 40
Модуль при растяжении 300%, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	11,1 (113)	10,3 (105)	9,9 (101)
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)			
при 20 °С	17,5 (178)	17,3 (176)	15,6 (159)
при 100 °С	8,5 (87)	8,3 (85)	8,3 (85)
Относительное удлинение, %			
при 20 °С	440	440	444
при 100 °С	267	304	310
Остаточное удлинение, %	6	10	13
Сопротивление раздиру, *кн/м*, или *кгс/см*	43	50	53
Твердость по ТМ-2	66	66	66
Эластичность по отскоку, %			
при 20 °С	40	33	27
при 100 °С	56	50	43
Динамич свойства при ударном растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)			
E	4 (40)	4 (40)	4 (40)
K	1,6 (16)	1,8 (18)	1,9 (19)
Истираемость *, *см³/(квт ч)*	141	150	157
Сопротивление росту трещин, тыс циклов	3,25	7,25	7,25

* Испытания на машине типа МИР-1 при $N=30$ *н*(3 *кгс*), $F=55$ *н* (5,5 *кгс*), 1 *см³/(квт ч)* ≈ 2,78 10^{-13} *м³/дж*.

Резины на основе стереорегулярных Б. к. характеризуются низкой стойкостью к действию масел, растворителей, топлив. По газонепроницаемости они уступают резинам на основе натурального и бутадиен-стирольного каучуков, а по огнестойкости близки к резинам из бутадиен-стирольного каучука. По стойкости к действию ультрафиолетовых лучей и озоностойкости резины на основе стереорегулярных Б. к. превосходят резины из натурального каучука. Резины на основе стереорегулярных Б. к. отличаются высокой водостойкостью.

Применение. Стереорегулярные Б. к. относятся к каучукам общего назначения. Их применяют гл. обр. в сочетании с изопреновыми, бутадиен-стирольными и др. каучуками для изготовления протекторных и обкладочных (каркас, брекер, боковина) шинных резин. Содержание стереорегулярных Б. к. в протекторе шин составляет 20—50 мас. ч., сажи 50—80 мас. ч., масла 5—35 мас. ч. Применение бо́льших количеств стереорегулярных Б. к. ограничивается пониженным сцеплением протекторов легковых шин с мокрым дорожным покрытием и недостаточным сопротивлением сколу и выкрашиванию элементов рисунка протектора грузовых шин. Решение этих вопросов при одновременном повышении износостойкости резин составляет одну из задач будущих исследований. Стереорегулярные Б. к. применяют также для изготовления транспортерных лент, низа резиновой обуви, изоляции кабелей, морозостойких резиновых изделий, ударопрочного полистирола и т. д.

Мощности производства стереорегулярных Б. к. в капиталистич. странах достигли к 1970 ~990 тыс. *т* (в том числе в США — 392, Японии — 152, Франции — 74, ФРГ — 55, Англии — 81, Канаде — 20, Италии — 20 тыс. *т*). В наибольшем объеме (~50% от общего выпуска) зарубежные фирмы вырабатывают Б. к. со средним (94—95%) содержанием звеньев 1,4-*цис*. В США ~90% стереорегулярных Б. к. используют в шинной промышленности.

Бутадиеновые каучуки, получаемые в присутствии щелочных металлов

Структура и свойства. В зависимости от природы щелочного металла (Na, K, Li) и условий полимеризации получают Б. к. с различным содержанием звеньев 1,4 и 1,2, статистически распределенных вдоль молекулярной цепи (табл. 14).

Таблица 14. Структура и свойства бутадиеновых каучуков, получаемых в присутствии лития* (СКБМ), калия (СКВ) и натрия (СКБ)

Показатели	СКБМ	СКВ	СКБ
Содержание звеньев, %			
1,4	60	43	34
1,2	40	57	66
Общая непредельность, %	90	88	85
Плотность, *г/см³*	0,90—0,92	0,90—0,92	0,90—0,92
Темп-ра стеклования, °С	от —70 до —82	от —57 до —65	от —48 до —54
Показатель преломления n_D^{20}	1,5172	1,5120	1,5112

* В катализатор для повышения его активности вводят небольшие количества Na или K.

Диэлектрич. свойства СКБ: уд. объемное электрич. сопротивление 1—10 *Том м* (10^{14}—10^{15} *ом·см*), тангенс угла диэлектрич. потерь 0,0015—0,0040; диэлектрич. проницаемость (при 1 *кгц*) 2,5—2,8. Каучуки хорошо растворяются в бензине, бензоле, $CHCl_3$, CS_2 и др. обычных органич. растворителях, стойки к действию к-т и щелочей.

Среднечисленная мол. масса СКБ лежит в пределах 85 000—200 000, молекулярно-массовое распределение более широкое, чем у стереорегулярных Б. к. Под действием кислорода, света, ионизирующих излучений Б. к. щелочной полимеризации структурируются (о действии ионизирующих излучений см. столбец 325). Для ингибирования окислительных процессов используют гл. обр. N-фенил-β-нафтиламин (неозон Д) в количестве 0,5—2,0% от массы каучука.

Получение. В зависимости от способа полимеризации каучуки СКБ делят на бесстержневые и стержневые. Последние получают полимеризацией бутадиена в жидкой фазе в автоклаве под давлением 1 *Мн/м²* (10 *кгс/см²*). Натрий наносят тонким слоем на стальные стержни, к-рые распределяют по всему объему реактора. Бесстержневые каучуки получают полимеризацией бутадиена в газовой фазе; незаполимеризовавшиеся продукты удаляют под вакуумом. СКБ гомогенизируют в вакуум-смесителе и обрабатывают на вальцах; в процессе гомогенизации добавляют по 0,5—1,0% неозона Д и стеариновой к-ты.

Товарная форма и марки. СКБ имеет светло-желтую окраску. Основные примеси (%): щелочь (в расчете на Na_2CO_3) — 0,6—1,2 для стержневых и 0,1—0,6 для бесстержневых; зола — до 2,5 для стержневых и 3,5—4,5 для бесстержневых; летучие — 0,05—0,1; влага — до 1,0. Пластичность бесстержневых каучуков от 0,10 до 0,55; стержневых — от 0,40 до 0,66. Каучуки выпускают в виде небрикетированной массы в расфасовке по 20 *кг*. Упаковка — мешки из ткани, пропитанной нитролаком.

Помимо каучуков СКБ общего назначения, производят также специальные марки: полидиеновый (П), диэлектрический (Д), пищевой (Щ), баллонный (Э). Полидиеновый каучук содержит 6,5% (стержневой) или 17% (бесстержневой) жидких полидиенов. Диэлектрич. СКБ содержит не более 0,2% щелочи; в пищевой вместо неозона Д и стеариновой к-ты вводят вазелиновое масло (2%).

Резиновые смеси и их вулканизаты. В качестве наполнителей в смесях на основе Б. к. щелочной полимеризации применяют газовую канальную (ДГ-100), форсуночную (ПМ-30), ламповую (ПМ-15), активные печные (ПМ-75, ПМ-50) и др. сажи. Из светлых наполнителей наиболее высокие механич. свойства придает резинам тонкодисперсная SiO_2. Оптимум наполнения сажей ДГ-100 — 60 мас. ч., SiO_2 — 50—90 мас. ч. Для улучшения диспергирования сажи и устранения прилипания смесей к валкам применяют жирные к-ты (стеариновую, олеиновую и др.). Конфекционную клейкость смесей улучшают введением нефтяных смол, канифоли и др. Эффективная стабилизация резин достигается применением комбинаций неозона Д с 1,4-дифенил-*п*-фенилендиамином или его производными.

Б. к. щелочной полимеризации не требуют пластикации. Они хорошо смешиваются с ингредиентами, другими каучуками и регенератом; смеси на их основе легко обрабатываются на оборудовании и имеют гладкую поверхность при шприцевании и каландровании.

Б. к. щелочной полимеризации вулканизуют с помощью серы и обычных ускорителей. СКБ способен к термовулканизации при темп-рах 180—200° С с образованием продуктов типа эбонита с высокими диэлектрич. свойствами.

Резины на основе каучуков СКБ, СКБМ характеризуются сравнительно низкой прочностью, но отличаются высоким сопротивлением тепловому старению (см. табл. 11). Темп-ра хрупкости сажевых резин из СКБМ ок. —68° С, из СКБ — ок. —42° С.

Применение. Создание широкого ассортимента синтетич. каучуков привело к сокращению областей и объемов потребления Б. к. щелочной полимеризации. СКБ применяют в производстве кислото- и щелочестойких резин, резиновых изделий пищевого назначения, резиновой обуви и др. Благодаря высокой термоокислительной стойкости и способности к структурированию при нагревании применение этих каучуков позволяет получать эбонитовые и асбесто-технич. изделия высокого качества. Термич. обработкой СКБ получают специальный электроизоляционный материал — эскапон. СКБМ находит ограниченное применение в производстве морозостойких резин.

Бутадиеновые каучуки, получаемые эмульсионной полимеризацией

Эмульсионные Б. к. синтезируют радикальной полимеризацией бутадиена в водных эмульсиях гл. обр. при 5° С. Их макромолекулы содержат 8—20% звеньев структуры 1,4-*цис*, 56—75% — 1,4-*транс* и 12—25% звеньев 1,2. Среднечисленная мол. масса 40 000—100 000, плотность 0,90—0,92 *г/см*³.

Эмульсионные Б. к. характеризуются широким молекулярно-массовым распределением и повышенной разветвленностью. Выпускают маслонаполненные эмульсионные Б. к., содержащие 37,5 мас. ч. высокоароматич. масла (КЭР-8512, ПНР; синпол 8407, США), 37,5 мас. ч. нафтенового масла (синпол 8411, США) и сажемаслонаполненные эмульсионные Б. к., содержащие 37,5 мас. ч. высокоароматич. масла и 75 мас. ч. сажи типа HAF или 68,8 мас. ч. сажи типа ISAF (синполы 8454 и 8455).

Для эмульсионных Б. к. характерно отсутствие реверсии вулканизации. Добавка этих Б. к. (~40%) к натуральному каучуку уменьшает реверсию вулканизации смесей при высоких темп-рах.

Саженаполненные вулканизаты эмульсионных Б. к. характеризуются высоким сопротивлением старению (табл. 15). По износостойкости и динамич. свойствам резины из эмульсионных Б. к. приближаются к резинам на основе композиций стереорегулярных Б. к. с бутадиен-стирольными каучуками.

Таблица 15. Свойства резиновых смесей на основе маслонаполненных бутадиеновых каучуков, содержащих 37,5 мас. ч. ароматического масла, и их вулканизатов

Показатели	Эмульсионный каучук	Стереорегулярный каучук СКД
Резиновые смеси*		
Вязкость по Муни **	69	54
Вальцуемость при 80 °С $d_{кр}$, *мм*	0 45	1,8
Вулканизаты		
Модуль при растяжении 300%, *Мн/м*² (*кгс/см*²)	9,5 (95)	9,0 (90)
Прочность при растяжении, *Мн/м*² (*кгс/см*²)		
при 20 °С	20,5 (205)	18,0 (180)
при 100 °С	10,5 (105)	9,5 (95)
после старения 3 *сут* при 100 °С	18 (180)	12,0 (120)
Относительное удлинение, %		
при 20 °С	520	480
при 100 °С	330	330
после старения 3 *сут* при 100 °С	320	260
Остаточное удлинение, %	13	7
Сопротивление раздиру, *кн/м*, или *кгс/см*		
при 20 °С	46	35
при 100 °С	33	30
после старения 3 *сут* при 100 °С	35	20
Твердость по ТМ-2	60	56
Эластичность по отскоку, %		
при 20 °С	38	50
при 100 °С	46	57
Динамич свойства при ударном растяжении		
E, *Мн/м*² (*кгс/см*²)	3,9 (39)	3,6 (36)
K, *Мн/м*² (*кгс/см*²)	1,7 (17)	1,0 (10)
Коэфф морозостойкости при —55 °С	0,25	0,83
Сопротивление росту трещин, тыс циклов	12	10
Истираемость на машине типа МИР-1, *см*³/(*квт ч*)	190	145

* Состав смесей (мас ч). каучук — 100, сера — 2, сангокюр — 0,7, ZnO — 5, стеариновая к-та — 2, сажа типа HAF — 50 ** Вязкость каучуков по Муни эмульсионного — 34, СКД — 33.

Эмульсионные Б. к. применяют самостоятельно или в сочетании с др. каучуками, гл. обр. в производстве протекторных и каркасных резин; они могут быть также использованы в производстве транспортерных лент, резиновой обуви и др. изделий, для модификации пластмасс.

Бутадиеновые каучуки, получаемые на алфиновых катализаторах

Алфиновые Б. к. содержат 0—15% звеньев 1,4-*цис*, 55—76% звеньев 1,4-*транс* и 20—30% звеньев 1,2.

В присутствии типичного *алфинового катализатора* бутадиен полимеризуется в пентане при 30° С в течение нескольких *мин* с образованием полимера, среднемассовая мол. масса к-рого составляет ок. 5 000 000—10 000 000. До 60-х годов алфиновые Б. к. не находили промышленного применения вследствие их плохих технологич. свойств. В 60-е годы были найдены регуляторы алфиновой полимеризации (1,4-дигидробензол, 1,4-дигидронафталин), позволяющие получать каучуки с мол. массой 150 000—300 000 и вязкостью по Муни 40—50, доступные для переработки на обычном оборудовании. Такие Б. к. не обладают хладотекучестью, легко перерабатываются при темп-рах 90—100 °С и выше; смеси на их основе характеризуются удовлетворительными технологич. свойствами. Другой путь улучшения технологич. свойств — получение маслонаполненных алфиновых Б. к. Вулканизаты алфиновых Б. к. приближаются по прочностным и динамич. свойствам к резинам из эмульсионных, а по износостойкости — к резинам из стереорегулярных Б к. В 1970 в Японии начато производство (20 тыс. *т* в год) алфиновых кау-

чуков — сополимеров бутадиена со стиролом или с изопреном (см. *Бутадиена сополимеры*).

Лит Долгоплоск В. А., Тинякова Е. И., Хим. пром., № 10, 55 (1961), Бородина И. В., Журн. ВХО, 13, № 1, 19 (1968), Захаров Н Д., Новые типы каучуков и области их практического использования, Ярославль, 1962, Справочник химика, т. 6, 2 изд., Л, 1967, Куперман Ф. Е, Бутадиеновые каучуки Справочник резинщика, Материалы резинового производства, М, 1971, Кармин Б К., в кн. Труды международной конференции по каучуку и резине, М., 1971, Ривин Э. М, Литвин О Б., Стражаг, Синтетические каучуки общего назначения, М, 1971, Малкин А. Я., Куличихин В Г., Успехи химии и физики полимеров, М., 1970, Фрикционный износ резин, М, 1964, Кирпичников П А., Аверко-Антонович Л.А, Аверко-Антонович Ю О, Химия и технология синтетического каучука, Л., 1970, Сахновский Н. Л., Износостойкость протекторных резин и пути ее повышения, М., 1967, Яшунская Ф. И., Журн ВХО, 14, № 5, 554 (1969), Saltman W. M, Butadiene polymers, в кн Encyclopedia of polymer science and technology, v. 2, N Y — [a.o.], 1965, p. 678, Bahary W S., Sapper D L., Lane J. H., Rubb Chem. Techn, 40, № 5, 1529 (1967). *Ф Е. Куперман*

БУТАДИЕН - СТИРОЛЬНЫЕ КАУЧУКИ, дивинил-стирольные каучуки (butadiene-styrene rubbers, Butadienstyrolkautschuke, caoutchoucs butadiène-styrène).

Содержание

Введение . 339
Структура и физические свойства каучуков 339
Химические свойства каучуков . . 340
Получение каучуков . 341
Товарная форма, типы и марки каучуков . 344
Резиновые смеси . 345
Переработка каучуков 347
Вулканизация . 348
Свойства вулканизатов 348
Применение каучуков 349

Введение. Бутадиен-стирольные каучуки — продукты сополимеризации бутадиена и стирола.

Ассортимент Б.-с. к. отличается большим разнообразием. Для унификации обозначений типов и марок каучуков, вырабатываемых различными фирмами, после названия марки ставят четырехзначные числа, указывающие на условия полимеризации и вид наполнителя:

1000—1099 .	высокотемпературные ненаполненные
1500—1599 .	низкотемпературные ненаполненные
1600—1699	низкотемпературные саженаполненные, содержащие менее 14 мас ч масла
1700—1799	низкотемпературные маслонаполненные
1800—1899	низкотемпературные сажемаслонаполненные, содержащие более 14 мас ч масла

Структура и физические свойства каучуков. В макромолекуле Б.-с. к. ок. 80% звеньев бутадиена присоединены в положении 1,4 (эти звенья могут иметь *цис*- и *транс*-конфигурацию), ок. 20% — в положении 1,2. Относительное содержание звеньев *цис*- и *транс*-1,4 зависит от темп-ры полимеризации: при понижении темп-ры доля *транс*-структуры возрастает. Содержание звеньев 1,2 от темп-ры полимеризации практически не зависит. Звенья стирола распределены в макромолекуле Б.-с. к. нерегулярно. Ненасыщенность Б.-с. к. составляет ~89% от теоретической. Средневязкостная мол. масса товарных Б.-с. к. лежит в пределах 150 000—400 000. Для Б.-с. к. характерно молекулярно-массовое распределение с максимумом в области мол. масс ~200 000. Б.-с. к. относятся к аморфным полимерам, не способным к кристаллизации.

Б.-с. к. получают гл. обр. при ~5° С (низкотемпературные, или «холодные»), а также при ~50° С (высокотемпературные, или «горячие»); соотношения бутадиен : стирол (по массе) составляют 90 : 10, 70 : 30, 50 : 50. Содержание связанного стирола в Б.-с. к., полученных при указанных соотношениях мономеров, составляет соответственно ок. 8, 23 и 45%. Данные о зависимости нек-рых свойств Б.-с. к. от темп-ры полимеризации и соотношения бутадиен : стирол приведены в табл. 1.

Б.-с. к. растворяются в ароматич. и алифатич. углеводородах, не стойки к действию смазочных масел, достаточно стойки к действию разб. и конц. к-т, кетонов. По стойкости к действию воды Б.-с к. превосходят натуральный каучук. Газопроницаемость Б.-с. к. (табл. 2) сравнительно высока.

Таблица 1. Нек-рые свойства бутадиен-стирольных каучуков, полученных при различных темп-рах и соотношениях бутадиен : стирол

Показатели	90:10		70:30		50.50	
	5 °С	50 °С	5 °С	50 °С	5 °С	50 °С
Плотность при 25 °С, *г/см³*	0,9045	0,9065	0,9288	0,9326	0,9837	0,9929
Показатель преломления * n_D^{25}	—	1,5320	—	1,5350	—	1,5520
Темп-ра стеклования, °С .	—70	—74	—52	—56	—14	—13

* По показателю преломления судят о содержании связанного стирола в Б -с к

Таблица 2. Коэффициенты диффузии, растворимости и проницаемости при 24 °С нек-рых газов для бутадиен-стирольных каучуков, содержащих ок. 23% связанного стирола

Показатели	He	Ne	Ar	N_2
Коэфф диффузии D 10^9, *м²/сек* (D 10^6, *см²/сек*)	1,57 (15,7)	0,547 (5,47)	0,139 (1,39)	0,105 (1,05)
Коэфф растворимости S 10^6, *м²/н* (S 10^3, *1/см рт. ст.*)	0,120 (0,146)	0,133 (0,177)	0,685 (0,914)	0,365 (0,487)
Коэфф газопроницаемости P 10^{12}, *м²/(сек н/м²)* [P 10^9, *см²/(сек см рт ст)*]	172 [2,29]	72,7 [0,970]	95,2 [1,27]	38,4 [0,511]

Данные, характеризующие плотность энергии когезии, теплофизич. и диэлектрич. свойства Б.-с. к., содержащих ок. 23% связанного стирола, приведены ниже:

Плотность энергии когезии, *Мдж/м³* (*кал/см³*) .	275—306 (65,6—73,1)
Уд теплоемкость при 25 °С, *кдж/(кг К)* [*кал/(г °С)*]	1,97 [0,47]
Коэфф. теплопроводности при 25 °С, *вт/(м·К)* [*ккал/(м ч °С)*]	0,22 [0,19]
Темп-рный коэфф. объемного расширения при 25 °С (α 10^6), °С$^{-1}$	700
Диэлектрич. проницаемость (20—110 °С, 1,5—20 *Мгц*) .	2,4—2,6
Тангенс угла диэлектрич потерь (20—110 °С, 1,5—20 *Мгц*) .	0,006

Химические свойства каучуков. Б.-с. к. изомеризуются при нагревании их р-ров в высококипящих ароматич. углеводородах при 160—180° С в присутствии BF_3 или оловохлористоводородной к-ты. Циклизация Б.-с к. происходит при обработке их р-ров конц. H_2SO_4 при 180° С в течение неск. *ч*. Продукты изомеризации и циклизации Б.-с. к. устойчивы к действию воды, щелочей и к-т и находят применение при изготовлении лакокрасочных материалов. Хлорирование р-ров или латекса Б.-с. к. (~20° С, 3 *сут*) сопровождается побочной реакцией отщепления HCl. Продукт хлорирования, содержащий 55—62% связанного хлора, используют для изготовления кислото- и щелочестойких защитных покрытий и красок, а также клеев для крепления резин к металлам. Гидрохлорирование Б.-с. к. происходит под давлением при 70—100° С и сопровождается деструкцией полимера.

При взаимодействии латекса Б.-с. к. с низшими меркаптанами при 30—60° С в присутствии перекисного инициатора образуются продукты присоединения меркаптана по двойным связям полимера, содержащие боковые группы RS. Так наз. меркаптанный Б.-с. к., содержащий небольшое количество двойных связей, необходимых для вулканизации, характери-

зуется повышенными физико-механич. свойствами и маслостойкостью. Благодаря присутствию боковых фенильных групп Б.-с. к. более стойки к действию различных видов ионизирующих излучений, чем другие синтетич. каучуки.

Действие тепла, кислорода, озона, света вызывает глубокие структурные изменения Б.-с. к., приводящие к ухудшению их физико-механич. свойств. На ранних стадиях термич. окисления при ~125°С наблюдается деструкция. Скорость окислительной деструкции возрастает в присутствии металлов переменной валентности (Cu, Fe, Mn), а также примесей, способных распадаться на свободные радикалы. С развитием процесса термич. окисления начинают преобладать процессы структурирования. Озоностойкость Б.-с. к. низка.

Для защиты Б.-с. к. от старения в условиях складского хранения используют неокрашивающие и окрашивающие стабилизаторы, к-рые вводят в полимер при его получении (1—3% от массы каучука). В качестве окрашивающих стабилизаторов применяют N-фенил-β-нафтиламин (неозон Д), продукт конденсации дифениламина с ацетоном (BLE-25), в качестве неокрашивающих — 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол), три-(*п*-нонилфенил)-фосфит (полигард) и др. Свойства Б.-с. к., стабилизированного N-фенил-β-нафтиламином, не изменяются при хранении в течение двух лет.

Получение каучуков. Сополимеризацию бутадиена со стиролом проводят в водных эмульсиях. Иногда вместо стирола применяют α-метилстирол. Реакция протекает по механизму *радикальной полимеризации*. Требования к чистоте мономеров приведены в табл. 3.

Таблица 3. Требования к чистоте мономеров при синтезе бутадиен-стирольных каучуков (в % по массе)

Основное вещество и примеси	Бутадиен	Стирол *
Основное вещество	≥ 98	≥ 99,65
Карбонильные соединения (в пересчете на ацетальдегид)	≤ 0,01	≤ 0,0039
Ацетиленовые углеводороды	≤ 0,1	—
Сера (в пересчете на H_2S)	≤ 0,01	≤ 0,0015
Димер бутадиена	≤ 0,2	—
Фенилацетилен	—	≤ 0,0002
Перекиси		
в пересчете на H_2O_2	≤ 0,001	—
в пересчете на диэтилперекись	—	≤ 0,0008
Кислород в парах над жидкостью в цистерне	≤ 0,3 **	—

* Концентрацию стирола контролируют по показателю преломления, α-метилстирол применяют с концентрацией ≥ 98,5% ** Объемная концентрация.

Рецептура. Низкотемпературные («холодные») Б.-с. к. получают с использованием для инициирования полимеризации окислительно-восстановительных систем.

Сополимеры бутадиена со стиролом получают гл. обр. с применением необратимой железопирофосфатной системы (инициатор — гидроперекись *п*-ментана, активатор — пирофосфатный комплекс двухвалентного железа) с добавкой небольших количеств этилендиаминтетраацетата натрия (версен, трилон Б), образующего комплекс с трехвалентным железом. Сополимеры бутадиена с α-метилстиролом получают с применением обратимой железотрилонронгалитовой системы: инициатор — гидроперекись изопропилбензола или моногидроперекись диизопропилбензола, активатор — комплексная соль, образующаяся при взаимодействии соли двухвалентного железа и трилона Б, восстановитель — натриевая соль формальдегидсульфокислоты (ронгалит).

Регулятор мол. массы при получении Б.-с. к.— *трет*-додецилмеркаптан, агент обрыва полимеризации (стоппер) — диметилдитиокарбамат натрия, эмульгаторы — мыла высших жирных к-т или к-т канифоли (напр., дрезинат 731). Вспомогательные компоненты — электролиты (тринатрийфосфат, KCl или их смесь), способствующие повышению pH р-ра эмульгатора и понижению вязкости латекса, и диспергаторы (натриевая или калиевая соль продукта конденсации формальдегида с нафталинсульфокислотой — лейканол, даксад), повышающие стабильность латекса. В нек-рых случаях в состав рецептов вводят небольшие количества $Na_2S_2O_4$, к-рый связывает кислород воздуха. Рецепт смеси для получения распространенных низкотемпературных Б.-с. к. типа 1500 приведен ниже (в мас. ч.).

Бутадиен	70
Стирол	30
Дрезинат 731	4,5
Пирофосфат калия	0,18
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0,16
Гидроперекись *п*-ментана	0,08
Тринатрийфосфат	0,5
Даксад	0,15
Этилендиаминтетраацетат натрия	0,01
трет-Додецилмеркаптан	0,18
Вода	200

Продолжительность полимеризации 10—11 *ч*, глубина полимеризации не превышает 60%, т. к. при ее дальнейшем повышении свойства Б.-с. к. ухудшаются.

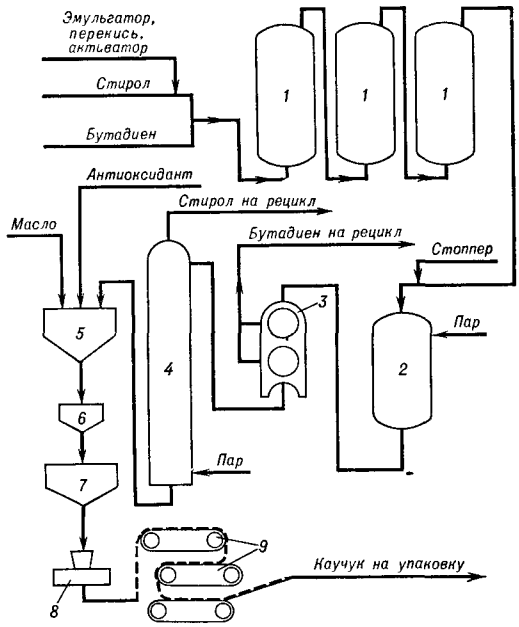
Высокотемпературные Б.-с. к. получают с применением в качестве инициатора персульфата калия. Регулятор мол. массы — *н*-додецилмеркаптан или диизопропилксантогендисульфид (дипроксид). Последний расходуется в процессе полимеризации с большой скоростью, и поэтому его вводят в несколько приемов. В качестве эмульгаторов применяют смесь натриевых солей дибутилнафталинсульфокислоты и синтетич. жирных к-т (C_{10}—C_{14}; C_{10}—C_{16}) или натриевую соль жирных к-т кокосового масла («мыльные хлопья»). Полимеризацию в присутствии дипроксида проводят при соотношении (по массе) мономеры : вода = 1 : 1 до глубины 60%; прерывателем полимеризации служит N-фенил-β-нафтиламин, выполняющий одновременно роль антиоксиданта каучука.

При полимеризации в присутствии *н*-додецилмеркаптана соотношение мономеры : вода = 1 : 1,8; глубина полимеризации 75%; прерыватель полимеризации — гидрохинон.

Технология. Получение Б.-с. к. (см. рис.)— непрерывный процесс, состоящий из след. стадий: 1) приготовление углеводородной (смесь мономеров) и водной фазы (р-ры эмульгатора, электролита и диспергатора; pH 10—11); 2) приготовление р-ров инициатора, активатора, регулятора и прерывателя полимеризации и дисперсии антиоксиданта; 3) полимеризация и ее обрыв; 4) отгонка непрореагировавших мономеров из латекса; 5) выделение и сушка каучука. Теплоту реакции полимеризации отводят с помощью хладоагента, циркулирующего в трубах, расположенных внутри автоклавов-полимеризаторов. Мономеры, не вступившие в реакцию, отгоняют на колоннах под вакуумом не менее 47—53 *кн/м²* (350—400 *мм рт. ст.*) и темп-ре верха колонны не выше 80° С. В латекс вводят дисперсию антиоксиданта. Б.-с. к. выделяют из латекса в виде крошки или ленты. Параметры коагуляции (расход электролитов, pH среды) зависят от типа эмульгатора, способа выделения и сушки каучука. Напр., низкотемпературные Б.-с. к., полученные с применением смеси мыл к-т канифоли и жирных к-т, выделяют при 50°С: в виде крошки — с помощью NaCl, H_2SO_4 и небольших добавок костного клея (pH среды 2,5—3,5); в виде ленты — с помощью этих же электролитов (без костного клея, pH среды 7,2—8,5). Б.-с. к., выделенные в виде крошки, отделяют от серума латекса на вибрационном сите и промывают водой на барабанном вакуум-фильтре для более полного удаления водорастворимых примесей. Образовавшуюся на вакуум-фильтре шкурку

каучука измельчают в дробилке и подают в воздушную сушилку с максимальной темп-рой 105° С. Крошку, охлажденную в сушилке до 40°С, прессуют в брикеты.

В виде ленты Б.-с. к. выделяют на лентоотливочной машине, где при промывке каучука водой, подкисленной H_2SO_4, эмульгаторы превращаются в свободные жирные к-ты. Затем каучук вновь промывают водой во



Принципиальная технологическая схема получения бутадиен-стирольных каучуков *1* — полимеризаторы, *2* — отгонная колонна, *3* — сборник бутадиена, *4* — отгонная колонна для стирола, *5* — смеситель, *6* — коагуляционный аппарат, *7* — сборник, *8* — фильтр, *9* — сушилка.

второй зоне лентоотливочной машины. Ленту каучука подают в многоярусную сушилку с максимальной темп-рой воздуха 140° С; после охлаждения до темп-ры ~40°С ленту опудривают тальком и сматывают в рулоны.

На основе низкотемпературных Б.-с. к. получают масло-, саже-, сажемаслонаполненные, а также смолонаполненные каучуки. Маслонаполненные Б.-с.к. изготовляют путем введения в латекс (после добавления прерывателей полимеризации и отгонки мономеров) нафтеновых или ароматич. минеральных масел, гл. обр. в виде водной эмульсии. В этом случае используют высокомолекулярные сополимеры, полученные в присутствии небольших количеств регулятора полимеризации или без него. Масло вводят в количестве 20—50 мас. ч. (здесь и далее количество ингредиентов указано в расчете на 100 мас. ч. каучука). При получении саженаполненных Б.-с. к. в латекс вводят водные дисперсии сажи типа SAF, ISAF, HAF, FEF и др. в количестве 40—100 мас. ч. Эти Б.-с. к. содержат обычно также 5—12,5 мас. ч. масла с высоким содержанием ароматич углеводородов. Сажемаслонаполненные Б.-с. к. содержат 40—90 мас. ч. сажи и 20—70 мас. ч. высокоароматич. масла Смолонаполненные Б.-с. к. получают смешением латекса Б.-с. к. с латексом сополимера бутадиена со стиролом, содержащим ~90% связанного стирола. Количество высокостирольного сополимера в этих Б.-с.к. 30—50 мас. ч. (см. *Наполненные каучуки*).

Кроме указанных выше Б.-с. к., низкотемпературной сополимеризацией бутадиена, стирола и небольших количеств (1—2%) метакриловой к-ты получают *карбоксилатные каучуки*. При добавлении в полимеризационную смесь 0,5% дивинилбензола синтезируют частично структурированные («сшитые») Б.-с. к. Разработан способ получения Б.-с. к. путем ионной полимеризации в органич. растворителях. По сравнению с эмульсионными эти Б.-с. к. имеют более регулярное строение, более узкое молекулярно-массовое распределение и пониженную среднюю мол. массу при отсутствии низкомолекулярных фракций. Изучается возможность получения Б.-с. к. структуры *цис*-1,4 методом эмульсионной полимеризации.

Товарная форма, типы и марки каучуков. Б.-с.к. выпускают в форме брикетов по 30 *кг* (при выделении каучука в виде крошки), упакованных в полиэтиленовую пленку и бумажные мешки, или рулонов по 80—100 *кг* (при выделении каучука в виде ленты), упакованных в тканевые мешки. Б.-с. к. имеют специфич. запах стирола и содержат след. примеси (в %): летучие вещества 0,15—0,35; зола, включая тальк, 0,25—2,0; свободные органич к-ты до 7,0, связанные до 0,75.

Б.-с. к. вырабатывают в СССР и многих зарубежных странах. В СССР выпускают широкий ассортимент низкотемпературных (ненаполненных, масло- и смолонаполненных) и высокотемпературных Б.-с. к. марок СКС (сополимеры со стиролом) и СКМС (сополимеры с α-метилстиролом). После названия марки обычно ставят цифры и буквы, указывающие на отличительные особенности сополимера данного типа (содержание стирола в исходной смеси мономеров, условия полимеризации и др.). Напр., каучук марки СКС-30АРК (тип 1500)— сополимер 70 мас ч бутадиена и 30 мас. ч. стирола низкотемпературной полимеризации (буква А), с регулированной мол. массой или жесткостью (буква Р), полученный в присутствии мыл к-т канифоли (буква К), каучук СКМС-30АРКМ-27 (тип 1712) — маслонаполненный, содержащий 27% (или 37,5 мас. ч.) масла. Отечественные Б.-с. к. большинства марок содержат 1—2 мас. ч. окрашивающего стабилизатора. Жесткость низкотемпературных Б.-с. к. 6—8 *н* (600—800 *гс*), большинства высокотемпературных—20—40 *н* (2—4 *кгс*).

Таблица 4. Характеристика наиболее распространенных типов зарубежных ненаполненных бутадиен-стирольных каучуков

Тип *	Эмульгатор	Стабилизатор **	Вязкость по Муни при 100 °С (4 *мин*)
1000	Мыло жирных к-т	о	44—52
1001	»	с	44—52
1006	»	н	46—54
1009	»	н	115—135
1013	»	н	40—50
1500	Мыло к-т канифоли	о	46—58
1502	Смесь мыл к-т канифоли и жирных к-т	н	46—58
1503	Мыло жирных к-т	н	46—58
1509	Смесь мыл к-т канифоли и жирных к-т	н	30—38

* Б.-с.к. типов 1000—1009 и 1500—1509 содержат 22,5—24,5% связанного стирола, типа 1013—42—44%. ** «о» — окрашивающий стабилизатор, «с» — слабоокрашивающий, «н» — неокрашивающий, количество стабилизатора 1—1,75 мас. ч

За рубежом Б.-с. к. выпускают под названиями: а м е р и п о л, с и н п о л, ф и л п р е н — США, к р и л е н, п о л и с а р — Канада, и н т о л — Англия, э у р о п р е н — Италия, н и п о л — Япония, д у р а н и т, б у н а т е к с — ФРГ, к а р и ф л е к с S — Франция, Голландия, п е т р о л е к с — Бразилия, а у с т р а п о л Австралия, с и н а п р е н — Индия, б у н а S — ГДР, КЭРС — ПНР, к а р о м — СРР, к р а л е к с — ЧССР и т. д. Характеристика зарубежных Б.-с. к. приведена в табл. 4,5.

В США, помимо эмульсионных Б.-с. к., вырабатываются также каучуки, синтезируемые ионной сополимеризацией в органических растворителях: с о л и р е н (обычный и маслонаполненный), д ю р а д е н, с т е р е о н.

Таблица 5. Характеристика наиболее распространенных типов зарубежных масло- и сажемаслонаполненных бутадиен-стирольных каучуков

Тип *	Эмульгатор	Стабилизатор **	Масло		Сажа		Вязкость по Муни при 100° С (4 *мин*)
			Тип	Количество, мас ч.	Тип	Количество, мас ч	
1708	Мыло жирных к-т	н	нафтеновое	37,5	—	—	50—65
1712	Смесь мыл к-т канифоли и жирных к-т	о	высокоароматич	37,5	—	—	45—60
1778	»	н	нафтеновое	37,5	—	—	45—60
1713	»	н	»	50	—	—	38—56
1714	»	о	высокоароматич.	50	—	—	52
1606	Мыло к-т канифоли	о	»	10	HAF	52	46—56
1608	»	о	»	12,5	ISAF	52	50—60
1808	Смесь мыл к-т канифоли и жирных к-т	о	»	50	HAF	75	45—57
1814	»	о	»	50	ISAF	75	58

* Б.-с.к типа 1606 и 1608 изготовляют на основе каучука типа 1500, Б.-с к. типа 1808 и 1814—на основе каучука типа 1712. ** «о» — окрашивающий стабилизатор, «н» — неокрашивающий, количество стабилизатора 1—1,75 мас. ч.

Резиновые смеси. Смеси на основе Б.-с. к. характеризуются сравнительно невысокой конфекционной клейкостью и несколько повышенной (по сравнению со смесями на основе натурального каучука) адгезией к металлу. Вследствие повышенного эластич. восстановления смеси имеют относительно большую усадку. Для смесей, содержащих небольшие количества наполнителей, характерна неровная поверхность. Правильный выбор рецептуры позволяет в значит. степени устранить недостатки технологических свойств смесей из этих каучуков. Б.-с. к. смешивают с натуральным каучуком в различных соотношениях с целью получения композиций, обладающих улучшенной клейкостью. Вулканизаты таких смесей имеют повышенные физико-механич. свойства и температуростойкость. Клейкость повышается при замене 20—30 мас. ч. Б.-с. к. на натуральный каучук, физико-механич. свойства — при замене 10 мас. ч. В нек-рых случаях для улучшения технологич. свойств смесей (шприцуемости, способности к формованию) к Б.-с. к. добавляют до 25 мас. ч. бутадиен-стирольного сополимера, частично структурированного дивинилбензолом.

Вулканизаты на основе композиций Б.-с. к. с бутадиен-нитрильным и хлоропреновым каучуками, а также тиоколом обладают повышенной стойкостью к действию растворителей. При смешении Б.-с. к. с полиизобутиленом повышаются динамические свойства вулканизатов.

Наполнители. Ненаполненные вулканизаты на основе Б.-с к. не изготовляют, т. к. они имеют низкую прочность при растяжении [2—3,5 *Мн/м*^{2} (20—35 *кгс/см*^{2})] Ассортимент наполнителей для Б.-с. к. разнообразен; лучшие наполнители — сажи; обычно их содержание в смесях составляет ок. 50 мас. ч. Применение канальных газовых саж (типа EPC, MPC) обеспечивает получение вулканизатов с лучшим сопротивлением раздиру, активных печных саж (типа HAF, ISAF, SAF) — вулканизатов с высокими модулем, прочностью, износостойкостью. При необходимости получения вулканизатов, обладающих высокой прочностью, но низким модулем, применяют низкоструктурные сажи типа SAF-LS, ISAF-LS, ISAF-VLS, HAF-LS, HAF-VLS (см. также *Наполнители резин*). С увеличением количества печных активных саж возрастают вязкость смесей по Муни и их склонность к подвулканизации, повышаются теплообразование, твердость и модуль вулканизатов. Канальные газовые и термич. сажи замедляют, а печные активные сажи ускоряют вулканизацию смесей на основе Б.-с. к.

В смесях из Б.-с. к. с неокрашивающими антиоксидантами применяют активные минеральные наполнители (до 100 мас. ч.), к-рые по их усиливающему действию располагаются в след. ряд: тонкодисперсная двуокись кремния > гидратированные силикаты Al и Ca > активный осажденный $CaCO_3$. Наиболее активные минеральные наполнители повышают жесткость (вязкость) смесей, что затрудняет их переработку. Для улучшения диспергирования минеральных наполнителей в смесях применяют 5—10 мас. ч. кумароно-инденовых смол. Активные минеральные наполнители замедляют вулканизацию; в этих случаях в смеси вводят, кроме ZnO и стеариновой к-ты, и другие активаторы вулканизации (2—4 мас. ч) — триэтаноламин, диэтаноламин, диэтиленгликоль. Для повышения эффекта усиления Б.-с. к. минеральными наполнителями, в особенности двуокисью кремния, используют высокотемпературную обработку смесей на вальцах или в резиносмесителях при ~150° С. Для получения резин на основе Б.-с. к. с определенным комплексом свойств широко применяют комбинации различных активных минеральных наполнителей, напр. смесь активного осажденного мела, придающего вулканизатам высокую прочность при растяжении, но низкий модуль, с каолином, позволяющим получать вулканизаты с высоким модулем.

Пластификаторы. В смесях, наполненных сажей, используют гл. обр. высокоароматич. продукты нефтепереработки, к-рые облегчают диспергирование наполнителей и в меньшей степени, чем пластификаторы других типов, снижают физико-механич. свойства вулканизатов. Для повышения клейкости смесей применяют кумароно-инденовые и феноло-формальдегидные смолы; для улучшения морозостойкости вулканизатов — дибутилфталат, дибутилсебацинат. Обрабатываемость, способность сохранять форму и др. технологич. свойства смесей улучшаются при введении до 5 мас. ч. фактиса и рубракса.

Антиоксиданты и антиозонанты. Б.-с. к. требуют, как правило, дополнительного введения в них антиоксидантов (помимо вводимых при получении), а также антиозонантов, в особенности при эксплуатации изделий в динамич. условиях. В качестве антиоксидантов сажевых резин применяют N-фенил-β-нафтиламин (неозон Д), производное 2,2,4-триметил 1,2-дигидрохинолина (флектоль II), для светлоокрашенных — продукты конденсации фенолов с альдегидами (напр., нонокс WSP), 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол) и др. в количестве 1—2 мас. ч.

Наиболее эффективные антиозонанты — производные *п*-фенилендиамина (N-изопропил-N′-фенил-*п*-фенилендиамин — продукт 4010 NA, сантофлекс IP), N, N′-диоктил-*п*-фенилендиамин (UOP-88), N,N′-дифенил-*п*-фенилендиамин (продукт DPPD). Надежную защиту от озонного старения в условиях воздействия динамич. деформаций обеспечивает применение комбинации 0,5—

0,75 мас. ч. производных *п*-фенилендиамина и 0,75—1,0 мас. ч. 6-этокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (сантофлекс AW). Дополнительное введение ~1,5 мас. ч. воска эффективно гл. обр. для изделий, эксплуатируемых в статич. условиях.

Вулканизующие системы. Наиболее широко применяют серу в количестве 1,5—2 мас. ч. Для получения теплостойких резин в качестве вулканизующих агентов используют до 3 мас. ч. тетраметил- или тетраэтилтиурамдисульфида или комбинацию 1,5 мас. ч. тиурамдисульфида и 1,5 мас. ч. N, N'-дитиодиморфолина (сульфазан R). Вулканизаты с наилучшей теплостойкостью получают с применением 1,5—2 мас. ч. перекисей *трет*-бутила, кумила или др.

Б.-с. к. требуют применения бóльших количеств ускорителей вулканизации, чем натуральный каучук. Для вулканизации Б.-с. к. применяют ускорители класса тиазолов, тиурамов, дитиокарбаматов, гуанидинов и их разнообразные комбинации. Наибольшее значение имеют сульфенамидные производные меркаптобензтиазола: N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид (сантокюр, сульфенамид Ц), N-оксидиэтилен-2-бензтиазолилсульфенамид (сантокюр MOR) и др. Эти ускорители применяют самостоятельно (1,0—1,25 мас. ч.) или в комбинации с альтаксом, тиурамом, дифенилгуанидином (напр., 1 мас. ч. сантокюра и 0,125 мас. ч. тиурама).

Смеси на основе Б.-с. к. достаточно стойки к подвулканизации. В нек-рых случаях, особенно при изготовлении смесей на основе комбинации Б.-с. к. и натурального каучука, в качестве замедлителей подвулканизации используют фталевый ангидрид (0,25—1,0 мас. ч.), N-нитрозодифениламин (0,25—0,75 мас. ч.), трихлормеламин (~0,5 мас. ч.) или др.

Переработка каучуков. Б.-с. к. перерабатывают на обычном оборудовании резиновых заводов с применением тех же методов, что и при переработке натурального каучука. Низкотемпературные Б.-с. к. обладают лучшими технологич. свойствами, чем высокотемпературные. С повышением содержания связанного стирола технологич. свойства Б.-с. к. улучшаются. Б.-с. к., полученные ионной полимеризацией в органич. растворителях, уступают по технологич. свойствам эмульсионным.

Пластикация. Низкотемпературные Б.-с. к. обычно не пластицируют, т. к. их широкий ассортимент позволяет выбрать полимер с требуемыми пластоэластич. свойствами. Жесткие высокотемпературные каучуки подвергают термоокислительной пластикации [130—140 °С, давление воздуха ~0,3 *Мн/м²* (~3 *кгс/см²*)] или пластикации в присутствии 0,5 мас. ч. пентахлортиофенола, тио-β-нафтола, *о,о*-дибензамидодифенилдисульфида (пептон 22). Термоокислительная пластикация в течение 35—40 *мин* позволяет получить из каучука с жесткостью 20—35 *н* (2000—3500 *гс*) каучук с жесткостью 3—4,5 *н* (300—450 *гс*). Деструкция Б.-с. к. ускоряется также в присутствии пластификаторов нефтяного происхождения (минеральных масел и др.).

Изготовление смесей. В резиносмесителях (частота вращения роторов 40 — 60 *об/мин*) смеси готовят гл. обр. в две стадии: 1) изготовляют сажевую маточную смесь (~2,5 *мин*); 2) маточную смесь смешивают с остальными ингредиентами (~1,5 *мин*). Равномерность распределения сажи, особенно тонкодисперсной, в Б.-с. к. при скоростном смешении улучшается в случае раздельного введения сажи и пластификатора; поэтому последний обычно вводят во второй стадии.

Каландрование смесей на основе Б.-с. к. не имеет специфич. особенностей. Темп-ра каландрования, как правило, на несколько °С ниже, чем для смесей из натурального каучука.

Шприцевание смесей на основе Б.-с. к. протекает, как правило, без затруднений, но с меньшей скоростью, чем смесей из натурального каучука. Смеси характеризуются большой усадкой, к-рая м. б. уменьшена при правильном выборе типа и количества наполнителя.

Вулканизация. Темп-ра серной вулканизации Б.-с. к. лежит в пределах 143—180°С, бессерные вулканизаты (напр., перекисные) получают при 180—210°С. Б.-с. к. способны также к радиационной вулканизации.

Свойства вулканизатов. Резины на основе низкотемпературных Б.-с. к., содержащих активные сажи, превосходят по прочностным свойствам вулканизаты высокотемпературных каучуков. Вулканизаты маслонаполненных Б.-с. к. уступают вулканизатам из ненаполненных по прочности при растяжении, сопротивлению раздиру, эластичности по отскоку, морозостойкости (табл. 6). Нек-рые физико-механич. свойства вулканизатов (прочность при растяжении, сопротивление раздиру, морозостойкость) зависят также от содержания в Б.-с. к. связанного стирола (табл. 7). Сажевые вулканизаты Б.-с. к. уступают вулканизатам натурального каучука по эластичности, сопротивлению раздиру, температуростойкости, теплообразованию,

Таблица 6. Физико-механические свойства вулканизатов смесей на основе низкотемпературных бутадиен-стирольных каучуков

Показатели	СКМС-30 АРК *	СКМС-30АРКМ-27**
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	31 (310)	23 (230)
Модуль при растяжении 300%, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	7,3 (73)	6 (60)
Сопротивление раздиру, *кн/м*, или *кгс/см*		
при 20 °С	54	39
при 100 °С	40	20
Относительное удлинение, %	680	660
Остаточное удлинение, %	14	15
Эластичность по отскоку, %		
при 20°С	38	31
при 100°С	50	54
Твердость по ТМ-2	65	59
Темп-ра хрупкости, °С	—53	—45
Теплообразование на флексометре ФР-2		
остаточная деформация, %	2,8	2,1
темп-ра, °С	77	60
Коэфф теплового старения (72 *ч* при 100°С)		
по прочности	0,70	0,65
по относительному удлинению	0,50	0,46
Коэфф температуростойкости при 100°С		
по прочности	0,33	0,23
по относительному удлинению	0,62	0,49

* Состав смеси (мас ч): каучук — 100,0, ZnO — 5,0, стеариновая к-та — 1,5, сажа ДГ-100—40,0, альтакс — 3,0; сера — 2,0. Вулканизация 80 *мин* при 143 °С ** Состав смеси (мас ч): каучук — 100,0; ZnO — 5,0; сажа — ДГ-100—40,0; альтакс — 2,75, сера — 2,0 Вулканизация 60 *мин* при 143 °С.

Таблица 7. Физико-механические свойства вулканизатов высокотемпературных бутадиен-стирольных каучуков с различным содержанием связанного стирола

Показатели	8—10 %	25—28 %	45—48 %
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	20 (200)	25 (250)	27 (270)
Относительное удлинение, %	600	600	560
Сопротивление раздиру, *кн/м*, или *кгс/см*	71	89	95
Эластичность по отскоку, %	42	40	32
Истираемость, *см³/(квт ч)*	260	230	200
Темп-ра хрупкости, °С	—75	—52	—14

сопротивлению многократным деформациям изгиба и растяжения, но превосходят их по сопротивлению тепловому и естественному старению и износостойкости. Вулканизаты Б.-с. к., полученных ионной сополимеризацией в органич. растворителях, характеризуются лучшими морозостойкостью, эластичностью, износостойкостью и меньшим теплообразованием, чем вулканизаты эмульсионных Б. с. к. (табл. 8).

Таблица 8. Физико-механические свойства вулканизатов смесей на основе бутадиен-стирольных каучуков, синтезированных в эмульсии и в растворе

Показатели	Эмульсионный Б.-с. к.	Растворный Б.-с. к.
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	26 (260)	25 (250)
Относительное удлинение, %	600	600
Эластичность по отскоку, %	61	68
Твердость по ТМ-2	61	62
Теплообразование, °С	37	31
Относительная ходимость шин, %	100	110

Вулканизаты сажевых смесей на основе Б.-с. к. достаточно стойки к действию конц. и разб. к-т и щелочей, спиртов, кетонов, эфиров, набухают в алифатич. и ароматич. углеводородах, CCl_4, минеральных маслах, растительных и животных жирах. По стойкости к набуханию в дизельном масле, бензине, бензоле вулканизаты Б.-с. к. превосходят вулканизаты натурального каучука, по стойкости к водопоглощению и газопроницаемости — практически равноценны вулканизатам натурального каучука, но неск. уступают последним по паропроницаемости.

По диэлектрич. свойствам вулканизаты Б.-с. к. и натурального каучука равноценны; уд. объемное электрич. сопротивление вулканизатов Б.-с. к. составляет 7 *Том м* ($7 \cdot 10^{14}$ *ом·см*).

Применение каучуков. Б.-с. к.— наиболее распространенные синтетич. каучуки; их ежегодное производство в капиталистических странах составляет 3,2 млн. *т*.

Основная область применения Б.-с. к.— производство шин. Напр., в США потребление Б.-с. к. в шинной промышленности составило в 1967 ок. 66% от общего объема потребления этих каучуков. Кроме того, Б.-с. к. широко используют в производстве транспортерных лент, рукавов, различных формовых и неформовых резино-технич. изделий, обуви и др. изделий народного потребления. Нек-рые сорта Б.-с. к., не содержащие примесей, поглощающих воду, применяют в кабельной промышленности. Б.-с. к., содержащие 8—10% связанного стирола, используют для изготовления изделий, эксплуатируемых при низких темп-рах. На основе Б.-с. к. изготовляют также защитные резины, стойкие к воздействию γ-радиации.

Лит. Справочник химика, т. 6, 2 изд., Л., 1967, Пенн В. С., Технология переработки синтетических каучуков, [пер. с англ.], М., 1964, Синтетический каучук, под ред. Г. Уитби, пер. с англ., Л., 1957; Литвин О. Б., Основы технологии синтеза каучуков, 2 изд., М., 1964, Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1, М., 1953, Encyclopedia of polymer science and technology, v. 2, N.Y.—[a o], 1965; v. 5, N.Y.—[a o], 1966, Бородина И. В., Никитин А. К., Технические свойства советских синтетических каучуков, М.—Л., 1952, Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О., Химия и технология синтетического каучука, Л., 1970, Справочник резинщика. Материалы резинового производства, М., 1971, с. 61

И. И. Радченко, С. Л. Фишер, М. А. Рабинерзон, А. М. Перминов.

БУТВАР — см. *Поливинилбутираль*.

БУТЕНОВ ПОЛИМЕРЫ (polybutenes, Polybutene, polybutènes).

Бутены (Б.). Для получения Б. п. используют мономеры бутен-1, бутен-2, изобутен (см. *Изобутилена полимеры*), циклобутен и 3-метилбутен-1 (см. *Метилбутена полимеры*). Бутен-1 (α-бутилен) $CH_3CH_2CH=CH_2$ и бутен-2 (β-бутилен) $CH_3CH=CHCH_3$, к-рый может существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров,— бесцветные газы с резким неприятным запахом, хорошо растворимые в этаноле и эфире; растворимость в воде Б.-1 1,86 *г/л*; *цис*- и *транс*-бутены-2 в воде не растворяются. С воздухом в объемной концентрации 1,7—9,0% Б. образуют взрывчатые смеси. Нек-рые свойства этих мономеров приведены в таблице.

Б. могут присоединять водород, галогены, галогеноводороды; при окислении в обычных условиях они образуют гликоли, обесцвечивают щелочной р-р $KMnO_4$, а при более энергичном окислении распадаются по двойной связи с образованием к-т и кетонов. Под действием катализаторов Б. полимеризуются по двойной связи.

Б.-1 получают дегидратацией *н*-бутилового спирта или взаимодействием винилбромида и диэтилцинка, Б.-2 — при пропускании *н*-бутана через катализатор Al_2O_3—Cr_2O_3 при 600 °С или взаимодействием изобутилового спирта с H_2SO_4. В пром-сти Б. получают при термич. или каталитич. крекинге нефти с последующей ректификацией или селективной адсорбцией крекинг-газа. Используемый для полимеризации бутен должен содержать не менее 95,5% Б. Обычные примеси в Б.— бутан, к-рый не мешает полимеризации, и вода, к-рую необходимо тщательно удалять. С этой целью газ пропускают под давлением через колонки, заполненные последовательно $CaCl_2$, сплавом Al_2O_3 с P_2O_5 и молекулярными ситами. Допустимое содержание водяных паров в Б. не более 0,00012%, кислорода

Физические свойства бутенов

Показатели	Бутен-1	*цис*-Бутен-2	*транс*-Бутен-2
Темп-ра кипения, °С	—6,26	3,73	0,88
Темп-ра плавления, °С	—190	—139,3	—105,8
Плотность при 15,6 °С, *г/см³*	0,6013	0,6271	0,6100
Показатель преломления n_D^{20}	1,3792	1,3946	1,3862
Критич. давление, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	4,02 (41,0)	4,15 (42,4)	—
Критич. темп-ра, °С	146,4	157	—
Критич плотность, *г/см³*	0,234	0,238	—
Давление пара при 37,8° С, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	0,414 (4,23)	0,313 (3,19)	0,343 (3,50)
Молярная теплоемкость в стандартных условиях, *дж/(моль К)* [*кал/(моль °С)*]			
C_p°	85,70 [20,47]	78,98 [18,86]	87,88 [20,99]
C_v°	71,13 [16,99]	—	—
Уд теплоемкость жидкости при 15,6° С и 101 325 *н/м²* (1,033 *кгс/см²*), *кдж/(кг К)* [*кал/(г·°С)*]	1,25 [0,299]	1,24 [0,295]	1,25 [0,299]
Энтропия в стандартных условиях S°, *дж/(моль·К)* [*кал/(моль К)*]	305,8 [73,04]	301,0 [71,90]	296,7 [70,86]
Стандартная теплота образования ΔH°, *кдж/моль* (*ккал/моль*)	—0,13 (—0,03)	—6,99 [—1,67]	—11,2 (—2,67)
Стандартная свободная энергия образования ΔF°, *кдж/моль* (*ккал/моль*)	71,55 (17,09)	65,90 [15,74]	63,14 (15,08)
Теплота сгорания при 20° С, *Мдж/моль* (*ккал/моль*)	2,719 (649,45)	2,712 (647,81)	2,703 (646,81)
Теплота испарения при 1 *кгс/см²* и темп-ре кипения, *кдж/кг* (*кал/г*)	393 (93,9)	419 (100)	408 (97,5)

0,0005% (по объему). Б.— сильные наркотики (допустимая концентрация в воздухе 0,1 *г/м*³).

Полибутены. На окиснохромовых катализаторах Б.-1 полимеризуется с хорошим выходом (75%) атактич. каучукоподобного полимера; изомеры Б.-2 — с незначительным выходом (~5%) жидких низкомолекулярных продуктов. При полимеризации смеси изомеров Б.-2 на нейтральной окисной поверхности образуется с небольшим выходом (~1%) маслообразный (мол. масса ~500) растворимый полимер *цис*-Б.-2, а на $AlCl_3$ или $AlBr_3$ — маслообразный продукт, растворимый в бутане. На катализаторах Циглера — Натта Б.-1 легко полимеризуется с образованием изотактич кристаллич. полибутена-1 (П.) мол. массы 50 000—100 000 в зависимости от условий синтеза, а Б.-2 — с изомеризацией и образованием кристаллич. полибутена-1 мол. массы ~100 000.

П. может существовать в синдиотактич. и изотактич. конфигурациях. Для изотактич. кристаллич. П. известны три полиморфные модификации: гексагональная, тетрагональная и орторомбич. (модификации I, II и III соответственно). Образование той или иной модификации зависит от условий кристаллизации. При переходе П. из жидкого в твердое состояние вначале образуется метастабильная модификация II, самопроизвольно переходящая в стабильную форму I.

По плотности (0,92 *г/см*³), темп-ре плавления (124—130° С), прочности, жесткости и твердости изотактич. П. (степень изотактичности >95%) занимает промежуточное положение между полиэтиленами низкой и высокой плотности. Он обладает высокой устойчивостью к растрескиванию под напряжением и очень низкой ползучестью при длительной механич. нагрузке, высокой износостойкостью.

Для кристаллич. П. характерны обратимые высокоэластич. деформации: при растяжении пленок на 100% обратимая деформация составляет 80—85%, а при растяжении на 50% образец мгновенно возвращается в исходное состояние. Изотактич. кристаллич. П. хорошо растворяется в *н*-алкилацетатах.

П. перерабатывают теми же методами и так же легко, как полиэтилен высокой плотности (см. *Этилена полимеры*), несмотря на значительно бо́льшую мол. массу. Трубы из П. превосходят по качеству трубы из полиэтилена и полипропилена. П. применяют для изготовления кабельных и антикоррозионных покрытий, прокладок для химич. аппаратуры, а также для придания гидрофобных свойств бумаге, фольге, текстилю и искусственной коже.

Масштабы производства П. пока невелики (в США — несколько тысяч тонн в год; в др. странах в промышленном масштабе П. не производят).

Лит Гейлорд Н, Марк Г., Линейные и стереорегулярные полимеры, пер. с англ., М., 1962. Friedlander H. Z, J. Polymer Sci., pt C, № 4, 1291 (1964), Топчиев А. В. [и др.], ДАН СССР, 124, № 6, 1255 (1959), Natta G., Corradini P., Bassi I. W., Makromol. Chem, 21, H 3, 240 (1956), Пленковский, Уммингер, Хим. и технол. полимеров, № 8, 65 (1966), Каргин В. А, Соголова Т. И, Царевская И. Ю., ДАН СССР, 168, № 1, 143 (1966) *Г. А. Орешкина.*

БУТИЛАКРИЛАТНЫЕ КАУЧУКИ — см. *Акрилатные каучуки.*

БУТИЛКАУЧУК (butyl rubber, Butylkautschuk, caoutchouc butyle).

Содержание:

Структура и физические свойства каучука 352
Химические свойства каучука 352
Получение каучука 353
Товарная форма, типы и марки каучука 355
Переработка каучука 355
Резиновые смеси 356
Вулканизацич каучука 357
Свойства вулканизатов 360
Применение каучука 361
Галогенированный бутилкаучук 362

Бутилкаучук — продукт сополимеризации изобутилена и небольшого количества (1—5%) изопрена.

Структура и физические свойства каучука. В макромолекуле Б. более 99% звеньев изопрена присоединены в положении 1,4. Молярная концентрация ненасыщенных связей в макромолекулах Б. составляет 0,6—3%. Мол. масса промышленных типов Б. находится в пределах 300 000—700 000. Б. аморфен в широком диапазоне температур. Кристаллизация Б. обнаруживается при больших растяжениях (свыше 500%).

Б. легче растворяется в углеводородах жирного ряда, чем в ароматических, не растворим в спиртах, простых и сложных эфирах, кетонах, диоксане, этилацетате, а также в растворителях, содержащих амино- и нитрогруппы (анилин, нитробензол и др.). Б. отличается низкой газопроницаемостью, превосходя в этом отношении все известные каучуки, за исключением тиокола, причина этого — высокая плотность упаковки макромолекул Б., связанная с их линейным строением и небольшим размером боковых метильных групп. По диэлектрическим свойствам Б. превосходит каучуки др. типов, в том числе и натуральный. Ниже приведены нек-рые физические свойства Б.:

Плотность при 26—27 °С, *г/см*³ . .	0,92
Показатель преломления n_D^{25} . . .	1,5078—1,5081
Темп-ра стеклования, °С	ок —69
Плотность энергии когезии, *Мдж/м*³ (*кал/см*³)	271 (64,8)
Уд. теплоемкость, *кдж/(кг* К) [*кал/(г* °С)]	1,94 [0,464]
Коэфф. теплопроводности, *вт/(м* К) [*ккал/(м ч*·°С)]	0,091 [0,078]
Коэфф газопроницаемости $P \cdot 10^{18}$, *м²/(сек н/м²)* [P 10^9, *см²/(сек кгс/см²)*]	
H_2	54,3 [53,2]
O_2	9,77 [9,58]
N_2	2,44 [2,39]
Коэфф. диффузии для O_2 (D 10^6), *см²/сек* .	0,08
Коэфф растворимости газов, *м²/н* [1/(*кгс/см²*)]	
H_2	0,36 10^{-6} [0,035]
O_2	1,20 10^{-6} [0,118]
N_2	0,54 10^{-6} [0,053]
Диэлектрич проницаемость	
1 *кгц*	2,30—2,35
50 *Мгц*	2,2—2,3
1,3 *Ггц* .	2,12
Тангенс угла диэлектрич потерь	
1 *кгц*	0,0005—0,0009
50 *Мгц*	0,0003—0,0009
1,3 *Ггц*	0,0004

Химические свойства каучука. Благодаря небольшому содержанию двойных связей Б. стоек к действию кислорода; интенсивная деструкция наблюдается при темп-рах выше 120°С. При воздействии ближнего УФ-света Б. сильно деструктируется, что приводит к появлению липкости. По стойкости к действию озона, а также к комбинированному действию озона и света, Б. превосходит натуральный, бутадиен-стирольный, бутадиен-нитрильный каучуки. Озоностойкость Б. возрастает с уменьшением его ненасыщенности. В отличие от натурального и бутадиен-стирольного каучуков, Б. мало подвержен структурным изменениям под влиянием солей металлов переменной валентности (Cu, Mn, Fe).

Б. характеризуется очень низкой стойкостью к действию ионизирующих излучений, что объясняется присутствием в его цепи четвертичного атома углерода. Он легко реагирует с галогенами на свету; реакция сопровождается быстрым понижением мол. массы. При частичном галогенировании в мягких условиях (в р-ре при темп-рах ок. 20°С) галоген реагирует с Б., не вызывая заметной деструкции. В результате получают галогенированный Б. (о свойствах галогенированного Б. см. в конце статьи). Б. стоек к действию воды, кислот, некоторых растительных масел, смазочных веществ на основе эфиров.

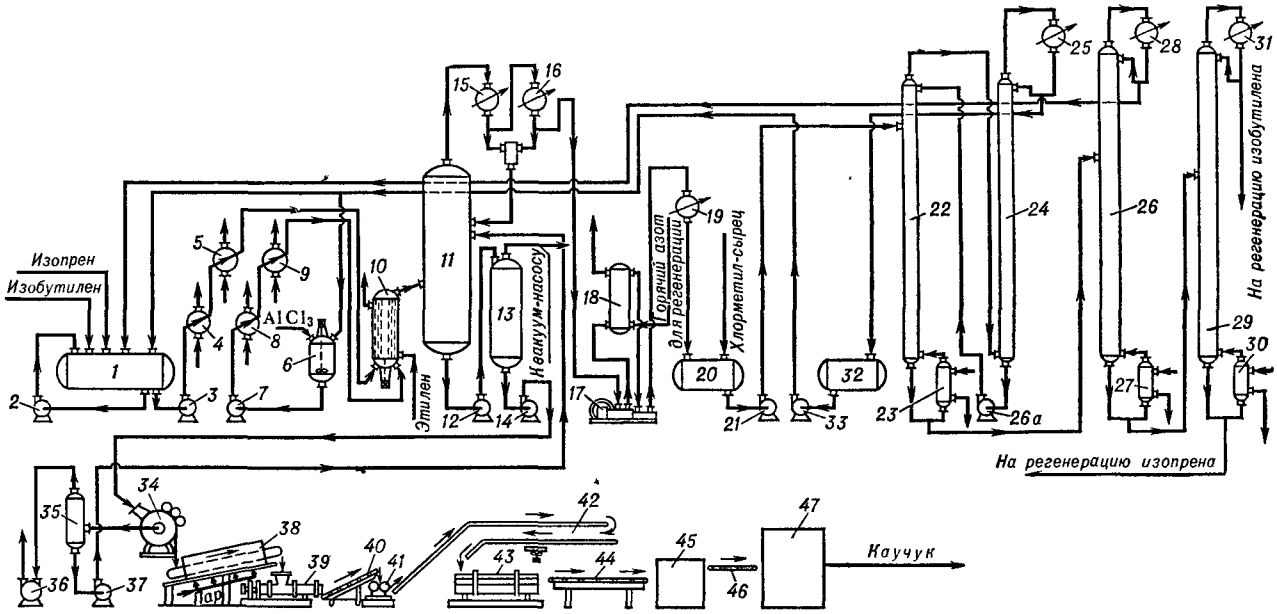
Б. достаточно стабилен при хранении, однако при длительном хранении (особенно в случае Б. повышенной ненасыщенности) он деструктируется и становится липким. С целью повышения стабильности в Б. вводят при его получении до 0,5% стабилизатора. В качестве последних применяют как окрашивающие *антиоксиданты* (N-фенил-β-нафтиламин и др. производные ароматич. аминов), так и неокрашивающие — производные фенола, резорцина, пирокатехина, гидрохинона, фосфорсодержащие соединения. Наиболее распространенные неокрашивающие антиоксиданты для Б.— 2,2-метилен-*бис*-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол), 2,5-ди-*трет*-бутилгидрохинон, три-(*п*-нонилфенил)-фосфит. Эффективную стабилизацию обеспечивает применение комбинации производных фенола с фосфорсодержащими соединениями.

Получение каучука. Б. получают катионной сополимеризацией изобутилена и изопрена в растворе CH_3Cl или C_2H_5Cl при темп-ре ок.—100°С; катализатор — $AlCl_3$. Процесс чувствителен к ничтожным количествам примесей кислородсодержащих соединений, обрывающих растущую цепь и снижающих мол. массу сополимера. К мономерам и растворителям предъявляют след. требования по содержанию в них различных примесей (в %): изобутилен — *н*-бутилена не более 0,2, спиртов не более 0,002, влаги не более 0,002; изопрен — пиперилена и изоамилена не более 1,0, карбонильных соединений не более 0,0009, влаги не более 0,002; хлористый метил — влаги не более 0,002, отсутствие диметилового эфира, иона хлора, непредельных соединений.

Принципиальная технологич. схема получения Б. приведена на рисунке. Охлажденную (ок. —95° С) шихту изобутилена, изопрена и CH_3Cl-ректификата подают в нижнюю часть полимеризатора *10*, в к-ром поддерживают с помощью жидкого этилена темп-ру ок. —100°С. В аппарате *6* готовят р-р $AlCl_3$ в CH_3Cl-ректификате, к-рый после охлаждения до темп-ры ок. —90° С также подают в нижнюю часть полимеризатора *10*. Шихта и р-р катализатора поступают в полимеризатор непрерывно, вытесняя соответствующий объем реакционной смеси, содержащей 8—12% полимера, 10—15% мономеров и CH_3Cl. Реакционную смесь подают в водный дегазатор *11*, в к-ром поддерживают постоянный уровень воды с темп-рой ~70° С.

В дегазаторе *11* испаряются основная часть мономеров и CH_3Cl; в вакуумном дегазаторе *13*, куда затем поступает Б. с водой, удаляют остатки мономеров и CH_3Cl. Для предотвращения слипания частиц Б. в дегазаторы вводят до 2% (от массы каучука) стеарата цинка в виде водной суспензии. При изготовлении стабилизированного Б. в суспензию добавляют соответствующий противостаритель. Из вакуумного дегазатора *13* каучук с водой подают на установку выделения, сушки и обработки. Сушку производят в воздушной сушилке *38* при темп-ре воздуха 110—120° С или в червячно-отжимном прессе (на рис. не показан). Перед сушкой в воздушной сушилке крошку Б. отделяют от воды на барабанном вакуум-фильтре *34*, где крошку каучука дополнительно промывают умягченной водой и отжимают от влаги прижимными валиками. Влажность Б., поступающего в сушилку, 40—50%, после сушилки — 0,5%. Поверхность ленточного транспортера во избежание прилипания каучука опрыскивают касторовым маслом или эмульсией силиконового масла. Нагретый Б. поступает в шприц-машину *39*, из к-рой выходит в виде ленты шириной ~180 *мм* и толщиной ~9 *мм*. На вальцах *41* с темп-рой валков 110—120° С из Б. удаляются остатки влаги и др. летучих продуктов.

При сушке Б. в червячно-отжимном прессе каучук с водой поступает из дегазатора *13* на вибрационное сито, где крошка каучука отделяется от воды, а затем в червячно-отжимной пресс, где под вакуумом при 140—155°С влага удаляется из Б. практически полностью.



Принципиальная технологическая схема получения бутилкаучука *1* — емкость для приготовления шихты, *2*, *3*, *7*, *12*, *14*, *21*, *26а*, *33*, *37* — насосы, *4*, *5*, *8*, *9*, *15*, *16*, *19* — холодильники; *6* — аппарат для приготовления р-ра катализатора; *10* — полимеризатор, *11* — водный дегазатор, *13* — вакуумный дегазатор; *17* — компрессор, *18* — осушитель, *20* — емкость для приема возвратных продуктов, *22*, *24*, *26*, *29* — ректификационные колонны, *23*, *27*, *30* —кипятильники, *25*, *28*, *31* — дефлегматоры, *32* — емкость для CH_3Cl-ректификата; *34* — вакуум-фильтр, *35*— вакуум-ресивер; *36* — вакуум-насос, *38* — сушилка, *39* — шприц-машина с профилирующей головкой; *40*, *44*, *46* — конвейеры, *41* — вальцы, *42* — охлаждающий конвейер, *43* — резательно-брикетирующая машина, *45* — машина для автоматич. упаковки брикетов в полиэтиленовую пленку; *47* — машина для укладки брикетов в контейнеры.

Товарная форма, типы и марки каучука. Б. выпускают в виде брикетов по ~30 *кг*, упакованных в полиэтиленовую пленку. Цвет Б. может быть от светло- до темно-желтого в зависимости от типа антиоксиданта. Промышленный Б. содержит (в % от массы каучука): летучих — 0,2; золы — 0,35; стеарата Zn—2,0.

Торговые марки Б. различаются по вязкости, ненасыщенности и типу противостарителя (табл. 1,2).

Таблица 1. Характеристика бутилкаучука, выпускаемого в СССР

Марки	Вязкость по Муни при 100° С (8 *мин*)	Ненасыщенность, мол %
БК-0845	45±4	0,8±0,2
БК-1675	75±5	1,6±0,2
БК-2045	45±4	2,0±0,2
БК-2545	45±4	2,8±0,2

Таблица 2. Приблизительно эквивалентные марки бутилкаучука, выпускаемого в разных странах

Бутилкаучук (СССР)	Полисарбутил (Канада)	Тотал-бутил (Франция)	Инджей-бутил (США) Эссо-бутил (Англия)	Бюкарбутил (США)
БК-0845Т	100	S 04	035	1000S
БК-0845Н	—	—	—	1000NS
БК-1675Т	—	S 27	218	5000S
БК-1675Н	301	N27	268	5000NS
БК-2045Т	400	S 34	325	6000S
БК-2045Н	402	N34	365	6000NS
БК-2545Н	600	—	—	—

Примечание. Буквы Т и S обозначают каучук, содержащий окрашивающий противостаритель, буквы Н, N, NS — каучук, содержащий неокрашивающий противостаритель.

Переработка каучука. Б. перерабатывают на обычном оборудовании резиновых заводов. Оборудование должно быть тщательно очищено, т. к. присутствие в смесях на основе Б. даже небольших количеств ненасыщенных каучуков и ингредиентов препятствует последующей вулканизации Б.

Пластикация Б. на вальцах неэффективна. Б. можно обрабатывать в резиносмесителе при ~140° С в присутствии ускорителей пластикации — ксилилмеркаптанов, пентахлортиофенола и др. Последние применяют обычно только при пластикации Б., предназначенного для *герметизирующих составов.*

Изготовление смесей на основе Б. производят на вальцах и в резиносмесителе. Наиболее эффективный метод — двухстадийное смешение. На первой стадии в резиносмесителе при 120—130° С изготовляют маточную смесь Б. с наполнителями, пластификаторами, активаторами вулканизации; во второй стадии на охлаждаемых вальцах вводят вулканизующие агенты и ускорители вулканизации. Объем загрузки компонентов смеси в камеру резиносмесителя должен быть на ~10% больше, чем при изготовлении смесей на основе натурального каучука. Средняя продолжительность изготовления смесей в резиносмесителе ~10 *мин.*

Высокотемпературная обработка. Смеси на основе Б. склонны к холодному течению и характеризуются низкой когезионной прочностью. Для устранения этих недостатков смеси дополнительно обрабатывают 10—20 *мин* в резиносмесителе при ~200° С. Такая обработка эффективна для смесей, наполненных газовой канальной или печными сажами. С целью уменьшения продолжительности и снижения темп-ры обработки применяют след. соединения (промоторы): смесь 25% *п*-динитрозобензола и 75% инертного минерального наполнителя (полиак или вулкафор BDN), смесь 33,3% N,4-динитрозо-N-метиланилина и 66,7% каолина (эластопар), *п*-хинондиоксим, дибензоил-*п*-хинондиоксим, алкилфеноло-формальдегидную смолу 101. Практич. применение нашли гл. обр. эластопар и, в меньшей степени, полиак, к-рые вводят в резиносмеситель одновременно с первой порцией наполнителей в количестве соответственно 1,0 и 0,1—0,2 мас. ч. (количество ингредиентов в смеси указано в расчете на 100 мас. ч. бутилкаучука). Смеси с эластопаром обрабатывают ~10 *мин* при 135° С, смеси с полиаком — не менее 15 *мин* при 180° С. В отличие от эластопара, полиак вызывает *подвулканизацию.* Высокотемпературная обработка в присутствии промоторов эффективна для смесей не только с сажами, но и с минеральными наполнителями (SiO_2, каолин). Высокотемпературная обработка, особенно в присутствии промоторов, способствует улучшению технологич. свойств смесей и свойств вулканизатов — модуля, прочности при растяжении, эластичности, износостойкости, диэлектрич. показателей, что связано, по-видимому, с лучшим распределением наполнителей и образованием дополнительных химич. связей между каучуком и наполнителями.

Каландрование. Для изготовления каландрованных пластин, а также промазки и обкладки текстильных материалов применяют смеси, содержащие 20—40 об. ч. наполнителей. Перед каландрованием смеси разогревают на вальцах 8—10 *мин* при 60—70° С. Примерные темп-ры валков каландра: верхнего 90—120° С, среднего 90—110° С, нижнего 80—100° С. Для облегчения каландрования в смеси вводят стеарин или опудривают валки каландра стеаратом цинка или тальком.

Шприцевание. Этим методом перерабатывают только наполненные смеси на основе Б. Наполнители вводят в следующих количествах (об. ч.): минеральные наполнители — не менее 30, сажу — не менее 20. Для получения смесей с малой усадкой применяют сажу типа HAF или тонкодисперсную двуокись кремния. Количество пластификаторов в смеси (5—25 мас. ч.) зависит от мол. массы каучука. Питание шприц-машины может производиться как холодной смесью, так и смесью, предварительно разогретой на вальцах при 60—70° С. Температурный режим шприцевания: в зоне загрузочной воронки 70° С, в головке 115°С, в мундштуке 125° С.

Резиновые смеси. Б. совмещается с полиэтиленом, полиизобутиленом, сополимерами изобутилена и стирола; на основе таких смесей получают вулканизаты с повышенной твердостью и хорошими диэлектрич. свойствами. Совместимость с полиэтиленом позволяет перерабатывать Б. в резиносмесителе при темп-рах выше 125° С вместе с полиэтиленовой пленкой, используемой для упаковки каучука. Б. не вулканизуется в присутствии каучуков с высокой ненасыщенностью (натурального и синтетич. изопренового, бутадиенового, бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного). Вулканизаты смесей Б. с 15—20 мас. ч. хлоропренового каучука и хлорсульфированного полиэтилена обладают повышенной теплостойкостью.

Наполнители. При изготовлении смесей на основе Б. применяют сажи, минеральные наполнители и их комбинации. Способность Б. к кристаллизации при растяжении обусловливает получение вулканизатов с высокой прочностью без применения наполнителей. При введении наполнителей в Б. с ненасыщенностью до 1,5 мол.% прочность вулканизатов (в сравнении с прочностью ненаполненных) не изменяется или снижается. В Б. с ненасыщенностью свыше 2 мол.% наполнители более эффективны. При использовании газовых канальных саж, а также саж типа ISAF, HAF получают вулканизаты с наибольшей прочностью при растяжении. Сажи всех типов повышают модуль, со-

противление раздиру, твердость, температуро-, тепло- и износостойкость вулканизатов. Вулканизаты с наибольшим модулем получают с применением саж типа ISAF, HAF, FEF, с наибольшим сопротивлением раздиру — с применением газовой канальной сажи. Оптимальные количества сажи — 50—70 мас. ч.

Из числа минеральных наполнителей применяют тонкодисперсную SiO_2, силикаты Ca и Al, TiO_2, ZnO, мел, каолин. Лучшие показатели модуля, прочности при растяжении, сопротивления раздиру получают с применением SiO_2. Минеральные наполнители, особенно ZnO, повышают теплостойкость саженаполненных вулканизатов Б.

Для вулканизатов Б., содержащих минеральные наполнители, характерна более высокая озоностойкость, чем для сажевых. Для получения огнестойких резин в качестве наполнителей применяют меламин или мочевину (50—100 мас. ч.).

Пластификаторы. В смесях на основе Б. используют только насыщенные соединения (5—10 мас. ч.), т. к. ненасыщенные пластификаторы замедляют вулканизацию Б. Наиболее широко применяют парафин, вазелин, вазелиновое масло. Введение до 25 мас. ч. вазелинового масла улучшает сопротивление резин изгибу при низких темп-рах. Применение парафина способствует улучшению озоностойкости вулканизатов, нефтяные масла и сложные эфиры ухудшают этот показатель. Для повышения клейкости смесей применяют кумароно-инденовые и алкилфеноло-формальдегидные смолы. Небольшие добавки фактиса способствуют улучшению технологических свойств смесей (скорости шприцевания и др.) и внешнего вида изделий. При использовании низкомолекулярного полиэтилена, а также стеариновой к-ты и стеарата цинка смеси на основе бутилкаучука меньше прилипают к оборудованию.

Антиоксиданты и антиозонанты. Поскольку Б. обладает высокой тепло- и озоностойкостью и содержит, как правило, антиоксиданты, дополнительное введение этих добавок в смеси не обязательно. При необходимости повышения атмосферостойкости вулканизатов используют вторичные ароматич. амины (напр., N, N′-диоктил-*n*-фенилендиамин) или их комбинации с микрокристаллич. восками, способствующими миграции антиозонанта на поверхность. Для повышения тепло- и светостойкости применяют дибутилдитиокарбамат Ni. При изготовлении светлоокрашенных изделий в смеси вводят антиоксиданты класса фенолов, гл. обр. 2,2-метилен-*бис*-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол). При вулканизации бутилкаучука алкилфеноло-формальдегидными смолами (см. ниже) следует применять антиоксиданты фенольного типа, т. к. в случае использования ароматических аминов образуются продукты их взаимодействия со смолами, не обладающие свойствами вулканизующих агентов.

Вулканизация каучука. Для вулканизации Б. используют гл. обр. серу, а также органич. полисульфиды, динитрозосоединения и алкилфеноло-формальдегидные смолы.

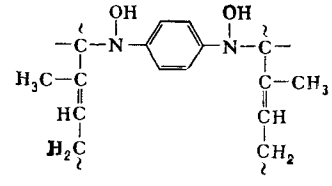
Вулканизация с помощью серы (1,5—2,0 мас. ч.) характеризуется небольшой скоростью, обусловленной низкой ненасыщенностью Б. С увеличением ненасыщенности Б. скорость вулканизации возрастает. Увеличение содержания серы не влияет на свойства вулканизатов и приводит к ее миграции («выцветанию») на поверхность резины.

Смеси на основе Б. вулканизуют при 140—200° С с применением ультраускорителей вулканизации (0,6—2,0 мас. ч.), гл. обр. класса тиурамов и дитиокарбаматов. Во многих случаях используют комбинации ультраускорителей с 0,6—2,0 мас. ч. тиазолов, гуанидинов или продуктов конденсации альдегидов с аминами (см. *Ускорители вулканизации*). Активатор серной вулканизации Б.— ZnO 5—10 мас. ч.), наиболее эффективный ускоритель — диэтилдитиокарбамат теллура (теллурак), применение к-рого позволяет получать вулканизаты с высокой прочностью при растяжении, теплостойкостью и выносливостью при многократных деформациях. Недостаток смесей с теллураком — склонность к подвулканизации. Поэтому часто вместо 1 мас. ч. теллурака используют комбинацию 1 мас. ч. диметилдитиокарбамата меди и 1 мас. ч. альтакса или же в смесь, содержащую теллурак, добавляют 1 мас. ч. диметилдитиокарбамата меди. Температурный коэфф. серной вулканизации Б. при 132—204° С равен 1,76 (см. *Вулканизация*). Дальнейшее повышение темп-ры приводит к значительной реверсии вулканизации, предупредить к-рую можно введением CaO_2, PbO_2, MnO_2. Лучше всего диспергируется в Б. PbO_2. Серные вулканизаты Б. рекомендуется применять при темп-рах не выше 135° С.

Вулканизация с помощью органич. полисульфидов (напр., дитиодиморфолина), являющихся донорами серы, позволяет повысить теплостойкость вулканизатов Б. и уменьшить накопление в них остаточных деформаций. Напр., после старения в течение 10 *сут* при 135° С серные вулканизаты Б. сохраняют 30%, а вулканизаты, полученные с применением органич. полисульфидов, 50% исходной прочности при растяжении.

Вулканизация динитрозосоединениями характеризуется средней скоростью, возрастающей с увеличением ненасыщенности Б. Наиболее активные вулканизующие агенты — ароматич. динитрозосоединения, нитрозогруппы к-рых расположены в *орто*- или *пара*-положении по отношению друг к другу. Ароматич. динитрозосоединения (напр., *n*-динитрозобензол) вызывают вулканизацию Б. при комнатной темп-ре, что ограничивает возможность их непосредственного использования в качестве вулканизующих агентов. На практике обычно применяют комбинации *n*-хинондиоксима или его дибензоата (1,5—6,0 мас. ч.), не являющихся вулканизующими агентами, с окислителями — PbO_2, Pb_3O_4 (5—10 мас. ч.) или альтаксом (~4 мас. ч.), под воздействием к-рых указанные соединения превращаются при темп-рах вулканизации в *n*-динитрозобензол. Смеси, содержащие *n*-хинондиоксим, склонны к подвулканизации, к-рую можно несколько уменьшить, применяя тиокарбанилид, октадециламин или дибензиламин.

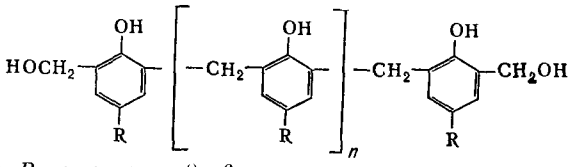
Вулканизатам Б., полученным с применением *n*-хинондиоксима или его дибензоата, приписывают следующее строение:



Поперечные связи C—N более термостабильны, чем сульфидные; вулканизаты сохраняют удовлетворительную теплостойкость в пределах 159—175° С и характеризуются высокой атмосферостойкостью, низким водопоглощением и хорошими диэлектрическими свойствами.

Вулканизация алкилфеноло-формальдегидными смолами протекает с значительно меньшей скоростью, чем вулканизация серой; скорость процесса возрастает с увеличением ненасыщенности Б. Хорошие результаты удается получить при вулканизации Б. с ненасыщенностью не ниже 1,8%. Алкилфеноло-формальдегидные смолы, используемые в качестве вулканизующих агентов для Б., имеют сле-

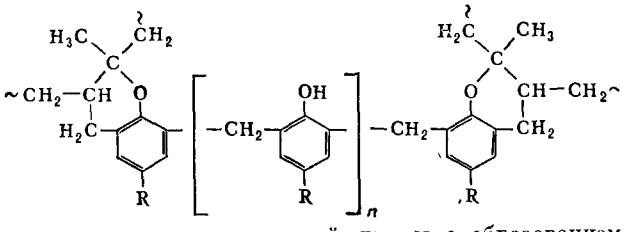
дующее строение:



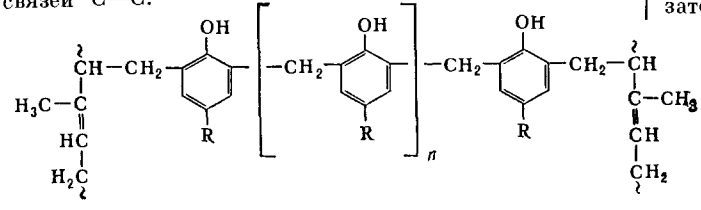
где R=алкил; n=0—6.

Смолы, содержащие менее 3% метилольных групп, не обладают вулканизующим действием; оптимальные свойства вулканизатов обеспечивают смолы с двумя концевыми метилольными группами, расположенными в *орто*-положении по отношению к фенольному гидроксилу. Наибольшей вулканизационной активностью обладают смолы на основе *n-трет*-бутилфенола [напр., фенофор Б (СССР), SP—1045 (США)] или *n-трет*-октилфенола [напр., фенофор О (СССР), амберол ST-137 (США), хитанол 2501 (Япония), альбертол 142 (ФРГ)]. Оптимальное содержание смол в смесях на основе Б. 5—12 мас. ч.; темп-ра вулканизации — не ниже 170° С. Смеси не склонны к подвулканизации; вулканизаты характеризуются значительно большей устойчивостью к перевулканизации по сравнению с вулканизатами, полученными с применением серусодержащих систем. Вулканизация Б. алкилфеноло-формальдегидными смолами ускоряется в присутствии 2—3 мас. ч. галогенидов Sn, Zn, Fe, Pb, а также при введении 5—10 мас. ч. хлоропренового каучука, хлорсульфированного полиэтилена, галогенированного Б., хлорпарафинов, ZnO или стеарата Zn. Однако ZnO рекомендуется использовать только в случаях активации смоляной вулканизации галогенированными каучуками, т. к. в присутствии галогенидов металлов она оказывает отрицательное влияние на степень вулканизации Б. Вулканизация протекает более активно, если смесь, содержащую ZnO и галогенированный каучук, перед введением смолы подвергают высокотемпературной обработке (см. выше). Активирующее действие на вулканизацию Б. алкилфеноло-формальдегидными смолами оказывают также галогеноводороды, адсорбированные на молекулярных ситах, и органич. сульфокислоты (2 мас. ч.). В присутствии $SnCl_2$ можно получить вулканизаты с ценными свойствами и при использовании Б. с низкой ненасыщенностью. Активность смол повышает замещение гидроксила метилольной группы галогеном.

При вулканизации Б. алкилфеноло-формальдегидными смолами протекают реакции поликонденсации смолы и взаимодействия смолы с каучуком. В реакции образования поперечных связей могут, по-видимому, участвовать как двойная связь изопренового звена с образованием связей С—О—С:



так и водород α-метиленовой группы с образованием связей С—С:



Связи С—С и С—О—С чрезвычайно термостабильны и сообщают вулканизатам Б. высокую теплостойкость (до ~180° С). Для вулканизатов, полученных с применением бромированной смолы, характерны также высокая озоностойкость и хорошие динамич. свойства. Недостаток смоляных вулканизатов — более высокое водопоглощение, чем у вулканизатов, полученных в присутствии *n*-хинондиоксима.

Свойства вулканизатов. Физико-механич. свойства вулканизатов Б. в значительной степени определяются типом полимера. Напр., прочность при растяжении ненаполненных вулканизатов повышается при увеличении вязкости по Муни и уменьшении ненасыщенности Б. Существенный недостаток вулканизатов Б.— низкая эластичность; при повышении темп-ры до 100° С эластичность возрастает, приближаясь к эластичности вулканизатов бутадиен-стирольного каучука. Для вулканизатов Б. характерны большое теплообразование при динамич. воздействиях и высокие остаточные деформации.

Ниже приведены нек-рые физико-механич. свойства ненаполненного вулканизата (вулканизация 20—30 *мин* при 143° С) Б. с вязкостью по Муни 75 и ненасыщенностью 1,6% [состав смеси (мас. ч.): каучук — 100; сера — 2; тиурам — 1; ZnO—5; стеарин технич.— 2]:

Модуль при растяжении 500 %, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	1,2 (12)
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	23,5 (235)
Сопротивление раздиру, *кн/м*, или *кгс/см*	9
Относительное удлинение, %	950
Остаточное удлинение, %	15
Эластичность по отскоку при 20° С, %	10
Твердость по ТМ-2	30
Темп-ра хрупкости, ° С	ок —55

Свойства наполненного вулканизата (вулканизация 30—40 *мин* при 143° С) Б. с вязкостью по Муни 75 и ненасыщенностью 1,6% [состав смеси (мас. ч.): каучук—100; сера — 2; каптакс — 0,65; тиурам — 1,3; ZnO—5; стеарин технич.— 3; сажа ДГ-100—50] приведены ниже:

Модуль при растяжении 500 %, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	11 (110)
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	23,5 (235)
Сопротивление раздиру, *кн/м*, или *кгс/см*	85
Относительное удлинение, %	850
Остаточное удлинение, %	50
Эластичность по отскоку, %	
при 20° С	10
при 100° С	40
Твердость по ТМ-2	65
Темп-ра хрупкости, ° С	ок. —48
Коэфф морозостойкости при — 35° С	0,40
Коэфф температуростойкости при 100° С	
по прочности при растяжении	0,6
по относительному удлинению	1,1
Коэфф теплового старения (72 *ч* при 130° С)	
по прочности при растяжении	0,7
по относительному удлинению	0,7
Остаточная деформация сжатия после старения 24 *ч* при 130° С, %	90

Уд. объемное электрич. сопротивление ненаполненных вулканизатов Б. составляет 100 *Том·м* (10^{16} *ом·см*), электрич. прочность 16—24 *Мв/м* (16 000—24 000 *в/мм*). Высокие диэлектрич. свойства остаются практически неизменными после длительного пребывания вулканизатов в воде.

Вулканизаты Б. (особенно полученные из смесей на основе Б. с низкой ненасыщенностью и содержащие небольшие количества наполнителей) стойки к действию многих агрессивных сред: к-т, щелочей, р-ров солей, кетонов, спиртов, перекиси водорода, азотсодержащих растворителей, пресной и морской воды, нек-рых растительных масел и др. (табл. 3, 4).

Таблица 3. Химическая стойкость вулканизатов бутилкаучука в некоторых агрессивных средах

Среда	Темп-ра среды, °С	Оценка стойкости
Формальдегид 40%-ный	60	+
Вода (пресная, морская, перегретая)	125	+
То же	175	—
Бромистый водород 40%-ный	20	—
Иод (водный)	30	+
Фтор (сухой и жидкий)	20	±
Фтористый водород 15%-ный	70	+
Ацетон 100%-ный	20	+
Метилэтилкетон 100%-ный	20	+
Рыбий жир	20	—
Масло касторовое	65	+
Масло кукурузное, льняное	65	—
Бензин, керосин, мазут	20	—
Фенол, бутилфенол	20	+
Масла гидравлич	20	±
Окислы азота	100	±
Окислы серы	20	±
Перекись водорода 30%-ная	20	+
Сероводород 100%-ный	80	+

Примечание «+» Устойчивы в течение нескольких лет, «±» устойчивы при периодич. или кратковременном (до нескольких месяцев) воздействии, «—» неустойчивы

Применение каучука. Важнейшая область применения Б.— производство автомобильных камер. Эти изделия из Б. в 8—10 раз превосходят по воздухонепроницаемости камеры из натурального каучука. Б. применяют также в производстве варочных камер и диафрагм форматоров-вулканизаторов (см. *Вулканизационное оборудование*). Срок службы этих изделий из Б., вулканизованного смолами, не менее чем в 2 раза превышает срок службы изделий из натурального каучука. В 1967 потребление Б. в шинной пром-сти США составило более 70% от общего объема потребления этого каучука.

Теплостойкость Б. позволяет широко использовать его в производстве паропроводных рукавов и транспортерных лент, эксплуатируемых при высоких темп-рах. Химич. стойкость Б. обусловливает его применение для обкладки валов, *гуммирования* химич. аппаратуры, изготовления кислотостойких перчаток, рукавов для перекачивания агрессивных агентов. Благодаря сочетанию химич. стойкости, газонепроницаемости, атмосферо- и водостойкости Б. используют для изготовления *прорезиненных тканей* различного назначения. Стойкость Б. к набуханию в молоке и пищевых жирах позволяет использовать его для изготовления деталей доильных аппаратов и др. резиновых изделий (напр., прокладок), соприкасающихся при эксплуатации с пищевыми продуктами. Эти изделия изготовляют из резин на основе Б., содержащего нетоксичные антиоксиданты. Б. применяют в производстве *губчатых резин*, *герметизирующих составов*, различных формовых изделий, эксплуатируемых в условиях динамических воздействий. Сочетание высоких диэлектрич. свойств, водо- и озоностойкости позволяет широко использовать Б. для изготовления изоляции кабелей высокого и низкого напряжения.

В 1971 мощности производства Б. в капиталистич. странах составляли 340 тыс. *т*.

Галогенированный бутилкаучук. Хлорбутилкаучук [X.] — продукт хлорирования Б., содержащий 1,1—1,3% хлора, присоединенного гл. обр. в α-положении к двойной связи изопреновых звеньев макромолекулы Б. В X. сохраняется ~75% ненасыщенности исходного Б. Аллильный атом хлора в молекуле X. отличается большой подвижностью и способен участвовать в вулканизации. Поэтому X. можно вулканизовать в присутствии каучуков с высокой ненасыщенностью, применяя те же вулканизующие системы, что и для Б. Кроме того, X. вулканизуют ZnO, активированной продуктами кислого характера (газовой канальной сажей, стеариновой к-той). Для таких вулканизатов характерна стойкость к перевулканизации. По скорости вулканизации X. значительно превосходит Б.; вулканизаты характеризуются более высокими показателями модуля, прочности при растяжении, сопротивления старению.

Бромбутилкаучук — продукт бромирования Б., содержащий 2—3% брома, присоединенного не только в α-положении, но и по двойным связям изопреновых звеньев макромолекулы Б. Бóльшая подвижность атома Br по сравнению с Cl обусловливает бóльшую скорость вулканизации бромированного Б., возрастающую с увеличением содержания связанного брома. Подобно X., бромированный Б. также способен к вулканизации в присутствии ненасыщенных каучуков. Вулканизующие системы для хлорированного и бромированного Б., а также свойства их вулканизатов одинаковы. Вулканизаты галогенированного Б., полученные с применением окиси цинка, сохраняя все уникальные свойства вулканизатов обычного Б., отличаются особенно высокой теплостойкостью.

Из хлорированного и бромированного Б. изготовляют промежуточные или клеевые прослойки многослойных резиновых изделий, способствующие повышению адгезии между слоями из Б. и ненасыщенных каучуков. Галогенированный Б. используют также для изготовле-

Таблица 4. Физико-механические свойства вулканизатов бутилкаучука до и после испытаний в агрессивных средах (темп-ра среды 70 °С, длительность испытаний 25 *сут*)

Среда	Ненаполненный вулканизат						Наполненный вулканизат					
	Оценка стойкости *	Степень набухания, %	Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)		Относительное удлинение, %		Оценка стойкости *	Степень набухания, %	Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)		Относительное удлинение, %	
			до испытаний	после испытаний	до испытаний	после испытаний			до испытаний	после испытаний	до испытаний	после испытаний
Ангидрид уксусный концентрир	—	6	18,5 (185)	8,5 (85)	785	775	±	13	18 (180)	12,5 (125)	805	670
Уксусная к-та концентрир	—	3,7	19,5 (195)	5,5 (55)	790	555	±	11,5	18 (180)	12,5 (125)	805	730
Муравьиная к-та 20%-ная	—	41	20,5 (205)	9,5 (95)	920	800	+	13	19 (190)	16 (160)	810	725
Азотная к-та 30%-ная (50 °С)	±±	5,5	21,5 (215)	15 (150)	865	890	+	6	19,5 (195)	17,5 (175)	810	800
Серная к-та 70%-ная	—	1	21,5 (215)	12,5 (125)	910	765	+	1	19,5 (195)	20,0 (200)	810	685
Соляная к-та 20%-ная	—	8,5	21,5 (215)	8,5 (85)	860	735	+	11,5	19,5 (195)	16,0 (160)	810	625

* Обозначения оценки стойкости см в примечании к табл. 3

ния клеев, предназначенных для крепления резины к металлу. Добавки галогенированного Б. применяют для активации вулканизации Б. алкилфеноло-формальдегидными смолами. Галогенированный Б. можно использовать для изготовления внутреннего слоя бескамерных шин, боковин радиальных шин, теплостойких автокамер для большегрузных автомобилей и др. теплостойких изделий, а также изделий медицинского и пищевого назначения.

Лит. Синтетический каучук, под ред. Г. С. Уитби, пер. с англ.. Л., 1957; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 2, N.Y.—[a.o.], 1964, p. 754, Buckley D. I, Rubb. Chem. Techn, **32**, № 5, 1475 (1959); Бородина И. В., Никитин А. К., Технические свойства советских синтетических каучуков, Л.— М., 1952, Пенн В. С., Технология переработки синтетических каучуков, [пер. с англ.], М., 1964, Маслова И. П., Баранова А. С., Бурмистров Е. Ф., Стабилизаторы бутилкаучука и резин на его основе [Обзор], М., 1966, Гютербок Г., Полиизобутилен и сополимеры изобутилена,Л., 1962, Щербакова Н. В., Мартынова Е. Г., Синтез бутилкаучука, ЦНИИТЭ Нефтехим, М., 1966, Майзельс М. Г., Раевский В. Г., Применение бутилкаучука в промышленности резиновых технических изделий, М., 1959, Ронкин Г. М., Свойства и применение бутилкаучука, ЦНИИТЭ Нефтехим, М., 1969, Вулканизация эластомеров, под ред. Г. Аллигера и И. Сьетуна, пер. с англ., М., 1967, Гофманн В., Вулканизация и вулканизующие агенты, пер. с нем., Л., 1968. Химическая стойкость резин и эбонитов в агрессивных средах, ЦНИИТЭ Нефтехим, М, 1967, Справочник резинщика Материалы резинового производства, М., 1971, с. 101, Odam N. E, Journal of IRI, 5, № 4, 140 (1971), Литвин О. Б., Основы технологии синтеза каучуков, 2 изд., М, 1964; Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О., Химия и технология синтетического каучука, Л, 1970.

Я. Н. Прокофьев, В. П. Бугров, Э. Я. Девирц.

В

ВА-АППАРАТ, см. *Вискоза.*

ВАЙССЕНБЕРГА ЭФФЕКТ (Weissenberg effect, Weissenberg-Effekt, effet de Weissenberg) — одно из следующих явлений (рис. 1): а) при частичном погружении вращающегося вала в сосуд с жидкостью, способной к проявлению В. э., эта жидкость «собирается» к валу и начинает подниматься по нему (или продавливаться внутрь полого вала) тем интенсивнее, чем выше скорость вращения; б) если одна из двух плоско-параллельных поверхностей, между к-рыми помещена жидкость, вращается относительно общей оси, то возникает сила, стремящаяся раздвинуть эти поверхности. В. э. возникает, когда в упруго-вязкой среде развиваются большие обратимые деформации сдвига. Экспериментально обычно удается определить не абсолютные значения нормальных напряжений, приводящих к внешним проявлениям В. э., а их разности $\sigma_{11}-\sigma_{22}$ и $\sigma_{22}-\sigma_{33}$ (рис. 2). Опыты показывают, что $(\sigma_{22}-\sigma_{33}) \ll (\sigma_{11}-\sigma_{22})$; обычно полагают, что $\sigma_{22} \cong \sigma_{33}$. Поэтому

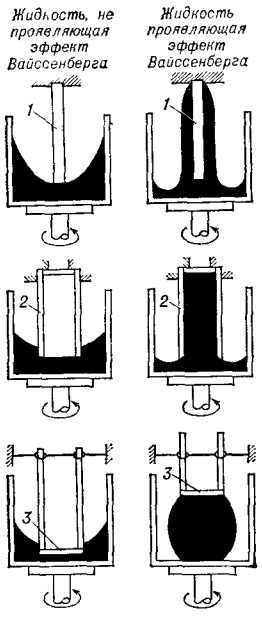


Рис. 1. Проявления эффекта Вайссенберга в ротационных приборах (вращается наружный цилиндр). *1* — неподвижно закрепленный стержень, *2* — неподвижная малая труба, *3* — диск, к-рый может перемещаться по вертикали, но не может вращаться.

под нормальными напряжениями, действующими при В. э., иногда понимают просто разность $\sigma_{11}-\sigma_{22}$. Значение этой величины экспериментально наиболее просто определить ротационным эластовискозиметром типа конус—плоскость, снабженным системой для измерения осевого усилия, возникающего между конусом и плоскостью вследствие В. э. Такие приборы часто наз. реогониометрами. Аналогичные определения возможны с помощью прибора типа плоскость — плоскость, если заранее принять, что $\sigma_{22}=\sigma_{33}$. Сопоставление результатов параллельных измерений нормального усилия на приборах обоих типов позволяет оценить обе разности нормальных напряжений. В ротационных приборах указанных типов возможно измерение не только интегрального эффекта — осевого усилия, но и распределения нормальных напряжений по радиусу. В. э. исследуют также ротационными приборами типа цилиндр—цилиндр по разности давлений на поверхностях наружного и внутреннего цилиндров. Все ротационные приборы позволяют исследовать В. э. в области относительно низких скоростей сдвига $\dot{\gamma}$. Для определения нормальных напряжений при более высоких $\dot{\gamma}$ предложен ряд интегральных методов измерения (связанных с использованием приборов капиллярного типа) — по эластич. восстановлению струи, выдавленной из капилляра; по силе отдачи потока, выходящего из капилляра; с помощью трубок Пито. Часто полагают, что существует зависимость $\sigma_{11}-\sigma_{22}=2\sigma_{12}\gamma_e$, где γ_e — упругая деформация. Эта ф-ла использовалась для экспериментального определения нормальных напряжений, однако приведенное соотношение не выполняется в переходных режимах деформирования и в установившихся режимах течения при высоких скоростях сдвига; поэтому оно не является достаточно общим. Другой распространенный прием косвенного определения нормальных напряжений — измерение *двойного лучепреломления* в потоке, поскольку этот эффект связан со всеми компонентами тензора напряжений.

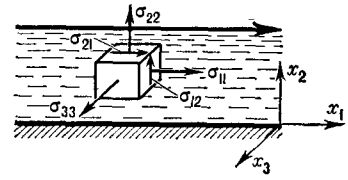


Рис. 2 Схема действия напряжений в жидкости, проявляющей эффект Вайссенберга.

Большинство исследований В. э. выполнено на разб. р-рах полимеров и лишь очень немногие — на расплавах и конц. р-рах. При низких $\dot{\gamma}$ нормальные напряжения в установившихся режимах течения намного меньше касательных, однако с повышением $\dot{\gamma}$ разность $\sigma_{11}-\sigma_{22}$ возрастает быстрее, чем σ_{12}, так что при нек-рой $\dot{\gamma}$ они сравниваются, а при дальнейшем возрастании $\dot{\gamma}$ нормальные напряжения несколько превышают касательные. При $\dot{\gamma}\to 0$ разность $\sigma_{11}-\sigma_{22}$ возрастает пропорционально $\dot{\gamma}^2$. Расчет нормальных напряжений для расплавов полимеров показывает, что при достаточно больших $\dot{\gamma}$ нормальные напряжения возрастают приблизительно пропорционально $\dot{\gamma}^{0,3}$. В области неустановившегося течения, напр. если $\dot{\gamma}=\text{const}$ и деформации не очень велики, нормальные и касательные напряжения изменяются сложным образом, проходя через максимум (возможно существование нескольких максимумов), относительное значение к-рого и положение на оси деформаций зависят от природы полимерной системы и условий деформирования (темп-ры, значения γ) Наиболее сложно изменяются нормальные напряжения при деформировании системы по гармонич. закону: в этом случае появляется составляющая напряжений, изменяющаяся во времени с частотой, равной удвоенной частоте деформации.

Выводы различных теорий о соотношении между компонентами нормальных напряжений при В. э. и об их зависимости от $\dot{\gamma}$ противоречивы. Известные теории дают не более чем качественное объяснение В. э., применимое гл. обр. к области малых $\dot{\gamma}$.

В. э. используют при создании т. наз. дисковых, или бесчервячных, *экструдеров.* Основу их конструкции составляют два плоско-параллельных диска, один из к-рых вращается с постоянной скоростью, а второй закреплен неподвижно. В центре неподвижного диска имеется отверстие, через к-рое материал выдавливается под действием нормальных напряжений, возникаю-

щих вследствие В. э. Гидростатич. давление, реализуемое в таких аппаратах, невелико, поэтому их часто используют как смесители либо как устройства, в к-рых полимер пластицируется перед заполнением последующего аппарата (напр., обычного червячного экструдера). В *вискозиметрии* полимеров В. э. препятствует использованию ротационных приборов для исследования упруго-вязких жидкостей при высоких $\dot{\gamma}$, т. к. вследствие В. э. эти жидкости «выползают» из рабочих зазоров. Для устранения этого явления рекомендуется герметизировать рабочие узлы ротационных приборов, выполняя их рабочие органы, напр., в форме биконич. устройства (две конич. поверхности, обращенные вершинами в разные стороны и соединенные цилиндрич. поверхностью).

Лит. Лодж А., Эластичные жидкости, М., 1969, Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Шумский В. Ф., Высокомол. соед., 10А, 2672 (1968), Леонов А. И., Малкин А. Я., Изв. АН СССР, Механика жидкости и газа, № 3, 184 (1968), Малкин А. Я., Rheologica acta, 7, H. 4, 335 (1968). *А. Я. Малкин.*

ВАКУУМФОРМОВАНИЕ (vacuum forming, Vakuumverformung, formage sous vide) — способ формования изделий из нагретых до высокоэластического состояния листовых термопластичных материалов. Формование производится под воздействием силы, возникающей из-за разности между атмосферным давлением воздуха и разрежением, создаваемым внутри полости формы, над к-рой закреплен лист.

Технология формования заключается в следующем. Изготовленная из листового материала заготовка с помощью прижимной рамы герметично закрепляется по периметру формы и нагревается. Затем внутреннюю полость формы соединяют с ресивером, в к-ром предварительно создан вакуум. Нагретый лист вследствие образовавшегося в полости формы разрежения втягивается внутрь нее. После охлаждения, необходимого для фиксации формы изделия, последнее удаляют из камеры. Удельное давление формования составляет 0,09—0,095 *Мн/м*^{2} (0,9—0,95 *кгс/см*^{2}). В. применяют гл. обр. при формовании изделий из пленок и листов небольшой толщины. Для формования изделий из толстых листов часто комбинируют создание вакуума с механич. формованием и использованием сжатого воздуха.

Оборудование и оснастка. В. производится на вакуумформовочных машинах, большинство к-рых представляет собой однопозиционные полуавтоматы. Они состоят из нагревателя, прижимной рамы для закрепления листа, стола для установки формы, вакуумнасоса с ресивером, органов управления и контроля. Кроме того, вакуумформовочные машины могут оснащаться компрессором и ресивером для сжатого воздуха.

Более производительными являются двухпозиционные и многопозиционные машины. В двухпозиционной машине на первой позиции производится закрепление листа, формование, охлаждение и извлечение готового изделия, а на второй — нагревание заготовки. На таких машинах почти вдвое сокращается длительность цикла формования. На трехпозиционной полуавтоматич. машине роторного типа конвейер с тремя прижимными рамами перемещается по окружности и останавливается против одного из трех исполнительных механизмов, на к-рых производятся: 1) закладка нового листа и выемка готового изделия, 2) нагрев листа; 3) формование и охлаждение. Такие агрегаты особенно эффективны при формовании крупногабаритных изделий из толстых листов.

Переработку рулонных пленочных и тонколистовых материалов для изготовления мелкой упаковочной тары и др. изделий производят при помощи автоматич. вакуумформовочных машин.

При В. применяют деревянные, гипсовые, пластмассовые, бетонные и металлич. формы. Деревянные и гипсовые формы рассчитаны на короткий срок службы и для изготовления небольших партий изделий. Они дешевы, но непрочны и трудно охлаждаются. Для улучшения качества таких форм их оформляющую поверхность покрывают эпоксидной смолой. Пластмассовые формы изготовляют из композиций на основе фенольных, фурановых и эпоксидных смол. Такие формы отличаются стабильностью размеров, высоким сопротивлением истиранию и гладкой полированной поверхностью. Для увеличения прочности пластмассовые формы армируют стекловолокном. Недостатком пластмассовых форм являются непродолжительный срок службы и плохой отвод тепла от сформованного изделия. Для массового производства изделий с высоким качеством поверхности и сложным рельефом применяют стальные, алюминиевые и гальванобетонные формы.

Формование. Вакуумформованию предшествует изготовление заготовок необходимых размеров разрезанием листа (резаками, гильотинными ножницами), его распиливанием (дисковыми или ленточными пилами) или вырубкой штампами (см. *Формование из листов*). Этими же приемами пользуются при механич. доработке отформованных изделий.

Одной из важных технологич. операций при В. является нагрев заготовки с помощью гл. обр. инфракрасных нагревателей излучения из нихромовой проволоки (в стеклоизоляции) или стержневых. Первые обеспечивают равномерный обогрев, но вследствие кристаллизации стекла их рабочая темп-ра не может превышать 370—420° С. Рабочая темп-ра стержневых нагревателей достигает 700—800° С, что позволяет сократить длительность нагрева листа. Интенсивный нагрев (при максимальной темп-ре нагревателя) рекомендуется только при формовании листов толщиной до 2 *мм*. Листы большей толщины нагревают медленно, т. к. при интенсивном нагреве может произойти перегрев поверхности листа и разложение материала, в то время как внутренняя часть не успеет прогреться. Для равномерного и быстрого нагрева толстых листов в нек-рых конструкциях машин предусмотрен двусторонний обогрев. Для успешного формования необходимо, чтобы к его началу темп-ра облучаемой (наружной) поверхности листа была меньше или равна максимально допустимой темп-ре формования, а необлучаемой (внутренней) поверхности (а в случае двустороннего обогрева — в средней плоскости) — больше или равна минимально допустимой темп-ре формования для данного материала. Темп-рные пределы формования (в °С) нек-рых листовых материалов приведены ниже:

Полистирол и сополимеры стирола	120—160
Полиметилметакрилат	120—200
Поливинилхлорид и его сополимеры	110—160
Полиэтилен низкой плотности	110—150
Полиэтилен высокой плотности	135—180

После нагрева листа производится собственно формование. Вакуумирование системы (формы, полости под ней, соединяющих трубопроводов) обычно производится с помощью небольшого вакуум-насоса (подачей 10—50 *м*^{3}/*ч*) в сочетании с достаточно емким ресивером (0,1—0,3 *м*^{3}).

Термопласты формуют в высокоэластич. состоянии, когда они способны к значительным деформациям (см. *Высокоэластическое состояние*). Поскольку в области высокоэластич. состояния деформации обратимы, в отформованном изделии наблюдаются релаксационные процессы, причем их скорость тем больше, чем выше темп-ра, при к-рой эксплуатируется изделие (см. *Релаксационные явления*). Релаксационные процессы, протекающие во времени, могут привести к изменению формы изделия, особенно при повышенной темп-ре. «Формоустойчивость» изделия в процессе эксплуатации определяется, в первую очередь, темп-рой формования и степенью вытяжки (деформацией) листа n при формо-

вании. Значение n (в %) можно определить по ур-нию:

$$n = \left(\sqrt{\frac{\delta_н}{\delta_к}} - 1\right) \cdot 100$$

где $\delta_н$ — начальная толщина листа; $\delta_к$ — конечная толщина листа (после вытяжки).

Соотношение между толщиной листа и удлинением может быть найдено из ф-лы:

$$\delta_к = \frac{\delta_н}{\left(\frac{L_к - L_н}{L_н} + 1\right)\left(\frac{W_к - W_н}{W_н} + 1\right)}$$

где $L_н$ и $L_к$ — начальная и конечная длина; $W_н$ и $W_к$ — начальная и конечная ширина.

Степень вытяжки можно также характеризовать отношением высоты (или глубины) изделия к его ширине.

Изделия, отформованные при повышенных темп-рах, менее подвержены короблению, чем изделия, полученные при низких темп-рах. Формоустойчивость изделий при неравномерной вытяжке меньше, чем при равномерной; это необходимо учитывать при конструировании формы.

При выборе способа формования следует исходить из того, что в процессе вытяжки листового материала толщина его уменьшается, причем толщина стенок изделия получается неравномерной. Те части листа, к-рые в первую очередь соприкасаются с холодной поверхностью формы, охлаждаются и уже не могут вытягиваться или вытягиваются в меньшей степени, чем остальные. В форме с глубокой оформляющей полостью материал вначале соприкасается с боковыми стенками формы, а затем с днищем, и в последнюю очередь оформляются нижние грани и углы изделия. Поэтому толщина материала на дне изделия будет меньше, чем на боковых стенках, и минимальной в нижних углах изделия.

При формовании мелких изделий материал почти одновременно соприкасается со всей поверхностью формы и разница в толщине стенок незначительна. Поэтому в случаях, когда лист термопластичного материала не подвергается предварительной механич. или пневматич. вытяжке, степень вытяжки (отношение высоты изделия к ширине) не должна превышать 0,5. Если же нужно получить изделия с равномерной толщиной стенки и большой степенью вытяжки, следует пользоваться способами В., позволяющими применять предварительную вытяжку листа.

При В. наиболее четко оформляется поверхность изделия, соприкасающаяся с формой Поэтому при повышенных требованиях к внутренней поверхности изделия выбирают выпуклую форму-пуансон (позитивный метод). Если же более высокие требования предъявляются к внешней поверхности, выбирают вогнутую форму-матрицу (негативный метод). Это особенно следует учитывать при переработке толстых листовых материалов. Эти же факторы определяют выбор способа формования технич. изделий с определенными допусками. Ниже рассматриваются основные способы В.

В. без предварительной вытяжки (рис. 1) осуществляют в свободное пространство, в матрице (негативное) и в пуансоне (позитивное). При В. в свободное пространство (см. рис. 1, *А*) лист закрепляется над вакуумной камерой (без матрицы и пуансона) и нагревается до определенной темп-ры, после чего в камере создается разрежение. Лист втягивается в камеру, не касаясь ее стенок. При этом образуется полусфера, размеры и конфигурация к-рой определяются размерами и формой отверстия камеры, а также степенью вытяжки листа. Когда образовавшаяся полусфера достигает определенной глубины, разрежение в вакуумной камере уменьшают так, чтобы разность наружного и внутреннего давлений воздуха была достаточной для удержания заданной формы детали до ее полного остывания. Этот способ В. применяют для изготовления изделий из полиакрилатов и др. материалов с высокими оптич. свойствами (без поверхностных дефектов).

Негативное В. в матрице (см. рис. 1*Б*) позволяет получать изделия, наружная поверхность к-рых в точности воспроизводит форму и рисунок внутренней поверхности матрицы. Этот способ рекомендуется применять для изготовления изделий с относительно небольшой степенью вытяжки (примерно до 0,5). При позитивном В. (см. рис. 1, *В*) получаются изделия, внутренняя часть к-рых довольно точно воспроизводит форму и рисунок поверхности пуансона, а стенки имеют наибольшую толщину в верхней части изделия. Вдоль стенок формовочной камеры лист подвергается значительной вытяжке, поэтому эта часть изделия часто срезается. Пуансон, препятствуя усадке листа, позволяет более точно фиксировать размеры изделия.

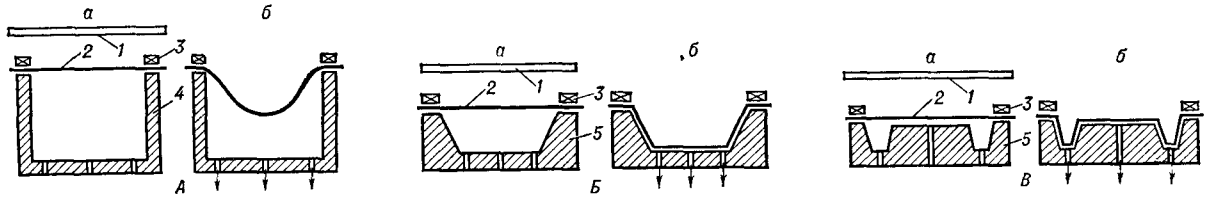


Рис. 1. Схемы вакуумформования без предварительной вытяжки: *А* — в свободное пространство, *Б* — в матрице (негативное), *В* — на пуансоне (позитивное), *а* — нагревание, *б* — формование, *1* — нагреватель, *2* — лист, *3* — прижимная рама, *4* — вакуумная камера, *5* — форма.

В. с предварительной вытяжкой пуансоном (рис. 2). При этом способе формования нагретый лист заготовки вытягивается поднимающимся вверх пуансоном, установленным на подвижном столе вакуумформовочной машины. Далее воздух через каналы в пуансоне отсасывается, лист прижимается к пуансону и происходит окончательное формование изделия. После охлаждения изделия пуансон опускается вниз, зажимная рама открывается, и готовое изделие вынимается из формы. Применение предварительной механич. вытяжки листа позволяет устранить неравномерность вытяжки стенок изделия при формо-

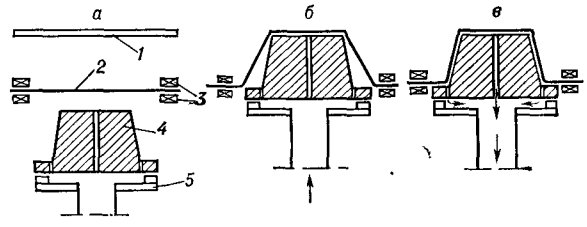


Рис. 2. Схема вакуумформования с предварительной вытяжкой пуансоном *а* — нагревание, *б* — предварительная вытяжка листа, *в* — формование, *1* — нагреватель, *2* — лист, *3* — прижимная рама, *4* — пуансон, *5* — подвижной стол.

вании. Этим способом можно получать глубокие изделия как из тонких листовых и пленочных материалов, так и из толстых листов, трудно поддающихся переработке по другим схемам В., а также изделия с вертикальными стенками и малыми радиусами закругления на ребрах. Степень вытяжки при позитивном формовании с предварительной вытяжкой может достигать 1 и выше.

В. с применением толкателя (рис. 3). На разогретый лист опускается толкатель, к-рый придает листу форму, приблизительно соответствующую форме матрицы.

При движении толкателя вниз воздух в полости матрицы сжимается и плотно прижимает лист к толкателю. Воздух, выходящий через стык матрицы и листа, создает между ними как бы теплоизолирующую прослойку, что предотвращает охлаждение и преждевременное затвердевание листа в этой зоне и способствует равномерной вытяжке листа в верхнем участке матрицы. Во избежание образования дефектов на внутренней поверхности изделия толкатель может обогреваться

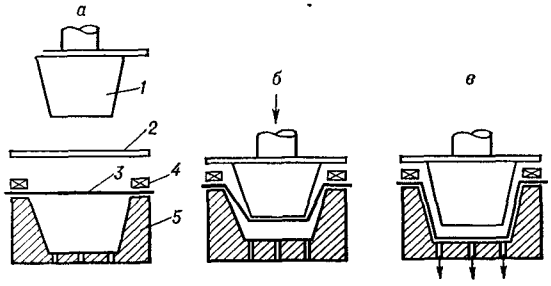


Рис 3 Схема вакуумформования с применением толкателя *а* — нагревание, *б* — предварительная вытяжка толкателем, *в* — формование, *1* — толкатель, *2* — нагреватель, *3* — лист, *4* — прижимная рама, *5* — форма.

Как только толкатель доходит до нижнего положения, в форме создается разрежение, и лист прижимается к внутренней поверхности матрицы, точно воспроизводя ее форму.

Такой способ формования позволяет получать изделия с большой глубиной и значительной степенью вытяжки (1 и выше), равномерной толщиной стенки и хорошим качеством поверхности.

В с предварительной вытяжкой сжатым воздухом осуществляется как по позитивному, так и по негативному методу. В первом случае (рис. 4) лист термопласта закрепляется по периметру герметичного корпуса, внутри к-рого передвигается стол с пуансоном. После разогрева листа внутрь герметичного корпуса подается сжатый воздух, к-рый раздувает закрепленный лист до образования полусферы. Затем пуансон вводится внутрь полусферы, прекращается подача сжатого воздуха и подключается вакуум, в результате чего лист плотно прижимается к поверхности пуансона. Этот способ, как и два предыдущих, позволяет получать изделия с очень равномерной толщиной стенки и высоким качеством поверхности.

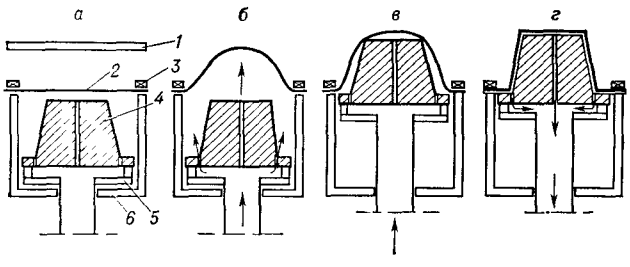


Рис 4 Схема вакуумформования с предварительной вытяжкой сжатым воздухом (позитивный метод) *а* — нагревание, *б* — раздув листа, *в* — подъем пуансона, *г* — формование, *1* — нагреватель, *2* — лист, *3* — прижимная рама, *4* — пуансон, *5* — подвижной стол, *6* — герметичный корпус

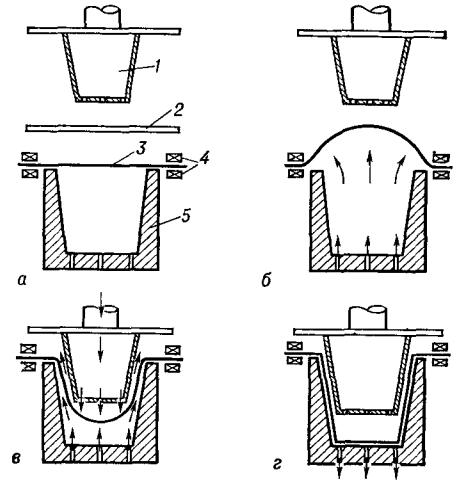


Рис. 5. Схема вакуумформования с предварительной вытяжкой сжатым воздухом (негативный метод) *а* — нагревание, *б* — раздув листа, *в* — вытяжка, *г* — формование, *1* — толкатель, *2* — нагреватель, *3* — лист, *4* — прижимная рама, *5* — форма.

При В. с предварительной вытяжкой сжатым воздухом по негативному методу (рис. 5) после нагрева листа во внутреннюю полость матрицы подается сжатый воздух, к-рый слегка раздувает лист. Затем сверху опускается толкатель, к-рый вдавливается в раздутый лист, не соприкасаясь с ним (благодаря подаче через толкатель сжатого воздуха, создающего воздушную подушку). Таким образом, лист как бы находится между двумя воздушными подушками, благодаря чему устраняется возможность преждевременного соприкосновения листа с холодными стенками матрицы или толкателя и обеспечивается равномерная вытяжка листа. Кроме того, удается избежать появления на поверхности листа дефектов, возникающих при непосредственном соприкосновении с толкателем, осуществляющим предварительную вытяжку. После того как толкатель достигнет нижнего положения, подачу сжатого воздуха прекращают, и в матрице создают разрежение, благодаря чему происходит окончательное оформление изделия. Этим способом можно получать изделия со степенью вытяжки до 1,5 и выше с высоким качеством поверхности.

Применение. В.— один из основных способов переработки термопластов, по масштабам использования уступающий только *экструзии* и *литью под давлением*. В. применяют при производстве следующих изделий: из листовых термопластов — детали холодильников и автомашин, корпуса приборов, сантехизделия, предметы ширпотреба и т. п.; из пленок — упаковку и тару для пищевых продуктов, различных технич. изделий и др.

Перспективы развития В. связаны с созданием высокопроизводительного оборудования (в первую очередь многопозиционных формовочных автоматов), а также с расширением ассортимента листовых и пленочных материалов, пригодных для вакуумформования. В СССР выпуск изделий этим способом предполагается увеличить к 1975 более чем в 15 раз по сравнению с 1965.

Лит.: Брацыхин Е. А., Миндлин С. С., Стрельцов К. Н., Переработка пластических масс в изделия, М — Л., 1966, Никитин Ю. В., Козулин Н. А., Шапиро А. Я., Основы расчета технологических режимов вакуумформовочных машин для производства объемных изделий из листовых термопластов, Л., 1966, Лапшин В. В., Пластмассы, № 5, 66 (1971), Бернхардт Э. [сост.], Переработка термопластичных материалов, пер. с англ., М., 1965, Plastic sheet forming, N. Y., 1958.

М. С. Акутин, Ю. М. Будницкий.

ВАЛЬЦЕВАНИЕ полимерных материалов (milling, Walzen, lomi) — переработка полимерных материалов на *вальцах*. В. можно проводить с подогревом или охлаждением, с одинаковой или с различной частотой вращения валков.

Механизм вальцевания. При В. находящийся на валках материал вследствие контакта с движущимися поверхностями валков увлекается в зазор между ними. Поскольку площадь поперечного сечения зазора по мере удаления от входного сечения (рис. 1, линия А—А) все время уменьшается, а обрабатываемый материал практически несжимаем, скорости движения слоев материала, расположенных на разных расстояниях от поверхности валка, различны; при этом скорость движения материала по мере удаления от поверхности валка увеличивается. Вследствие того, что скорость транспортирования материала в различных слоях неодинакова, в нем возникает деформация сдвига, скорость к-рой увеличивается с уменьшением зазора и ростом окружной скорости валков. Поскольку скорость сдвига однозначно связана с напряжением сдвига, в различных точках материала, находящегося в зазоре, действуют различные напряжения сдвига, абсолютное значение и направление к-рых меняется в зависимости от места расположения и режима В. (скорость, зазор, темп-ра)

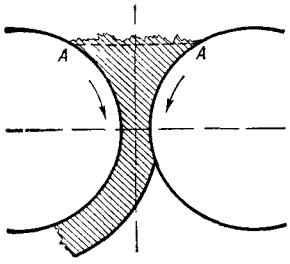


Рис. 1 Схема течения материала в зазоре между валками.

В связи с тем, что перемешивание материала происходит только в плоскости, нормальной к оси валков, для выравнивания концентраций смешиваемых ингредиентов в продольном направлении вальцуемый материал периодически снимается с поверхности валка, скручивается в рулон и вновь подается в зазор между валками.

Сложное комплексное воздействие, которому подвергается вальцуемый материал, позволяет осуществлять посредством В. многие технологические процессы — перемешивание, гомогенизацию, размягчение и пластикацию.

Гидродинамич. подход к процессу В. должен позволять решить след. задачи: 1) рассчитать функцию тока в зазоре между валками; 2) определить эпюру скоростей в зазоре; 3) рассчитать поле напряжения в зазоре между валками; 4) определить крутящий момент, необходимый для привода валков; 5) рассчитать поле давлений в зазоре и определить результирующее усилие, вызывающее деформацию валка.

При решении этих задач исходят из предположения, что вальцуемая среда является вязкой неньютоновской жидкостью. Процесс считают изотермическим.

Физические и химические процессы, протекающие при вальцевании. В. сопровождается рядом физических (нагревание, деформирование, ориентация) и химических (различные виды деструкции, окисление, прививка, структурирование полимеров, реакции макрорадикалов) процессов. В результате интенсивной деформации (сжатие, сдвиг, растяжение) полимерного материала в зазоре валков выделяется значительное количество тепла. Наряду с этим под влиянием напряжений сдвига в проходящем через зазор полимерном материале происходит ориентация макромолекул. Механич. напряжения снижают энергетич. барьер реакции инициирования окислительных процессов и облегчают термоокислительную и термич. деструкцию.

Под влиянием действующих в зазоре механич. напряжений может происходить и механохимич. расщепление макромолекул полимера (см. *Механохимия*), в особенности при умеренных и низких темп-рах (рис. 2, *а*). Этот процесс протекает по свободнорадикальному механизму, что подтверждается соответствием степени механич. деструкции полимера (по мол. массе) и степени расхода акцепторов свободных радикалов. Образующиеся макрорадикалы могут рекомбинировать, взаимодействовать с макромолекулами (с образованием блок- и привитых сополимеров, а также пространственно-структурированных полимеров) или дезактивироваться в результате реакции с ингибитором. В нек-рых случаях (при перемещении образовавшихся макрорадикалов и последующей их рекомбинации) при В. может наблюдаться т. наз. «химическое течение», состоящее в разрыве цепей и межмолекулярных связей

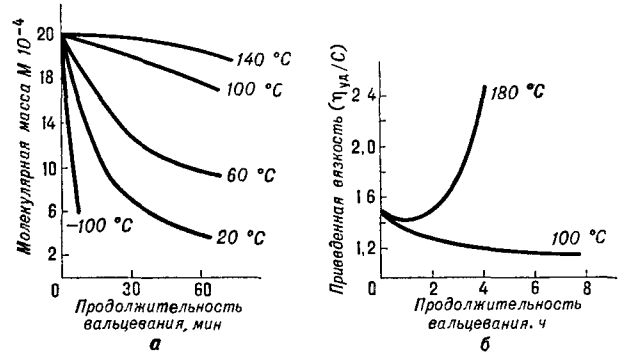


Рис. 2. Влияние темп-ры и продолжительности В на процессы деструкции и структурирования. *а* — полиизобутилен, *б* — поливинилхлорид.

(в т. ч. пространственной сетки). «Химическое течение» носит деструктивно-рекомбинационный характер и прекращается в момент снятия напряжения (подробно см. *Течение химическое*).

Преобладают ли при В. процессы деструкции или структурирования, определяется химич. строением полимера, его мол. массой, составом газовой среды и в значительной степени — темп-рой В.; глубина протекания этих процессов зависит от продолжительности В. При низких темп-рах протекают преимущественно процессы деструкции, с повышением темп-ры преобладающее значение приобретают процессы структурирования (см. рис. 2,*б*). Поэтому пластикацию каучука обычно проводят при низкой темп-ре на охлаждаемых валках.

Технологические процессы, осуществляемые с помощью вальцевания. В технологии пластмасс В. можно проводить с целью: а) смешения отдельных ингредиентов с полимером (или гомогенизации готовой композиции) для получения однородной массы; при этом полимер, как правило, переходит в вязкотекучее или пластич. состояние; б) перевода материала в состояние, облегчающее его дальнейшую переработку; в) изготовления полуфабрикатов (листов, пленки и др.); г) синтеза блок- или привитых сополимеров при совместном В. двух и более полимеров; д) пропитки под давлением наполнителей расплавом синтетич. смол при получении термореактивных прессматериалов.

Для смешения полимера с пластификатором используют вальцы с фрикцией, т. е. с различной частотой

вращения валков (см. *Вальцы*). Для интенсификации взаимного растворения пластификатора и полимера поддерживают максимально допустимую (с точки зрения термодеструктивной стойкости материала) темп-ру. Для приготовления гомогенной композиции (смешение, диспергирование) или при совмещении полимера с пластификатором на вальцы загружают полученную в смесителе сухую композицию или полимер (как правило, в виде порошка). При В. большинства полимерных материалов темп-ра переднего (рабочего) валка обычно на 5—10° С выше темп-ры заднего (холостого) валка. После плавления материал собирается на переднем валке, покрывая его сплошным слоем; при правильном В. задний валок остается чистым. По окончании плавления основной массы полимера на вальцы постепенно подают остальные ингредиенты. Для улучшения перемешивания вальцуемый материал все время подрезают ножом. После загрузки всех ингредиентов смесь еще нек-рое время подвергают В., затем свертывают в рулон и снова подают в зазор валков. В. заканчивают после исчезновения включений непровальцованного материала.

В зависимости от аппаратурного оформления последующих стадий процесса свальцованный материал может сниматься в виде листа, свернутого рулона или узкой ленты (при непрерывном В.).

При получении термореактивных прессматериалов В. проводится при 100° С и сопровождается удалением летучих, подсушкой и дальнейшей поликонденсацией термореактивной смолы. Для этого применяют смесительные вальцы с шириной зазора 3—10 *мм*. Чтобы облегчить В. последующей порции материала, на вальцах оставляют немного расплавленного материала от предыдущей операции. Массу периодически подрезают, расплавленный материал постепенно переходит на более холодный валок и образует равномерный слой, к-рый снимают в виде листа и после охлаждения измельчают.

Продолжительность В. зависит от жесткости макромолекул полимера, содержания в композиции пластификатора, наполнителя и красителя, требований к качеству материала, необходимой степени пластикации полимера, опасности деструктивных процессов и т. д. В связи с этим в различных технологических схемах В. может осуществляться последовательно на одних, двух и более вальцах.

В частности, в непрерывных процессах (*экструзия*, *каландрование* и др.) при питании с вальцов обычно используют двухстадийное В. (относительно продолжительная обработка на первых вальцах и кратковременная на вторых). При этом на первые вальцы периодически загружают исходную композицию, а на вторых вальцах все время находится порция уже почти окончательно готового материала.

Режимы вальцевания нек-рых полимерных материалов приведены в таблице.

В технологии резины и каучука В. проводится с целью: а) *пластикации каучуков*; б) изготовления *резиновых смесей* путем последовательного введения ингредиентов в каучук; в) получения листов из резиновых смесей, изготовленных в резиносмесителе (листование); г) введения вулканизующих агентов в резиновую смесь, содержащую все остальные ингредиенты (иногда операции *в* и *г* совмещают); д) разогрева резиновых смесей перед шприцеванием, каландрованием и др.; е) дробления и размола резинового регенерата, а также обработки измельченного регенерата; ж) очистки регенерата от посторонних включений (рафинирование).

Процесс изготовления резиновых смесей можно подразделить на след. стадии: подготовка каучука для смешения; введение ингредиентов; окончательная гомогенизация смеси и ее съем с вальцов. После пуска вальцов устанавливают зазор 1,5—2,0 *мм*, загружают каучук и производят его предварительную обработку. В процессе обработки каучук постепенно распределяется по всей поверхности переднего валка, образуя равномерный слой (т. н. «шкурку»). При этом нек-рые каучуки (напр., натуральный, хлоропреновый, бутилкаучук) заметно размягчаются. Продолжительность предварительной обработки зависит от типа каучука и его количества, загружаемого на вальцы (напр., для натурального каучука 3—4 *мин*, для бутадиен-нитрильного 6—8 *мин*). Если резиновая смесь содержит два разных каучука или каучук и регенерат, то вначале смешивают эти материалы, причем первым подают более жесткий.

После того как каучук равномерно распределен по поверхности валка, на вальцы подают ингредиенты. Поскольку объем резиновой смеси по мере введения ингредиентов возрастает, зазор между валками постепенно увеличивают. Порядок введения ингредиентов зависит от типа каучука, состава резиновой смеси и свойств отдельных ингредиентов. При В. пластицирующихся каучуков сажу следует вводить в первую очередь, чтобы создать оптимальные условия диспергирования.

Режимы вальцевания некоторых пластмасс

Материал	Назначение операции	Темп-ра, °С	Продолжительность, *мин*	Фрикция
На одних вальцах				
Прессматериал на феноло-формальдегидной смоле	Пропитка наполнителя, смешение ингредиентов	~100	2—5	1,2—1,3
Целлулоид	Гомогенизация, листование	60—75 [а] 40—45 [б]	90—120	1,15—1,2
Этрол ацетилцеллюлозный	Гомогенизация, смешение с пластификатором	100—110 [а] 90—100 [б]	—	—
Сополимер стирола с акрилонитрилом	Охлаждение, листование, питание гранулятора	150—170 [а] 130—150 [б]	Непрерывно	1
Смесь полиэтилена и полиизобутилена	То же	110—120 [а] 100—110 [б]	То же	1,2
На двух вальцах				
Сополимер винилхлорид-винилацетат (85:15)	Смешение, пластикация, питание каландра	~60—70 ~50—60	10 10	1,27
Винипласт	Гомогенизация, пластикация	160—165 [а] 145—150 [б]	15+5	1,3—1,35
Пластикат	Гомогенизация, смешение с пластификатором, пластикация	150—155 140—145	15—24 5—8	1,15—1,2 1,25
На трех вальцах				
Смесь на основе полиизобутилена	Смешение, пластикация, листование	70—75 50—60 20—25 [в]	5 30	1,2—1,3 1,1 1

[а] Темп-ра переднего валка, [б] темп-ра заднего валка; [в] листование, осуществляемое на последних вальцах путем однократного пропускания материалов.

Затем в смесь добавляют ускорители вулканизации, поскольку от равномерности их распределения существенно зависят физико-механич. характеристики вулканизата. Введение ускорителей на ранних стадиях смешения обеспечивает максимально возможную степень их гомогенизации в смеси.

Серу во избежание *подвулканизации* вводят на последней стадии смешения. Исключением являются смеси, предназначенные для изготовления *эбонитов*, в к-рые серу вводят в начальной стадии процесса, а ускорители — в конце. Вместе с ускорителями обычно вводят противостарители (антиоксиданты, антиозонанты), активаторы вулканизации и диспергаторы. Иногда для лучшего распределения сажи и др. ингредиентов диспергаторы вводят непосредственно после обработки каучука.

После сажи и др. сыпучих ингредиентов в каучук вводят пластификаторы. Для улучшения гомогенности смеси нек-рые ингредиенты (ускорители вулканизации, серу и др.) используют в виде т. н. «маточных смесей», или паст-концентратов, содержащих повышенные количества соответствующего ингредиента, распределенного в каучуке или в пластификаторе. Продолжительность смешения (обычно 20—40 *мин*) зависит от типа каучука и состава смеси и возрастает с увеличением содержания наполнителей. Смесь с переднего валка м. б. срезана механически (в виде ленты шириной 60—70 *см* и толщиной 0,8—1,2 *см*) или вручную (в виде листов площадью 0,8—1,2 $м^2$). Готовые листы охлаждают на стеллажах или в водяных охладительных ваннах. Иногда в качестве охлаждающей среды применяют водные суспензии каолина, стеарата цинка и др., к-рые предотвращают также слипание листов.

Количество одновременно вальцуемой смеси зависит от размера вальцов и вида каучука. Если за 100% принять объем загрузки при В. смеси на основе натурального или бутадиен-стирольного каучуков, то при В. смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука загрузка должна быть не более 40—50%, а на основе хлоропренового — не более 60—70%.

Темп-ры смешения определяются темп-рой поверхности валков и интенсивностью тепловыделения вследствие вязкого трения. Для большинства каучуков темп-ру поверхности валков поддерживают на уровне 60—65° С (для хлоропренового каучука 40° С, для бутилкаучука 75—85° С). Для того чтобы смесь не переходила на задний валок, темп-ра поверхности переднего валка должна быть на 5—10° С выше темп-ры заднего.

Обработку регенерата производят на регенератно-смесительных вальцах при темп-ре переднего валка не выше 70° С, заднего — не выше 80° С; зазор между валками около 4 *мм*. При значительной липкости регенерата темп-ру валков следует снизить. После регенератных вальцов обработку регенерата производят на рафинировочных вальцах в две стадии: 1) однократная или двукратная обработка на брекер-вальцах при такой величине зазора, чтобы толщина снимаемого с валка полотна была 0,3—0,4 *мм*; 2) обработка на рафинировочных вальцах; при этом устанавливается такой зазор, чтобы полотно регенерата имело толщину 0,15—0,20 *мм*. Срезаемое с заднего валка полотно регенерата наматывается на приемный валок. После намотки ок. 20 *кг* регенерата образовавшийся цилиндр разрезают по образующей. Регенерат снимают с валка в виде пластины, к-рую охлаждают на воздухе, опудривают тальком или каолином и скатывают в рулоны.

При листовании приготовленную в резиносмесителе закрытого типа (см. *Смесители*) резиновую смесь выгружают на вальцы, установленные под резиносмесителем, вальцуют в течение 2—2,5 *мин*, вводя при этом в нее серу или ускорители вулканизации. Затем смесь срезают и в виде непрерывной ленты подают в охладительную ванну или на транспортер воздушного охлаждения; охлажденную ленту разрезают на листы.

Лит.: Бернхардт Э. [сост.], Переработка термопластичных материалов, пер. с англ., М., 1966, Мак-Келви Д. М., Переработка полимеров, пер. с англ., М., 1965, Торнер Р. В., Гудкова Л. Ф., Журн. ВХО, 10, № 2, 122 (1965), Казачок А. А., в сб.: Химическое машиностроение, вып. 3, Киев, 1966, Tokita N., White J. L., J. Appl Polymer Sci., 10, № 7, 1011 (1966), Pearson J. R. A., J. Fluid Mech., 7, pt 4, 481 (1960), Барамбойм Н. К., Механохимия полимеров, М., 1961, Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Климов Н. Е., Общая технология резины, М., 1968; Белозеров Н. В., Технология резины, М., 1965.

М. Л. Кербер, Р. В. Торнер.

ВАЛЬЦЫ для полимерных материалов (mixing mill, Mischwalzwerke, melangeurs et cylindres) — аппарат, в к-ром переработка полимерных материалов осуществляется в зазоре между параллельно расположенными и вращающимися навстречу друг другу полыми цилиндрами (валками).

Классификация. По размеру валков В. подразделяют на лабораторные ($d \leqslant 225$ *мм*), частным случаем к-рых являются микровальцы ($d=40$ *мм*, $l=140$ *мм*), и производственные ($d=300$—800 *мм*). Основные технич. характеристики В., выпускаемых в СССР, приведены в таблице.

По назначению В. делят на след. типы, к-рые различаются фрикцией и в нек-рых случаях профилем поверхности валка: смесительно-листовальные — для *пластикации каучуков* и смешения полимеров с различными твердыми и жидкими ингредиентами, а также для получения листов резиновой смеси (листование); регенератно-смесительные — для измельчения регенерата (см. *Регенерация полимерных материалов*); подогревательные — для разогрева и пластикации резиновых смесей, подаваемых к каландру или шприцмашине; дробильные (крекер-вальцы) — для грубого дробления резины; рафинировочные — для очистки регенерата от посторонних включений. В. облегченной конструкции, предназначенные для установки на втором или более высоких этажах без специального фундамента, наз. этажными.

Конструкции. Как правило, В. состоят из двух валков. Только нек-рые регенератно-смесительные В. имеют три валка. На рисунке приведена принципиальная схема двухвалковых В. Подлежащие смешению компоненты (полимер, пластификаторы, измельченные

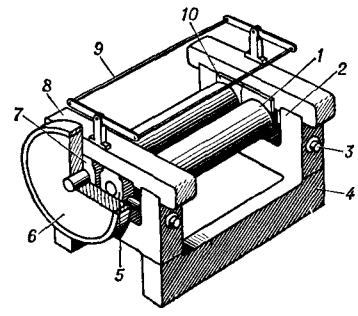


Схема смесительно-листовальных вальцов *1* — валок, *2* — станина; *3* — регулирующие винты, *4* — фундаментная плита, *5* — корпус переднего подшипника, *6* — шестерня привода валков, *7* — корпус заднего подшипника, *8* — поперечины, *9* — тяги механизма аварийного останова, *10* — ограничительные стрелки.

твердые наполнители) загружают на валки сверху. Силой трения материал затягивается в зазор, где вследствие интенсивной деформации сдвига, сопровождающейся интенсивным тепловыделением, происходит смешение (см. *Вальцевание*). Валки обычно изготовляют из кокильного чугуна; твердость их поверхности по Бринеллю 3—4,5 $Гн/м^2$ (300—450 $кгс/мм^2$). Наружную поверхность валков шлифуют до чистоты ∇_7—∇_9. На поверхности валков дробильных В. под углом 7—11° расположены рифления глубиной 4,5—6 *мм* и шириной 4,5—15 *мм*; края таких валков гладкие. Валки рафинировочных В. имеют бочкообразную форму, обеспечивающую выдавливание твердых частиц вдоль образующей на край валка. Отклонение от цилиндрич. формы, т. наз. бомбировка (см. *Каландры*), может составлять

Основные технические характеристики вальцов, применяемых для переработки резин и пластмасс

Тип вальцов	Размеры валков, *мм*		Окружная скорость валков, *м/мин*		Фрикция вальцов	Мощность электродвигателей, *квт*	Габаритные размеры (длина×ширина×высота) вальцов, *мм*	Масса вальцов, *т*	Объем загрузки (примерный), *л*
	диаметр	длина рабочей части	переднего v_1	заднего v_2					
Для резины									
Лабораторные, Лб-450 $\frac{225}{225}$ [а]	225	450	6,3—25	6,3—25	от 1:1 до 1:4	15	2500×1300×1500	3,2	
Подогревательные (этажные), ВН-2102-БН $\frac{300}{300}$	300	650	14 12,8	17,2 17,2	1:1,23 1:1,35	20	3000×1530×1503	4,4	15—20
Подогревательные (этажные), Пд-630 $\frac{315}{315}$ [б]	315	630	14 12,8	17,2 17,2	1:1,23 1:1,35	20	3000×1530×1503	4,4—5,0	15—20
Подогревательные, Пд-800 $\frac{550}{550}$	550	800	27	34,1	1:1,27	75	3715×2898×1970	16,3	30—50
Подогревательные, Пд-1500 $\frac{550}{550}$	550	1500	27	34,1	1:1,27	75	4633×2850×2085	20,0	45—60
Подогревательные, Пд-2130 $\frac{660}{660}$	660	2130	28,7	35	1:1,22	138	5630×3450×2235	29,0	90—135
Смесительно-листовальные, Сл-800 $\frac{550}{550}$	550	800	31,5	34,2	1:1,08	75	3715×2893×1970	16,1	30—50
Смесительно-листовальные, Сл-1500 $\frac{550}{550}$	550	1500	31,6	34,1	1:1,08	75	4635×2850×2085	20,0	45—60
Смесительно-листовальные, Сл-2130 $\frac{660}{660}$	660	2130	32,7	35	1:1,07	158	5360×4100×1810	28,0	90—135
Регенератно-смесительные, Рс-1500 $\frac{550}{550}$	550	1500	26	36	1:1,35	75	4635×2850×2085	20,0	45—62
Рафинировочные, Рф-800 $\frac{490}{610}$	490 [в]	800	25,2	64,8	1:2,55	75	3715×2893×1880	16,2	—
Для пластмасс									
Смесительно-подогревательные, ВП-660×1500	660	1500	27,1	34,7	1:1,28	100	4880×3415×2060	31,5	—
Смесительно-подогревательные, ВП-660×2130	660	2130	24,5	27	1:1,11	125	5280×3765×1900	29,8	—
Смесительно-подогревательные для пресспорошков, ВПП-660×2130	660	2130	35,3	45,2	1:1,28	125	5740×3865×3078	33,0	—

[а] Шифр аналогичных вальцов для пластмасс ВПЛ-225×450. [б] для пластмасс ВП-315×630; [в] диаметр заднего валка 610 *мм*.

от 75 до 375 *мкм*. У В., предназначенных для материалов, темп-ра переработки к-рых близка к темп-ре разложения, валки снабжают системой интенсивного теплообмена, состоящей из сверленых или фрезерованных каналов, расположенных непосредственно у поверхности валка; при работе В. по каналам циркулирует жидкий теплоноситель.

Обычно при вальцевании каучука и резиновых смесей валки охлаждают водой (10—12° С); на период пуска, во избежание перегрузки В., вследствие высокой вязкости холодного полимера валки разогревают паром до 60—80° С. При вальцевании пластмасс валки обогревают. При переработке пластмасс с высокой темп-рой плавления валки оборудуют системой электрич. обогрева.

Валки соединены между собой ф р и к ц и о н н ы м и ш е с т е р н я м и. При прочностном расчете фрикционных шестерен следует иметь в виду, что существование дважды замкнутой системы передачи вращающего момента (между валками через фрикционные шестерни и вальцуемый материал) приводит в нек-рых случаях к возникновению т. наз. «циркуляции энергии» по замкнутому кругу, когда в контуре валки — шестерни циркулирует бо́льшая энергия, чем снимаемая с приводного двигателя. Это объясняется тем, что циркулирующая энергия не расходуется на совершение полезной работы, а лишь частично идет на вязкое трение в полимере и потери трения в передаче и подшипниках привода. Снимаемая с двигателя привода энергия компенсирует эти потери.

В зависимости от назначения В. частота вращения валков может быть одинаковой или различной (см. таблицу). Отношение скорости переднего валка v_1 к скорости заднего v_2 наз. ф р и к ц и е й. Для регулировки зазора между валками подшипники переднего валка *5* могут перемещаться при помощи регулировочных винтов *3* в проемах станины *2*. От смещения вверх подшипники удерживаются траверсами *8*. Для правильной установки зазора регулирующие винты снабжены указательными шкалами. На В. с большими диаметром и длиной валков привод регулирующих винтов осуществляется от специальных электродвигателей. На В. малого размера или старых конструкций вращение винтов производят вручную.

В результате действия гидродинамич. сил при течении вальцуемого материала в зазоре между валками возникают распорные усилия, пропорциональные эффективной вязкости (см. *Вязкость*, *Вязкотекучее состояние*) вальцуемого материала и равные в расчете на единицу длины валка от 350 до 1100 *кн/м*, или *кгс/см*.

Поэтому для предотвращения поломки валков на концах регулирующих винтов установлены предохранительные шайбы, срезающиеся при перегрузке.

Для установки валков обычно применяют подшипники скольжения. В нек-рых моделях В. используют самоустанавливающиеся подшипники качения. Смазка подшипников циркуляционная (от специального насоса или лубрикатора). Для отвода тепла корпус подшипника снабжен рубашкой, охлаждаемой водой.

Чтобы предотвратить попадание вальцуемого материала в подшипники, на концах валков устанавливают две профильные пластины *10*, наз. ограничительными стрелками, каждая из к-рых состоит из двух половин, укрепленных соответственно на подшипнике переднего и заднего валков. На одной из половин пластин установлена стальная планка, перекрывающая зазор, образующийся при раздвижении валков.

В большинстве случаев привод В. (групповой или индивидуальный) осуществляется от электродвигателя переменного тока. Специфич. особенность работы привода В.— широкий диапазон изменений потребляемой В. мощности. Так, при пластикации натурального каучука на вальцах Пд=2130 $\frac{660}{660}$ средняя мощность составляет 140 *квт*, максимальная 180 *квт*. При групповом приводе несколько (обычно двое) В. соединяют через понижающий редуктор с одним мощным асинхронным электродвигателем. Групповой привод позволяет снизить установочную мощность и способствует увеличению $\cos\varphi$ установки. Регулируемый привод, устанавливаемый только на лабораторных В., позволяет изменять окружную скорость вращения валков (от 6,3 до 25 *м/мин*) и фрикцию (от 1 : 1 до 1 : 4).

Верхний предел частоты вращения переднего валка определяется требованиями безопасности. На обслуживаемых оператором вальцах с неавтоматич. загрузкой и подрезанием массы окружная скорость переднего валка не должна превышать 38 *м/мин*. Для мгновенной остановки В. служит устройство, наз. «аварийным остановом», к-рое состоит из коромысла, соединенного с аварийным выключателем, и троса (или цепи) *9*, протянутого вдоль переднего и заднего валка на такой высоте, чтобы обслуживающий В. оператор мог привести его в действие с любого места. Время остановки В. при незагруженных валках не должно превышать 1,5—2,0 *сек*. У вальцов современной конструкции включение аварийного останова реверсирует направление вращения двигателя, при этом валки делают ок. 1 *об* в обратную сторону и затем останавливаются.

На В. с рабочей длиной валков до 1500 *мм* и на крупных В. старых конструкций оператор периодически вручную подрезает обволакивающий передний валок слой материала, скручивает его в рулон и вновь направляет в зазор. Современные крупные В. снабжены укрепленным на супорте наклонным ножом для механич. подрезки. Нож совершает возвратно-поступательное перемещение по установленному вдоль переднего валка ходовому винту. Для снятия провальцованного регенерата с заднего валка рафинировочных В. применяют продольный нож — плоскую стальную пластину, шарнирно укрепленную на массивном основании; ось пластины установлена в двух привернутых к стойкам станины кронштейнах. Срезанный ножом материал сворачивается в рулон, опирающийся на поддерживающий приемный ролик. На регенераторных В. для возвращения крошки регенерата устанавливают фартук, к-рый представляет собой бесконечную ленту из прорезиненной ткани. При вальцевании регенерата просыпающиеся через зазор куски резины попадают на транспортер и вновь возвращаются на В.

Темп-ру вальцуемого материала измеряют встроенной в валок термопарой. На В. с регулируемой частотой вращения валков для измерения частоты вращения переднего и заднего валков устанавливают тахометр.

На нек-рых моделях лабораторных В. устанавливают контрольно-измерительные приборы, предназначенные для снятия параметров режима вальцевания. Замер распорных усилий производится т. наз. месдозами, представляющими собой гидравлич. цилиндры, поршни к-рых воспринимают действующее на подшипники распорное усилие. Внутренняя полость месдозы заполняется маслом (или гидропластом), давление к-рого измеряется самопишущим или показывающим манометром. Месдозы устанавливают на концах винтов, регулирующих зазор.

Расчет. Распорные усилия T, крутящий момент M и мощность привода W вальцов рассчитывают на основе ур-ний гидродинамич. теории вальцевания:

$$T=\frac{3}{4}\frac{\mu_a V_0 R l}{h}\,g(\xi_2) \qquad (1)$$

$$M=3V_0\mu_a l\,(R/2h_0)^{1/2}\,Rf(\xi_2) \qquad (2)$$

$$W=V_0^2\left[3\mu_a l\,(R/2h_0)^{1/2}g_1(\xi_2)+\frac{dfT}{V_0R}\right] \qquad (3)$$

Здесь T — распорное усилие, *н* (*кгс*); M — крутящий момент, *н·м* (*кгс·см*); μ_a — эффективная вязкость полимера в зазоре, зависящая от значения среднего градиента скорости и темп-ры, *н·сек/м²* (*кгс·сек/см²*); W — мощность, *вт* (*квт*); R — радиус валка, *м* (*см*); l — рабочая длина валка, *м* (*см*); $2h_0$ — зазор между валками, *м*(*см*); V_0 — средняя окружная скорость валков, *м/сек* (*см/сек*); f — коэфф. трения, приведенный к диаметру шейки подшипника; d — диаметр шейки подшипника валка, *м*(*см*).

$$g_1(\xi_2)=\left[\frac{2\lambda}{3}-(1-\xi_2^2)\right][\operatorname{arctg}(\xi_1)+\operatorname{arctg}(\xi_2)]+$$
$$+2(\xi_1+\xi_1^2\xi_2+\xi_1\xi_2^2+\xi_2^2)(1+\lambda)/(1+\xi_1^2) \qquad (4)$$

$g_1(\xi_2)$, $f(\xi_2)$ — безразмерные функции геометрич. характеристик рабочего пространства (ξ_1 и ξ_2), занятого перерабатываемым материалом, и параметра λ, определяемого значением фрикции (1*н*=0,101972 *кгс*≈0,102 *кгс*; 1 *н·м*=10,1972 *кгс·см*≈10,2 *кгс см*; 1 *н сек/м²*= =10,1972·10⁻⁶ *кгс·сек/см²*≈10,2·10⁻⁶ *кгс·сек/см²*).

Величина $V_0\mu_a$, входящая в ур-ния (1) и (2), при изменении частоты вращения остается практически постоянной. Это связано с тем, что по мере возрастания частоты вращения увеличивается интенсивность тепловыделений и возрастает средний градиент скорости, а это приводит к существенному снижению эффективной вязкости как за счет разогрева, так и за счет аномалии вязкого трения. Поэтому значения распорных усилий и крутящего момента при постоянном значении зазора для В. с определенными геометрич размерами однозначно определяются реологич. свойствами перерабатываемого полимера.

Применение. В. применяют в разных отраслях пром-сти переработки полимеров (резиновая, пластмассовая, искусственной кожи, лакокрасочная и др.). О технологич. операциях, осуществляемых с помощью В., см. *Вальцевание*.

Впервые двухвалковую машину (мастикатор) для пластикации каучука применил в 1821 Генкок. В 1889 Шаффе получил патент на полые В. с диаметром валков 450 и 650 *мм* и длиной 1800 *мм*, предназначенные для приготовления резиновых смесей. В 1897 появились В. с валками диаметром 600—660 *мм* и длиной 2100 *мм*, к-рые широко распространены до настоящего времени.

Лит Зильвестр Я. Я., Вальцы в резиновой промышленности, М.— Л., 1949, Зильвестр Я. Я., Синцов А. А., Машины резинового производства, М.— Л., 1946; Змий П. Н., Барсков И. М., Машины и аппараты резиновой промышленности, М — Л., 1951, Козулин Н. А.,

Шапиро А. Я., Гавурина Р. К., Оборудование для производства и переработки пластических масс, Л., 1963; Карпачев П. С. [и др.], Машины и аппараты производств искусственной кожи и пленочных материалов, М., 1964, Мак-Келви Д. М., Переработка полимеров, пер с англ., М., 1965; Бернхард Э. [сост.], Переработка термопластичных материалов, пер с англ., М., 1965, Торнер Р. В., Гудкова Л. Ф., Журнал ВХО, 10, № 2, 132 (1965).

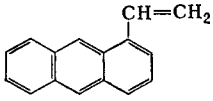
Р. В. Торнер.

ВАРОЧНЫЕ КАМЕРЫ — см. *Вулканизационное оборудование*, *Шины*.

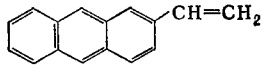
ВИБРОПОЛЗУЧЕСТЬ полимеров — см. *Ползучесть*.

ВИНИЛАНТРАЦЕНА ПОЛИМЕРЫ (polyvinylanthracene, Polyvinylanthrazen, polyvinylanthracène).

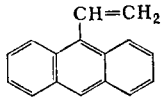
Винилантрацен (В.). Изомерные 1-, 2- и 9-В.—



1-Винилантрацен



2-Винилантрацен

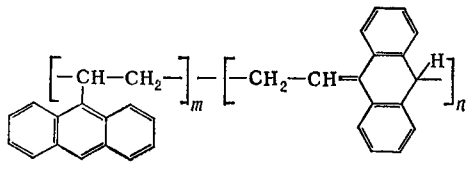


9-Винилантрацен

твердые вещества; после перекристаллизации из спирта т. пл. 58—61° С (1-В.); 186,5—188° С (2-В.) и 64—67° С (9-В.). 9-В. обладает желтой, а 1-В. и 2-В.— голубой флуоресценцией. В. получены восстановлением соответствующих ацетилантраценов с последующей дегидратацией образовавшихся антрилметилкарбинолов. Детально изучена полимеризация только 9-В.

Поливинилантрацены (П.) — карбоцепные полимеры, содержащие антраценовые ядра в качестве боковых заместителей или в основной цепи. При радикальной полимеризации 9-В. в присутствии перекиси бензоила или *трет*-бутила удовлетворительный выход П. достигнут лишь после длительной выдержки 9-В. при 110—140° С. Полученный П. (средняя степень полимеризации 4—6, т. пл. 120—180° С) растворим в бензоле; после переосаждения из метанола — порошок желтого цвета с т. пл. 220—230° С. Радикальная полимеризация 1-В. и 2-В. протекает легче, что объясняется различной степенью сопряжения винильной группы с антраценовым остатком в этих молекулах и в молекуле 9-В.

Катионная полимеризация 9-В. изучена наиболее детально при использовании $SnCl_4$ и $TiCl_4$ как катализаторов. В бензоле при концентрациях $SnCl_4$ до 0,5% образуется растворимый П. желтого цвета, обладающий голубой флуоресценцией; его УФ-спектр идентичен спектру антрацена. При концентрациях $SnCl_4$ 1,0 и 2,5% получен нерастворимый полимер темно-коричневого цвета. В этом случае, наряду с обычной винильной полимеризацией, 9-В. полимеризуется и как 1,3,5-гексатриен, в результате чего в полимере содержится значительное число звеньев 9,10-дигидроантрацена (1,6-структура), ухудшающих растворимость полимера:



1,2-Структура 1,6-Структура.

Скорость полимеризации 9-В. зависит от концентрации $SnCl_4$ и повышается под действием УФ-света, γ-лучей и рентгеновских лучей. П. более высокой мол. массы получены при проведении реакции в CS_2 или хлорированных углеводородах при темп-рах от —130 до —74° С. П., полученный в хлорированных углеводородах, имел мол. массу 8800 ([η]=0,04, в бензоле при 30° С, c=0,1%). Максимальной характеристич. вязкостью ([η]=0,22, c=0,5%) обладал П., полученный во фреоне-21 при —130° С.

При полимеризации 9-В. на анионных катализаторах (Na- или Li-нафталин, Na-дифенил, натриевая соль тетрамерного дианиона α-метилстирола, бутиллитий) получен П. низкой степени полимеризации (8—12), что обусловлено образованием *комплексов с переносом заряда*; степень полимеризации зависит от природы растворителя, концентрации мономера и катализатора, характера противоиона и темп-ры. И в этой реакции образуется П., содержащий звенья 1,2- и 1,6-структур.

В присутствии циглеровских катализаторов 9-В. полимеризуется с образованием П., содержащих не растворимую в бензоле фракцию и имеющих иную, чем у «радикального» П., структуру и более высокую степень кристалличности. Мол. масса фракции, растворимой в смеси бензола и этилацетата, 2000—6000, т. пл. 210—280° С, мол. масса фракции, растворимой в смеси этилацетата и метанола, 700—1500, т. пл. 180—240° С. П. обладают полупроводниковыми свойствами; при образовании комплекса с переносом заряда П. с иодом электрич. сопротивление уменьшается на 7—10 порядков.

Получены сополимеры 1-В., 2-В. и 9-В. со стиролом. Сополимер, дающий типичную флуоресценцию антрацена, содержит 4—5% антраценовых ядер независимо от количества введенного в радикальную сополимеризацию 9-В. (до 25%). Наряду с винильной сополимеризацией полистирольные радикалы присоединяются также в *мезо*-положения антраценового ядра.

П. впервые получен в 1958 Бергманном и Катцем.

Лит. Eisenberg A., Rembaum A., J. Polymer Sci., pt B, 2, № 2, 157 (1964), Michel R. H., Baker W. P., J. Polymer Sci., pt B, 2, № 2, 163 (1964), Katz D., J. Polymer Sci., pt A, 1, № 5, 1635 (1963), Черкасов А. С., Волдайкина К. Г., в сб.: Карбоцепные высокомолекулярные соединения, М., 1963, с. 179; Черкасов А. С., Волдайкина К. Г., Высокомол. соед., 3, № 4, 570 (1961), Гликман Т. С. [и др.], в сб.: Карбоцепные высокомолекулярные соединения, М., 1963, с. 144—50. *Б. И. Лиогонький.*

ВИНИЛАЦЕТАТА ПОЛИМЕРЫ [poly(vinyl acetate), Polyvinylazetat, acétate de polyvinyle].

Винилацетат (виниловый эфир уксусной к-ты) $CH_2=CH—O—CO—CH_3$ (В.).

Свойства. В.— бесцветная жидкость с запахом эфира; d_4^{20} 0,9342; n_D^{20} 1,3953; η^{20} 0,432 *мн·сек/м*, или *спз*; т. пл. —100,2° С; т. кип. 72,5° С; критич. темп-ра 228,9° С; критич. давление 2,27 *Мн/м*^{2} (23,1 *кгс/см*^{2}); теплоты образования, сгорания, испарения и полимеризации соответственно 118; 2084; 32,7 и 102 *кдж/моль* (28,3; 497,8; 7,8 и 24,3 *ккал/моль*). В. образует азеотропную смесь с водой (концентрация В. по массе 93,5%) с т. кип. 66°С; т. вспышки от—5 до—8 °С (в открытом сосуде); упругость паров 31 (0 °С); 113,7 (25 °С) и 334,3 *мм рт. ст.* (50 °С) [1 *мм рт. ст.*=133,322 *н/м*^{2}]; поверхностное натяжение при 20 °С 23,95 *мн/м*, или *дин/см*. В. хорошо растворяется в обычных органич. растворителях; в 100 *г* воды при 20 °С растворяется 2,4 *г* В.; в 100 *г* мономера — 0,1 *г* воды.

Химич. свойства В. определяются наличием эфирной и винильной групп и влиянием карбонила. В. легко омыляется р-рами щелочей и к-т, образуя ацетальдегид и соль (или уксусную к-ту), к-рым сопутствуют продукты конденсации альдегида. Константа скорости щелочного гидролиза при 25 °С в 95,5%-ном этиловом спирте $0,580 \cdot 10^{-3}$ (при гидролизе в водном р-ре щелочи ее значение на два порядка выше). По двойной связи В. легко присоединяются галогены, H_2, HCl. Под каталитич. влиянием ртутных солей В. способен взаимодействовать с карбоновыми к-тами, образуя этилиденовые

соединения, напр. $(CH_3COO)_2CH—CH_3$, этилидендиацетат, или различные виниловые эфиры (в результате ацидолиза). При взаимодействии с формальдегидом образуется акролеин, с ацетальдегидом — шестичленное гетероциклич. соединение. Окисление В. в мягких условиях дает гликолевый альдегид и уксусную к-ту (конечные продукты распада α-гликолевой структуры). В. полимеризуется в присутствии инициаторов радикального типа; по способности к сополимеризации его относят к неактивным мономерам из-за отсутствия сопряженных двойных связей; В. оказывается более активным при сополимеризации с симметрично замещенными этиленовыми соединениями (табл. 1).

Таблица 1. Относительные активности винилацетата (r_1) при сополимеризации с некоторыми мономерами (r_2)

Сомономер	r_1	r_2	Темп-ра сополимеризации, °С
Винилхлорид	0,23	1,68	60
Винилстеарат	0,90	0,73	70
Акриловая к-та	0,1	2,0	70
Кротоновая к-та	0,3	0,01	70
Диэтилмалеинат	0,17	0,043	60
Диметилмалеинат	0,12	0,028	60
Метакриловая к-та	0,01	20	70

При продолжительном контакте с воздухом В. гидролизуется и окисляется с образованием перекисных соединений. Его хранят и транспортируют в алюминиевых бочках с добавкой небольших количеств ингибитора: дифениламина, солей меди (например, солей смоляных кислот), уксуснокислого триэтилбензиламмония и др.

Получение. В пром-сти и в лабораторных условиях В. получают в основном из ацетилена и уксусной к-ты парофазным или жидкофазным методом. По первому способу, получившему наибольшее производственное значение, пары к-ты и ацетилен взаимодействуют при 180—220 °С в условиях гетерогенного катализа (в качестве катализатора обычно используют ацетат цинка, нанесенный на активированный уголь). По второму способу реакция протекает при 50—80 °С в присутствии солей ртути (ацетата, сульфата и др.). Ацетилен обычно берут в избытке для более быстрого выведения из реакционной среды образующегося В., к-рый в условиях реакции взаимодействует с заметной скоростью, зависящей от темп-ры, с уксусной к-той, образуя этилидендиацетат. Эта реакция не существенна для парофазного метода, тем более что в условиях гетерогенного катализа этилидендиацетат распадается на уксусный ангидрид и ацетальдегид. В. можно синтезировать также из ацетальдегида и уксусного ангидрида по реакции, обратной образованию этилиденового эфира из В., а также взаимодействием этилена с уксусной к-той и кислородом.

Количественный анализ В. основан на реакциях омыления, гидрирования и бромирования. В последнем случае используют р-р брома в метаноле, насыщенном бромистым натрием (р-р Кауфмана), или бромную воду. Примесь уксусной к-ты определяют прямым титрованием охлажденной (для уменьшения омыления В.) пробы или нефелометрически в буферной смеси $ZnSO_4$— $Zn(OH)_2$. Содержание воды устанавливают способом Фишера; ацетальдегида — обычными реакциями обнаружения *альдегидов*; соединений меди — колориметрически. Качественная проба В. на гидрохинон — появление желтой окраски при добавлении р-ра щелочи. В. от ацетальдегида, уксусной к-ты, ингибитора и др. примесей очищают ректификацией (целесообразно под несколько пониженным давлением). Для полимеризации следует использовать химически чистый В.

В. обладает наркотич. и общетоксич. действием, раздражает глаза и верхние дыхательные пути; предельно допустимая концентрация в воздухе 10 *мг/м*³ (0,01 *мг/л*).

Поливинилацетат (П.) $[—CH_2 — \underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{CH}—]_n$

Свойства. П.— аморфный прозрачный бесцветный полимер без вкуса и запаха; нетоксичен. Обычный П. содержит 1—2% структуры типа «голова к голове» (это количество несколько уменьшается с понижением темп-ры полимеризации). Нек-рые свойства П. приведены ниже:

Относительная плотность d_4^{20}	1,19
Показатель преломления n_D^{20}	1,4665
Темп-ра стеклования, °С	28
Темп-ра текучести (мол. масса до ~25 000), °С	120
Темп-ра деструкции, °С	170
Темп-рный коэфф линейного расширения, °С⁻¹	$86\ 10^{-6}$
Теплопроводность, *вт/(м К)*	0,16
кал/(см сек °С)	$38\ 10^{-5}$
Уд теплоемкость, *кдж/(кг К)*	1,63
кал/(г °С)	0,39
Водопоглощение при 25 °С, %	
за 16 *ч*	1,5—2
за 144 *ч*	7
Влагопроницаемость,	
кг/(м сек н/м²)	$2,5\ 10^{-14}$—$5,8\ 10^{-14}$
г/(см ч мм рт. ст)	$1,2\ 10^{-7}$—$2,8 \cdot 10^{-7}$
Газопроницаемость по водороду,	
м³/(м сек н/м²)	$56\ 10^{-15}$
мл/(см сек мм рт ст.)	$7,47\ 10^{-8}$
Прочность при растяжении * (20 °С, мол. масса 150 000—450 000)	
Мн/м²	~35
кгс/см²	~350
Относительное удлинение, %	~100
Диэлектрич. проницаемость при 20 °С (1 *кгц*)	3,06
Тангенс угла диэлектрич потерь при 20 °С	$4,5\ 10^{-3}$
Уд поверхностное электрич. сопротивление, *Том*	1
Дипольный момент (для звена полимера, в массе)	
к м	$6,67\ 10^{-30}$
D	2,0

* Прочность ориентированных образцов сильно зависит от мол. массы, темп-ры и степени ориентации.

Мол. масса П. в зависимости от условий получения изменяется от 10 000 до 1 600 000; характеристич. вязкость связана с мол. массой выражением $[\eta]=KM^{\alpha}$, значения α и *K* приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения констант в уравнении $[\eta]=KM^{\alpha}$ для поливинилацетата

Растворитель	Темп-ра, °С	$K\ 10^5$, *дл/г*	α	$M^*\ 10^{-4}$
Ацетон	25	10,8	0,72	0,9—2,5
Бензол	35	21,6	0,675	5—40
Метанол	25	38,0	0,59	4—22

* Мол. массы фракций, для к-рых определены константы.

П. обладает хладотекучестью; он сравнительно устойчив к старению в атмосферных условиях. П.— полярный полимер, хорошо растворимый в кетонах, сложных эфирах, хлорированных и ароматич. углеводородах, метиловом спирте и не растворимый в алифатич. углеводородах, бензине, керосине, минеральных маслах, скипидаре, гликоле, глицерине, циклогексаноле. Растворимость П. уменьшается в ряду: хлороформ, дихлорэтан, ацетон, метиловый спирт. Для П. были показаны явление сверхвысокой высокоэластич. обратимой деформации (до 40 000%) и возможность достижения

весьма значительной прочности [до 400 *Мн/м*^{2} (4000 *кгс/см*^{2})].

Химич. свойства П. определяются наличием эфирных групп (и нек-рого числа боковых цепей). П. легко омыляется р-рами щелочей или к-т и подвергается алкоголизу под действием каталитич. количеств алкоголятов с образованием *поливинилового спирта*. Продукт гидролиза П. в соляной и серной к-тах обладает нек-рой непредельностью (вследствие распада поливиниловых эфиров этих к-т, промежуточно образующихся в небольшом количестве, с отщеплением атомов водорода). Конц. HNO_3 окисляет П. до щавелевой к-ты. При нагревании выше 180—190 °С П. незначительно деполимеризуется, в основном же при этом отщепляется уксусная к-та и образуется нелетучий углеводородный остаток.

Для анализа П. применяют реакцию омыления; определяют вязкость бензольного р-ра (86 *г/л*, 20 °С) и характеристич. вязкость. Примесь воды устанавливают методом Фишера.

Получение. П. получают радикальной полимеризацией В. в блоке, р-ре, эмульсии или суспензии. Влияние темп-ры, концентраций инициатора и мономера на реакцию подчиняется обычным закономерностям свободнорадикального процесса. В.— малоактивный мономер, образующий свободные радикалы весьма высокой активности. Напр., реакционная способность двойных связей по отношению к метильному радикалу у В., стирола и метилметакрилата соответствует 1 : 20 : 40 (при 65°С), а активность макрорадикалов этих соединений уменьшается в ряду: В. $\gg$ метилметакрилат$>$стирол. При полимеризации В. наряду с линейным может образоваться разветвленный полимер, преимущественно по месту отрыва водорода от метильных групп при протекании побочной реакции передачи цепи на полимер.

Один из наиболее распространенных в пром-сти и в лабораторных условиях методов получения П.— полимеризация В. в р-ре («лаковый» метод) по периодич. или непрерывной схеме. Химич. природа растворителя существенно влияет на мол. массу образующегося П. вследствие различий в кинетике реакций передачи цепи на растворитель. Мол. массу П. можно регулировать также добавлением небольших количеств уксусного или пропионового альдегида или др. регуляторов полимеризации. В качестве растворителя часто применяют метанол для удобства осуществления последующего гидролиза в щелочной среде при получении поливинилового спирта. В реакционную смесь вводят, напр., 48% метанола (в молярной концентрации в расчете на В.) и 0,05% динитрила азодиизомасляной к-ты. В периодич. процессе (65°С, перемешивание, отсутствие воздуха) через 12—18 *ч* степень превращения достигает 95—98%. Однако процесс удобнее завершать при степени превращения 60—70% с последующей отгонкой не вступившего в реакцию мономера. Непрерывную полимеризацию осуществляют до степени превращения 50—60%. В указанных условиях степень полимеризации достигает 1200—1600. Количество боковых цепей и молекулярно-массовое распределение П. значительно изменяются в зависимости от условий полимеризации: присутствия регулятора, природы растворителя и его количества (определяемого обычно требуемой вязкостью конечного р-ра, степенью превращения и т. д.). Так, степень разветвленности φ (по ацильным группам) П., получаемых полимеризацией в метаноле до степеней превращения 98% (периодич. процесс) и 50—60% (непрерывный процесс), равна 1,5 и $<0,4$ соответственно (значение φ находят сравнением степеней полимеризации П. и поливинилового спирта, полученного из него). При этом молекулярно-массовое распределение является бимодальным. В результате непрерывного процесса полимеризации в среде метилацетата получают П. с $\varphi=0,55$ и унимодальным молекулярно-массовым распределением; ввиду меньшей вязкости среды в конце процесса полимеризацию в р-ре метилацетата доводят почти до степени превращения 100%. Мол. массы П., полученных в метаноле и метилацетате, примерно одинаковы ($[\eta]=0,8—0,9$ *дл/г* в ацетоне при 25°С).

Для получения П. в эмульсии или суспензии (65—90°С, 1,5—2*ч*) на 100 мас. ч. мономера и 100—120 мас. ч. воды вводят 0,1—0,5 мас. ч. *поверхностно-активного вещества* (мыло, поливиниловый спирт или др.). В качестве инициаторов для эмульсионного процесса применяют перекись водорода, персульфат калия (0,1—0,5 мас. ч.) или окислительно-восстановительные системы; для суспензионного — перекись бензоила, динитрил азодиизомасляной к-ты и др. (0,5—1,0 мас. ч.). При полимеризации В. в блоке возрастает роль передачи цепи на мономер и затрудняется отвод тепла, что обусловливает образование полимера с различной степенью разветвленности и широким молекулярно-массовым распределением.

Осуществлена низкотемпературная (до —80 °С) полимеризация В. (инициирование УФ-излучением или системой алюминийалкил — ацильная перекись), степень полимеризации синтезируемого при этом П. зависит от темп-ры и скорости инициирования.

Для получения П. применены также циглеровские катализаторы, триэтилбор и др., однако существенного увеличения степени регулярности П. не было достигнуто. П. различной микротактичности получены этерификацией соответствующего поливинилового спирта, синтезированного на основе нек-рых аналогов В. или простых виниловых эфиров.

Константы скорости роста и обрыва цепи для радикальной полимеризации при 60 °С равны соответственно 9500—19 000 и 380—760 *л/(моль·сек)*; энергия активации роста 17,6 *кдж/моль* (4,2*ккал/моль*), а энергия обрыва близка к нулю; константы передачи цепи на мономер $2,6\cdot10^{-4}$ и на полимер $1,4\cdot10^{-4}$ (при 60 °С).

П. (р-ры и эмульсии) целесообразно транспортировать и хранить в таре с полиэтиленовым покрытием (вследствие небольшой адгезии П. к этому полимеру), а твердый полимер в виде гранул — в мешках или картонных коробках.

Применение. Технич. сорта П. различают по вязкости молярного (86 *кг/м*^{3}, или *г/л*) р-ра в бензоле: низковязкий (7—15 *мн сек/м*^{2}, или *спз*), средневязкий (15—40 *мн·сек/м*^{2}, или *спз*) и высоковязкий (40—60 *мн·сек/м*^{2}, или *спз*). Вследствие низкой темп-ры стеклования и, следовательно, недостаточной формоустойчивости немодифицированный П. практически не применяют для изготовления изделий. Большое значение получила переработка П. в *поливиниловый спирт* и далее в поливинилацетали (см. *Ацетали поливинилового спирта*). Вследствие высоких адгезионных свойств к различным поверхностям (стеклу, коже, тканям, дереву, бумаге и др.), бесцветности и относительно хорошей светостойкости П. используют в качестве пленкообразующего и клеющего материала; особенно перспективны в этом отношении его водные дисперсии (латексы), к-рые в ряде случаев можно применять вместо олифы или лаков на основе органич. растворителей (см. *Эмульсионные краски*).

Водные дисперсии П. (т. наз. поливинилацетатные эмульсии) выпускают с содержанием полимера 50—55% и размером частиц 0,05—2 *мкм*, непластифицированные и пластифицированные. Используют также водные дисперсии сополимеров В. с винилпропионатом, винилбутиратом, эфирами малеиновой к-ты и др. Различия в свойствах дисперсий П. обусловлены их назначением: в строительстве — для приготовления различных красок и *полимербетона*; в полиграфич. пром-сти — для переплетных работ и т. д. Широкое применение находит

также модифицированный П., напр. частично гидролизованный (с о л ь в а р). Из сополимеров В. с винилхлоридом изготовляют *линолеум* и патефонные пластинки (см. *Винилхлорида сополимеры*). Спиртовые р-ры П. используют в качестве лаков и клеев, а бисерный П.— как связующее при получении высоконаполненных пластмасс.

За рубежом П. выпускают под различными фирменными названиями: в и н и л и т Х., р о д о п а с, м о в и л и т, д ж е л в а и др. Мировое производство П. превышает 870 000 *т* в год (по данным на 1971, без СССР) и имеет тенденцию к дальнейшему увеличению.

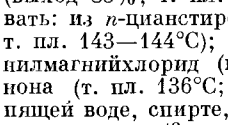
П. впервые получен Ф. Клатте и А. Ролле в 1913.

Лит У ш а к о в С. Н., Поливиниловый спирт и его производные, т. 1—2, М — Л., 1960, В а ц у л и к П., Химия мономеров, пер. с чеш., т. 1, М., 1960, Мономеры. Сб. статей, пер с англ., под ред. Р. В. Коршака, сб 1, М., 1951, Б а р г Э. И., Технология синтетических пластических масс, Л., 1954, Polymer handbook, ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, N. Y.—[a o.], 1966; K i r k R., O t h m e r D., Encyclopedia of chemical technology, v 4, N. Y., 1964, М н а ц а к а н о в С. С. [и др.], Химические волокна, № 6, с 29, 1967. *Е. Н. Ростовский, И. А. Шефер.*

ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ ПОЛИМЕРЫ [poly(vinyl benzoic acid), Polyvinylbenzoesäure, acide polyvinylbenzoique].

Винилбензойная (стиролкарбоновая) кислота (В.) $CH_2{=}CH{-}C_6H_4{-}COOH$ существует в виде *о*-, *м*- и *п*-изомеров. *о*-В. получают взаимодействием *о*-бромстирола с магнийорганич. соединением (выход 94%, т. пл. 94—95°С; *м*-В.— из *м*-цианстирола действием конц. спиртового р-ра щелочи (т. пл. 96°С) или из *м*-бромстирола в присутствии Mg в тетрагидрофуране (выход 83%, т. пл. 95—96°С). *п*-В. можно синтезировать: из *п*-цианстирола действием щелочи (выход 67%, т. пл. 143—144°С); из *п*-хлорстирола через *п*-винилфенилмагнийхлорид (выход ~80%); из *п*-бромацетофенона (т. пл. 136°С; получаемая к-та растворима в кипящей воде, спирте, эфире, бензоле); из β-хлорэтилбензола через *п*-(β-хлорэтил)ацетофенон и *п*-(β-хлорэтил)-бензойную к-ту (выход 67%). При нагревании кристаллич. *п*-В. до 360°С она спекается при 142—143°С, но не плавится. Константа ионизации *п*-В. $8{,}71\cdot10^{-5}$.

Полвинилбензойная кислота. Полимерная *о*-В. неизвестна. *м*-В. быстро полимеризуется с образованием твердого нехрупкого прозрачного полимера со степенью полимеризации ~430 ($[\eta]=1{,}8\cdot10^{-4}\cdot M^{\alpha}$, в пиридине). Полимерную *п*-В. получают полимеризацией мономера или реакциями в цепях макромолекул.



При нагревании *п*-В. на водяной бане в течение 12 *ч* получен прозрачный полимер, набухающий в водном р-ре щелочи с образованием объемистого геля; после обработки геля к-тами полимер принимает первоначальные размеры. Полимерная *п*-В. получена также полимеризацией: 1) мономера в спиртовом р-ре при 50°С в присутствии 0,5% H_2O_2 (степень полимеризации продукта 320); 2) мономера или его эфиров и амидов в массе в присутствии перекиси *трет*-бутила (нагревание до 180°С) или в р-ре (в диметилформамиде) в присутствии динитрила азодиизомасляной к-ты при 60°С; скорость полимеризации уменьшается в ряду мономеров: к-та, амиды, сложные эфиры. Полученная этим методом полимерная *п*-В. нерастворима; теплостойкость по методу Института Физич. проблем выше 270°С; при нагревании в течение 3 *ч* при 300°С потери массы составляют 17%.

Оптически неактивную полимерную *п*-В. (т. размягч. >350°С) можно получить омылением оптически активного поли-[(+)-*втор*-бутил-*п*-винилбензоата]. Полимерную кислоту получают также действием CO_2 на поли-*п*-бромстирол в присутствии C_4H_9Li, а полимеры *п*-В., содержащие ~20% ацетильных групп,— окислением ацетилированного полистирола действием NaOCl.

При взаимодействии *п*-В. с $CH_3OH+HCl$ образуется метиловый эфир *п*-В. (т. пл. 35—36°С), при полимеризации к-рого под действием УФ-излучения получен полимер мол. массы 45 000 [т. размягч. 205—212°С; т. стекл. 133°С; $[\eta]=1{,}15$ *дл/г* (в толуоле при 20°С)]. Полимер растворим в CH_3NO_2, $CHCl_3$ и C_6H_6. Получены сополимеры *п*-В. с бутадиеном, 2-винилпиридином, дивинилбензолом, акрилонитрилом, стиролом, метилметакрилатом и с малеиновым ангидридом.

Полимеры *п*-В., содержащие ацетильные группы, пригодны как *поверхностно-активные вещества* и диспергирующие агенты, иониты на основе сополимеров *п*-В. с дивинилбензолом обладают повышенной селективностью к ионам Ca^{++} по сравнению с ионами Mg^{++}; олигомерные эфиры В. м. б. использованы как связующие. Получен глицидиловый эфир В. и его сополимеры.

Полимерная *п*-В. впервые получена Марвелом и Овербергером в 1945. *Г А. Штрайхман.*

ВИНИЛБРОМИДА ПОЛИМЕРЫ [poly(vinylbromide), Polyvinylbromid, bromure de polyvinyle].

Винилбромид (бромистый винил, бромвинил, бромэтен) $CHBr{=}CH_2$ (В.) — подвижная пахучая жидкость; т. кип. 15,80°С; т. пл.—139,5°С, d_4^{20} 1,4933; n_D^{20} 1,441 (для жидкости при давлении насыщения), кинематич. вязкость 0,2759 *мм²/сек*, или *сст* (—20°С) и 0,2393 (0°С); давление пара 0,138 *Мн/м²*, или 1033 *мм рт. ст.* (25°С); теплота испарения 211 *кдж/кг*, или 50,5 *кал/г* (25°С), диэлектрич. проницаемость 5,628 (5°С); дипольный момент $4{,}6\cdot10^{-30}$ *к м*, или 1,38 *D*. В. нерастворим в воде, смешивается во всех пропорциях со спиртом и эфиром; с 40% (по массе) этилнитрита образует азеотропную смесь с т. кип. 13,0 °С.

В. самопроизвольно полимеризуется под действием света; процесс ингибируется иодом и гидрохиноном. В. сополимеризуется с SO_2 с образованием винилбромидполисульфона, с винилхлоридом, винилацетатом, стиролом и метилметакрилатом.

В. получают дегидробромированием 1,2-дибромэтана спиртовой или водно-спиртовой щелочью (в основном KOH) при 60°С. Жидкий В. сушат над Na_2SO_4, $CaCl_2$ или $CaBr_2$, а газообразный осушают $CaCl_2$ или KOH. В. очищают перегонкой при атмосферном давлении или в вакууме и хранят при низких температурах в темноте.

Поливинилбромид (П.) $[{-}CH_2{-}CHBr{-}]_n$. По конформации цепи П. подобен поливинилхлориду (см. *Винилхлорида полимеры*). Независимо от метода синтеза макромолекулы П. построены из звеньев, расположенных по типу «голова к хвосту». Плотность П., полученного под действием УФ-облучения, 2,075 *г/см³*; мол. масса 10 000—40 000. П. нестабилен и обычно темнеет при хранении или УФ-облучении. Выше 100°С, а также под действием триметил- или триэтиламина в метаноле или пиридине при 25°С П. разлагается; он устойчив к действию к-т и щелочей.

При полимеризации В. в отсутствие инициатора в масляном альдегиде образуется кристаллич. полимер в виде белого порошка, растворимого в дихлорэтане, дибромэтане, нитробензоле и циклогексаноне и ограниченно — в тетрагидрофуране и диметилформамиде. При полимеризации в массе в присутствии три-*н*-бутилбора получен полимер со степенью изотактичности 40% и синдиотактичности 60% (максимальная мол. масса ок. 90 000 при темп-ре полимеризации —30 °С).

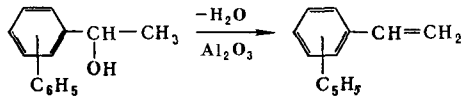
Превращение В. в твердое вещество впервые наблюдал Гофман в 1860.

Лит М и н с к е р К. С. [и др.], в кн.: Карбоцепные высокомолекулярные соединения, М., 1963, с 45; T a l a m i n i M., V i d o t t o G., Makromol. chem., **100**, 48 (1967); M i l l e r S A., Acetylene, v. 2, N. Y.— L., 1966, p. 130, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 14, N. Y.— L.— [a. o.], 1971, p 273. *Л Г. Вальковский.*

ВИНИЛГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОЛИМЕРЫ— см. *Глицидиловых эфиров полимеры.*

ВИНИЛДИФЕНИЛА ПОЛИМЕРЫ (polyvinyldiphenyl, Polyvinyldiphenyl, polyvinyldiphényle).

Винилдифенил (В.). Существуют *о*-, *м*- и *п*-изомеры В. (см. таблицу). Их получают дегидратацией соответствующих карбинолов над Al_2O_3 в паровой фазе при 300—320°С и давлении 4—6,7 *кн/м²* (30—50 *мм рт. ст.*):

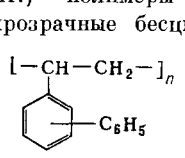


Свойства винилдифенилов (1 *мм рт. ст.* = 133,322 *н/м²*)

Мономер	Агрегатное состояние	Темп-ра плавления, °С	Темп-ра кипения, °С/*мм рт.ст*	d_4^{25}	n_D^{25}
2-Винилдифенил	Жидкость	—	114—117/1	1,0261	1,6168
3-Винилдифенил	Жидкость	—	112/1	1,0280	1,6280
4-Винилдифенил	Твердое вещество	119,0—119,5 *	136—138/6	—	—

* Перекристаллизован из этанола.

Поливинилдифенилы, полифенилстиролы (П.) — полимеры структуры I; хрупкие аморфные прозрачные бесцветные вещества; n_D^{20} 1,62; т. размягч. 121°С (для полимера 4-В.); теплостойкость по Вика полимеров 2-В. и 4-В. соответственно 123 и 113°С. П. растворимы в бензоле, толуоле, хлороформе, этилхлориде, циклогексаноне; нерастворимы в метаноле. Диэлектрич. проницаемость пленки полимера 4-В., отлитой из р-ра в бензоле, 4,0; тангенс угла диэлектрич. потерь 0,0004.



I

Изучена полимеризация только 2-В. и 4-В., причем скорость процесса выше для 4-В. В. полимеризуют: а) в р-ре (в толуоле, хлороформе, этилхлориде или метиленхлориде) в присутствии инициаторов (перекиси бензоила или динитрила азодиизомасляной к-ты) при 60—100°С или под действием катализаторов (BF_3 или $AlCl_3$) при темп-рах от —10 до —50°С; б) в блоке без инициатора при 100—125°С или в присутствии перекиси бензоила. П. высаживают из р-ра метанолом. При полимеризации 2-В. в блоке в отсутствие инициатора при 100, 110 и 125 °С (6 *ч*) образуются растворимые в бензоле полимеры с уд. вязкостью (бензол, 20°С) соответственно 1,10, 1,01 и 0,85.

По способности к полимеризации в р-ре (растворитель — циклогексанон) в присутствии динитрила азодиизомасляной к-ты *пара*-замещенные 4-В. ($CH_2{=}CH{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}R$) располагаются в следующий ряд: 4-В., <4,4′-метилвинилдифенил < 4,4′-метоксивинилдифенил < 4-винилтерфенил < 4,4′-фторвинилдифенил < 4,4′-хлорвинилдифенил < 4,4′-бромвинилдифенил < 4,4′-иодвинилдифенил. 4-В. (M_1) сополимеризуется со стиролом (M_2) (константы сополимеризации: $r_1 = 0{,}92 \pm 0{,}08$; $r_2 = 0{,}98 \pm 0{,}04$).

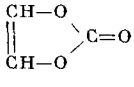
Впервые поливинилдифенил получен в 1948.

Лит. Schildknecht C. E., Vinyl and related polymers, N. Y.— [a. o.], 1952, Елецова Н. А. [и др.], Высокомол. соед., 1, № 9, 1369 (1959), Котон М. М., ДАН СССР, 93, № 5, 825 (1953)

С. П. Криковский.

ВИНИЛЕНКАРБОНАТА ПОЛИМЕРЫ [poly(vinylene carbonate), Polyvinylenkarbonat, carbonate de polyvinylène].

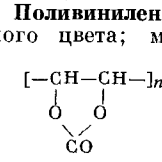
Виниленкарбонат (эфир угольной к-ты и виниленгликоля) (В.) — бесцветные кристаллы; т. пл. 21,15°С; т. кип. 162 °С; n_D^{20} 1,4190; d_4^{20} 1,3541; дипольный момент 15,22·10⁻³⁰ *к·м* (4,57 *D*). В. хорошо растворим в эфире, четыреххлористом углероде, хлороформе, хлористом метилене, ацетоне; в бензоле и воде — хуже; нерастворим в предельных углеводородах. В. легко гидролизуется и аминолизуется; в условиях хранения при 0 °С не склонен к самопроизвольной полимеризации. Он сополимеризуется с винилацетатом, винилпирролидоном, этиленом, метилметакрилатом, акрилонитрилом и винилизобутиловым эфиром.



В. получают хлорированием этиленкарбоната при 60—70°С под действием УФ-лучей до монохлорэтиленкарбоната, к-рый затем дегидрохлорируют триэтиламином в эфирном растворе при комнатной температуре. Для удаления следов примесей мономер после перегонки дополнительно обрабатывают $NaBH_4$ или $LiAlH_4$; полимер высокой молекулярной массы образуется лишь при полимеризации мономера 99,99%-ной чистоты.

В. обнаруживает канцерогенное действие при его инъекции.

Поливиниленкарбонат (П.) — аморфный полимер белого цвета; мол. масса ~500 000 (светорассеяние), [η] = 5,8 *дл/г* (диметилформамид, 25°С). Зависимость между характеристической вязкостью раствора П. низкой молекулярной массы (ок. 70 000, осмометрия) в ацетоне и мол. массой (*M*) выражается уравнением: $[\eta] = 1{,}89 \cdot M^{0,5}$; т. пл. > 250°С (с разложением).



П. высокой мол. массы растворяется только в диметилформамиде и диметилсульфоксиде (10—15%), в смеси (9 : 1) ацетона с диметилформамидом (10%), в диметилацетамиде и тетраметиленсульфоне, плохо (1%) — в ацетоне. П. низкой мол. массы хорошо растворяется в ацетоне. П. поглощает и удерживает влагу даже при длительном нагревании при 100°С над P_2O_5; легко гидролизуется в кислой и щелочной средах (см. *Поливиниленгликоль*); легко подвергается аминолизу первичными и вторичными аминами.

П. получают радикальной полимеризацией В. в массе или р-ре (в ацетоне, диметилсульфоксиде или этиленкарбонате) в присутствии органич. перекисей или азосоединений либо в водной среде под действием окислительно-восстановительных систем при комнатной темп-ре. Радикальной сополимеризацией В. с этиленом при 70°С и давлении 100 *Мн/м²* (1000 *кгс/см²*) получены сополимеры с различным содержанием В. Оптимальная по механич. свойствам молярная концентрация В. в сополимере ок. 12%; его т. пл. 102°С, прочность при растяжении 32 *Мн/м²* (320 *кгс/см²*), относительное удлинение 500%.

Из р-ров П. могут быть получены прозрачные бесцветные пленки, а формованием по сухому методу — волокна, прочность к-рых после вытяжки достигает 180 *мн/текс*, или 18 *гс/текс* (2 *гс/денье*). Сополимеры В. с этиленом и композиции на их основе предложены для технич. использования. П. в пром-сти не используют, однако появление новых сведений о значительном упрощении синтеза мономера указывает на реальность промышленного применения П.

П. впервые получены Ньюменом и Аддором в 1953.

Лит. Немировский В. Д., Павловская М. А., Степанов В. В., Скороходов С. С., Высокомол соед., 7, 1580 (1965); Серенсон У., Кемпбел Т., Препаративные методы химии полимеров, пер. с англ., М., 1963, с. 231, Скороходов С. С., Левин С. З., Шапиро А. Л., Химич волокна, № 4 (1963); Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 14, N. Y.— L.—[a. o.], 1971, p. 498.

С. С. Скороходов.

ВИНИЛИДЕНФТОРИДА ПОЛИМЕРЫ [poly(vinylidene fluoride), Polyvinylidenfluorid, fluorure de polyvinylidène].

Винилиденфторид (1,1-дифторэтилен) $CF_2{=}CH_2$ (В.) — газ без цвета и запаха; т. кип. —85,7 °С; т. пл. —144 °С;

d_4^{15} 0,721; критич. темп-ра 30,1 °С; критич. давление 4,575 *Мн/м²* (46,66 *кгс/см²*); критич. плотность 0,417 *г/см³*; молярная теплота образования 323 *кдж/моль* (77 *ккал/моль*). В. нерастворим в воде; растворим в спирте и хлороформе. Пределы взрывоопасных объемных концентраций В. в смесях с воздухом 5,5—21,3%.

Реакционная способность В. ниже, чем у трифторхлорэтилена и тетрафторэтилена. В. легко бромируется, на воздухе не окисляется, вступает в реакции полимеризации, теломеризации и сополимеризации с этиленом, трифторхлорэтиленом, *симм*-дифтордихлорэтиленом, тетрафторэтиленом, пропиленом, гексафторпропиленом, стиролом, винилфторидом, винилтриметилсиланом, простыми перфторалкилперфторвиниловыми эфирами и др.

В. получают из 1,1-дифтор-2-бромэтана в спиртовом р-ре щелочи при 60°С и из 1,1-дифтор-1,2-дихлорэтана в присутствии Zn и NaI в р-ре ацетамида и 2-этилгексанола при 145°С. В пром-сти применяют последний из указанных методов и пиролиз 1,1-дифтор-1-хлорэтана при 870°С или 1,1,1-трифторэтана при 820°С.

Требования, предъявляемые к чистоте мономера, очень высоки. В нем должны отсутствовать примеси ацетиленовых и хлорсодержащих соединений.

В.— наркотик, но менее токсичный, чем винилиденхлорид (см. *Винилиденхлорида полимеры*).

Поливинилиденфторид (П.) $[-CF_2-CH_2-]_n$ — кристаллич. полимер белого цвета, для технич. целей применяют П. мол. массы выше 100 000. При атмосферном давлении существуют два типа молекулярных цепей П., к-рым соответствуют две формы кристаллов (α- и β-формы кристаллов — соответственно *цис*- и *транс*-изомеры). Переход α→β происходит при растяжении П. В β-форме кристаллы П. существуют только в ориентированном состоянии; при высокотемпературном отжиге ориентированных образцов происходит переход β→α. При кристаллизации П. под давлением 300 *Мн/м²* (3000 *кгс/см²*) и темп-ре >280°С образуется новая, третья кристаллич. фаза (γ-форма) с т. пл. 185°С, что примерно на 25°С выше, чем у α- и β-форм. Ниже приведены основные физико-механич. свойства П.

Плотность при 25°С, *г/см³*	1,76
Показатель преломления n_D^{25}	1,42
Темп-ра, °С	
плавления	171—180
кристаллизации	141—151
стеклования	—40
Теплопроводность	
вт/(м К)	0,126
кал/(см сек·°С)	0,0003
Уд. теплоемкость, *кдж/(кг К)*	1,38
кал/(г °С)	0,33
Темп-рный коэфф. линейного расширения, °С⁻¹	120 10⁻
Теплостойкость по Вика, °С	166
Водопоглощение за 24 *ч*, %	0,04
Прочность, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
при растяжении	50 (500)
при сжатии	70 (700)
Модуль упругости, *Гн/м²* (*кгс/см²*)	
при растяжении	1—1,6 (10 000—16 000)
при сжатии	2,8 (28 000)
при изгибе	1,4 (14 000)
Ударная вязкость по Изоду, *кдж/м²*, или *кгс см/см²*	
с надрезом	16,4
без надреза	164
Износостойкость под нагрузкой 5 *н* (0,5 *кгс*), *мг* за 1000 *цикл*	17,6
Твердость по Шору (шкала D)	80
Твердость по Роквеллу	110
Относительное удлинение *, %	30—300
Диэлектрич. проницаемость при 1 *Мгц*	6,6
Уд. объемное электрич. сопротивление, *Том м* (*ом см*)	2 (2 10¹⁴)
Тангенс угла диэлектрич. потерь (1 *Мгц*)	0,17
Электрич прочность при толщине образца 0,35 *мм*, *Мв/м*, или *кв/мм*	40
Коэфф. трения по металлу	0,14—0,17
Адгезия к металлу, *кн/м*, или *кгс/см*	3,5—7,0
Скорость диффузии гелия, *см³/сек*	< 1 10⁻⁴
Интервал темп-р эксплуатации, °С	от —70 до 150

* В зависимости от условий охлаждения полимеров при формовании.

П. растворяется в диметилсульфоксиде, диметилацетамиде, диметилформамиде и не растворяется в кетонах и эфирах.

П.— окрашивающийся в различные цвета самозатухающий материал; обладает высокой механич. прочностью, износо- и атмосферостойкостью, устойчивостью к радиоактивному (100 *Мрад*) и особенно УФ-излучению, действию минеральных к-т (за исключением дымящей H_2SO_4), щелочей, галогенов и углеводородов.

П. не изменяется при нагревании при ~150°С в течение более года; при ~340°С деструктируется с отщеплением HF и образованием двойных связей, а после потери массы ~70% стабилизируется, что обусловлено образованием сопряженных двойных связей. Вязкость расплавов П. различных мол. масс при 240°С и постоянной нагрузке непрерывно повышается.

П. получают полимеризацией В. в присутствии инициаторов радикального типа в водной среде, органич. растворителях или в блоке под давлением 2,5—100 *Мн/м²* (25—1000 *кгс/см²*) и темп-рах 0—250°С. Для получения стабильных латексов в качестве диспергирующих агентов используют перхлорбензойные или перхлорфталевые к-ты. П. можно получить также полимеризацией В. под действием γ-излучения (^{60}Co) в жидкой и газовой фазах или в присутствии ионных катализаторов (типа каталитич. системы Циглера).

П.— термопластичный полимер. Перерабатывают его при 190—270 °С экструзией и литьем под давлением на стандартных машинах. П. можно прессовать на обычных прессах под давлением 14 *Мн/м²* (140 *кгс/см²*). Методом экструзии из П. формуют стержни, трубы, пленку, листовой материал, профилированные изделия и покрытия для проводов. Коэфф. усадки при формовании 0,02—0,03 *мм/мм*. Вследствие большой скорости и высокой темп-ры кристаллизации П. изделия из него характеризуются высокой стабильностью размеров. Чтобы изготовить из П. изделия с очень точными размерами, после формования их необходимо медленно охлаждать. Формованные изделия из П. легко подвергаются механич. обработке.

В США П. производят под торговыми марками «к а й н а р», различающимися по мол. массе (кайнар-21—250 000, кайнар-18—750 000); в Японии — под торговой маркой «KF-п о л и м е р»; в СССР — под маркой «Ф т о р л о н-2». П. не содержит пластификаторов и стабилизаторов. Кайнар [59% (по массе) фтора, степень кристалличности 60—80%] выпускают в виде гранул, порошков (с размерами частиц 2 *мкм* и 20—200 *мкм*), в виде р-ра (20% П. по массе) в диметилацетамиде, в виде дисперсии (45% П. по массе) в смеси (80 : 20) диметилфталата с диизобутилкетоном. Из порошка и гранул П. изготовляют коррозионно- и погодостойкие трубы, шланги, стержни, профилированные изделия, листы, емкости, электрич. изоляцию для проводов, штепсельные розетки, а также формуют волокно с прочностью выше 360 *мн/текс*, или 36 *гс/текс* (4 *гс/денье*). Р-ры и дисперсии П. применяют для изготовления прозрачных или просвечивающих пленок [неориентированных или ориентированных в одном либо в двух взаимно перпендикулярных направлениях с прочностью 200 *Мн/м²* (20 *кгс/мм²*) и относительным удлинением 20—50%].

Пленки из П. сульфируют, стерилизуют, сваривают; их используют для защиты высокочувствительных приборов в ракетных установках, в качестве упаковочного материала, для получения слоистых материалов с металлами, деревом, пластмассами и др.

П. марки «кайпар-500» используют в качестве основного ингредиента при изготовлении красок для отделки наружных стен промышленных зданий со сроком службы 30 лет, а также эмалей, наносимых на алюминий и сталь распылением или валиками. П. производят также в виде готового к употреблению цветостойкого прочного пигментированного покрытия, к-рым на прокатном стане для лент покрывают металл. Из композиции П. с разными наполнителями изготовляют подшипники.

П. применяют в химич., пищевой, электротехнич. пром-сти, в строительном деле, а также в качестве упаковочной тары для медицинских инструментов, фармацевтич. препаратов и др.

Большое пром. значение имеют каучукоподобные сополимеры В. с трифторхлорэтиленом (кель-F 5500 и кель-F 3700) и с гексафторпропиленом (вайтон А, вайтон А-HV, вайтон В и эластомер 214). В СССР фторсодержащие каучуки выпускаются под марками СКФ-32 и СКФ-26. См. также *Фторсодержащие каучуки*.

Впервые о полимеризации В. сообщили Мак-Би, Хилл и Бахман.

Лит Хим. и технол. полимеров, № 3, 77, 88, 133 (1961), Радиационная химия полимеров, М., 1966; Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, под ред. В. В. Коршака, М., 1966, с. 193. Галил-Оглы Ф. А., Новиков А. С., Нудельман З. Н., Фторкаучуки и резины на их основе, М., 1966, Kirk — Othmer, Encyclopedia of chemical technology, v. 9, 2 ed., N. Y.— [a. o.], 1966, p. 841—45, Lando J. B., Doll W. W., J. Macromol. Sci. Phys., **B2**, 205—18, 219—33 (1968), Enomoto S., Kawai J., Sugita M., J. Polymer Sci., A 2, **6**, № 5, 865—69 (1968), Teulings R. [a. o.], J. Polymer Sci., **B6**, № 6, 441—45 (1968), Juji Hoshi, Modern Plastics, **48**, № 1, 10 (1971), Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 14, N. Y.— L.— [a. o.], 1971, p. 600. *С. Г. Малкевич.*

ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА ПОЛИМЕРЫ [poly(vinylidene chloride), Polyvinylidenchlorid, chlorure de polyvinylidène].

Винилиденхлорид (хлористый винилиден, 1,1-дихлорэтилен) $CH_2{=}CCl_2$ (В.).

Свойства. В.— бесцветная летучая жидкость со слабым запахом, напоминающим запах хлороформа; т. пл.—122,53°С; т. кип. 31,7°С; плотность 1,2695 *г/см*³ (—10°С), 1,2122 (20°С); n_D^{20} 1,4271; вязкость 0,358 *Мн сек/м*², или *спз* (20°С); образует азеотропную смесь с водой (89,9% В.) с т. кип. 76,7°С; давление пара при —10°С 18,1 *кн/м*² (135,9 *мм рт. ст.*), при 20°С 66,03 *кн/м*² (495,3 *мм рт. ст.*), при 50°С 180,36 *кн/м*² (1352,8 *мм рт. ст.*); уд. теплоемкость (жидк.) 1,160±0,004 *кдж/(кг·К)*, или 0,277±0,001 *кал/(г·°С)*; теплота испарения 280 *кдж/кг* (66,8 *кал/г*); теплота полимеризации ~60 *кдж/моль* (~14,4 *ккал/моль*); дипольный момент $2{,}70\cdot10^{-30}$ *к·м*, или 1,30 *D* (в бензоле); диэлектрич. проницаемость 4,77. В. растворяется в обычных органич. растворителях, в воде — плохо. Темп-ра вспышки от —10 до —11°С; пределы взрывоопасных объемных концентраций в воздухе 7—16% (25°С).

В. вступает в реакции: 1) замещения по атомам хлора, хотя они и малоподвижны (напр., с бензолом под действием $AlCl_3$, алкоголятами щелочных металлов в среде C_2H_5OH и др.); 2) присоединения по двойной связи (напр., Br_2, Cl_2, галогеноводороды и др.); 3) конденсации с формальдегидом (образуется акриловая к-та), этиленом, тетрафторэтиленом и др. В. легко окисляется кислородом воздуха с образованием перекисей [энергия активации 41,0 *кдж/моль* (9,8 *ккал/моль*), содержание перекисных групп до 16,4—20,1%]. В., содержащий 7% перекисного кислорода, при 86—98°С разлагается со взрывом (образуются фосген и формальдегид); при более высоком содержании перекисного кислорода В. взрывается самопроизвольно с сильным бризантным действием.

В. полимеризуется и сополимеризуется с различными мономерами. Чистый, не содержащий кислорода В. не полимеризуется даже при повышенных темп-рах, однако в присутствии кислорода воздуха полимеризация происходит уже при 0°С. Полимеризации способствуют также инициаторы и УФ-излучение. Для предупреждения самопроизвольной полимеризации В. ингибируют органич. или неорганич. основаниями, напр. аммиаком, изопропиламином (0,05—0,2%), анилином, фенил-α(β)-нафтиламином, пиридином и его гомологами, гидрохиноном, спиртами (C_2H_5OH до 1%), производными мочевины, органич. сульфидами и др. Ингибиторы из мономера удаляют простой перегонкой В. в атмосфере инертного газа, а более тщательно — последовательной промывкой содовыми р-рами и водой, обработкой безводным $CaSO_4$ и перегонкой. Все работы с В. необходимо проводить в атмосфере инертного газа.

Получение. В лаборатории В. получают дегидрохлорированием 1,1,2-трихлорэтана спиртовым или водным р-ром NaOH или KOH, а также взаимодействием металлич. цинка с трихлорэтилацетатом (в 98%-ном C_2H_5OH) или с 1,1,1,2-тетрахлорэтаном.

В пром-сти В. получают дегидрохлорированием 1,1,2-трихлорэтана: 1) в жидкой фазе при 30—125 °С с добавкой гликолей или полигликолей в 30%-ном водном р-ре щелочи (щелочной метод) или с добавкой известкового молока, содержащего 170—200 *г/л* $Ca(OH)_2$ и не более 20 *г/л* $CaCO_3$ (известковый метод); 2) в газовой фазе при 350—450°С в присутствии хлоридов Ba, Cu или Ca, нанесенных на пемзу, силикагель или активированный уголь, а также хлора, брома или кислорода (0,5—1%). Основные примеси в В.— 1,2-дихлорэтан (0,5—0,7%); *цис*-1,2-дихлорэтилен (0,1—0,2%); *транс*-1,2-дихлорэтилен (0,4—0,5%); трихлорэтилен (0,3—0,4%). Их удаляют ректификацией. Чистота В. должна быть не менее 99,9%. Допустимое содержание примесей: метилхлорида не более 0,0005%, этилхлорида не более 0,0005%, ацетилена не более 0,00005%, ацетальдегида не более 0,0005%, HCl не более 0,003%, железа менее 0,00005%, воды менее 0,05%.

Для удаления перекисных соединений, образующихся при контакте В. с воздухом, газообразный мономер обрабатывают: 1) подкисленным 5%-ным р-ром $Fe_2(SO_4)_3$, затем 50%-ным водным р-ром NaOH либо 2) 5%-ным р-ром Na_2SO_4 или 10%-ным р-ром NaOH; после обработки В. сушат силикагелем.

Физиологич. действие. В.— слабый наркотик с сильным последействием. Порог раздражающего действия на слизистые оболочки ~100 *мг/м*³ (0,1 *мг/л*). Запах ощущается при концентрации В. в воздухе 200 *мг/м*³ (0,2 *мг/л*). Вдыхание его паров может вызвать острое отравление. Предельно допустимая концентрация в воздухе 50 *мг/м*³ (0,05 *мг/л*).

Хранение. Мономер хранят в емкостях, изготовленных из эмалированного или освинцованного железа в атмосфере инертного газа при темп-рах ниже 0°С в присутствии ингибитора полимеризации, а транспортируют в стальных бочках объемом 0,1—0,25 *м*³ (100—250 *л*) или в специальных цистернах. Производство В. является огне- и взрывоопасным (группа Б).

Применяют В. для получения полимеров и сополимеров (см. *Винилиденхлорида сополимеры*).

Поливинилиденхлорид (П.)—линейный кристаллизующийся полимер белого цвета $[{-}CH_2{-}CCl_2{-}]_n$.

Структура и свойства. Для технич. целей используют П. мол. массы до 100 000. П. в аморфном состоянии кристаллизуется при 0—150°С (оптимальный интервал темп-р кристаллизации 60—120°С). Степень кристалличности достигает 40—50%. Для цепи П. (период идентичности 4,7 Å) предложены две конформации: 1) плоский зигзаг с углом связи С—С, равным 120°, и группами CCl_2 и CH_2, наклоненными к основной цепи; 2) более вероятная—укороченная зигзагообразная цепь с нарушенной копланарностью (плоскости групп CCl_2 перпендикулярны плоскости основной цепи).

Нек-рые свойства П. приведены ниже:

Плотность * при 30°С, *г/см*³	1,875
Показатель преломления n_D^{20}	1,63
Прочность, *Мн/м*² (*кгс/см*²)	
при растяжении **	40 (400)
при изгибе	100—110 (1000—1100)
Ударная вязкость, *кдж/м*², или *кгс см/см*²	100—150
Темп-ра размягчения, °С	185—200
Темп-ра стеклования, °С	—19
Теплопроводность,	
вт/(м К)	0,092
кал/(см сек °С)	2,2 10⁻⁴
Уд. теплоемкость, *кдж/(кг К)*	1,32
кал/(г·°С)	0,316
Теплостойкость по Мартенсу, °С	75—95
Водопоглощение за 24 ч, %	0,01
Относительное удлинение, %	400—600
Диэлектрич. проницаемость при 1 *Мгц*	3,5
Уд. объемное электрич. сопротивление	
Том м	0,1—10
ом см	10^{13}—10^{16}
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 1 *Мгц*	0,02—0,08

* Плотность технич. образцов 1,6—1,8 *г/см*³. ** При 400—600%-ном удлинении прочность возрастает до 400—700 *Мн/м*² (4 000—7 000 *кгс/см*²), что значительно превышает прочность др. ориентированных полимеров.

П. высокой мол. массы растворим в три(диметиламидо)фосфате, диэтилсульфоне и тетраметилсульфоне, а при кипячении — в тетралине и CCl_4; ограниченно растворяется в хлороформе, сероуглероде, дибромэтане, бензоле, горячих *о*-дихлорбензоле, диметилформамиде, циклогексаноне. Диоксан и тетрагидрофуран — растворители для П. низкой мол. массы. С уменьшением мол. массы прочность П. резко снижается и одновременно возрастает темп-ра хрупкости.

Химич. превращения П. изучены очень мало. При действии цинковой пыли на р-р П. отщепляется лишь половина содержащегося в нем хлора. П. полностью превращается в полиуглеводород при нагревании с иодистоводородной к-той и фосфором (процесс сопровождается деструкцией). При нагревании выше 130°С П. начинает заметно разлагаться с отщеплением HCl [энергия активации 141 *кдж/моль* (33,6 *ккал/моль*)]. В присутствии кислорода скорость дегидрохлорирования возрастает. По количеству HCl можно оценить содержание в П. хлора.

Для идентификации П. 1—2 *мг* тонко измельченного полимера смешивают с 1 *мл* пиридина, после нагревания и последующего охлаждения р-ра добавляют 0,5 *мл* насыщенного р-ра KOH в метаноле и наблюдают появление окраски (от желтой через коричневую до черной), к-рая в этом случае интенсивнее, чем при идентификации поливинилхлорида.

При обычных темп-рах П. устойчив к действию к-т, щелочей, алифатич. и ароматич. углеводородов, спиртов, эфиров, кетонов и др. Нек-рое действие оказывает H_2SO_4 (95%-ная), конц. р-ры NaOH и NH_3. При действии органич. оснований образуются окрашенные нерастворимые продукты. П. весьма чувствителен к действию света, тепла и к облучению электронами. По термич. свойствам П. близок поливинилхлориду; основная реакция при нагревании — дегидрохлорирование, причем скорость выделения HCl на 1—2 порядка больше, чем у поливинилхлорида. При 200°С образуется метиленхлорид, при пиролизе (400—500° С) — тройные связи; циклизации макромолекул и их фрагментов не происходит. Стабилизация П. и принципы составления рецептур различных материалов такие же, как для поливинилхлорида (см. *Винилхлорида полимеры*).

Получение. В пром-сти П. получают полимеризацией В. по радикальному механизму при 25—60° С в эмульсии, р-ре, блоке или суспензии. Наибольшее распространение получил эмульсионный метод, при применении к-рого инициаторами служат персульфаты или перекись водорода, эмульгаторами — лаурат калия, смесь натриевых солей алкилсерных к-т, полученных из спиртов C_{12}—C_{16}. Скорость полимеризации В. в эмульсии описывается ур-нием: $V=k[I]^{1/2}\cdot[M]^{1/2}$, где k — константа скорости реакции; [I] и [M] — концентрации инициатора ($K_2S_2O_8$) и мономера соответственно. Скорость реакции возрастает с увеличением концентрации эмульгатора.

Полимеризацию в блоке или в суспензии проводят в присутствии инициаторов, растворимых в мономере (перекись бензоила или лаурита). Для этих случаев найдена зависимость выхода полимера (G) при небольшой степени превращения от времени: $G=Kt^n$, где K — константа для выбранных темп-ры и концентрации инициатора (перекись бензоила); t — продолжительность реакции; $n=1{,}28$. Скорость процесса пропорциональна концентрации инициатора и возрастает до степени превращения 30%, что объясняется «*гель-эффектом*». Константы скорости роста и обрыва для радикальной полимеризации, определенные методом вращающегося сектора, равны соответственно 36,8 и $1{,}8\cdot10^{-6}$ *л/(моль·сек)* при 35°С; энергии активации роста и обрыва 105 и 16,7 *кдж/моль* (25 и 4,0 *ккал/моль*) соответственно.

Полимеризация В. может протекать также в присутствии ионных инициаторов: гипохлорита натрия, солей меди и аммония (напр., аммиаката серебра).

В лаборатории П. получают эмульсионной полимеризацией В. при 30°С в атмосфере азота; инициатор — персульфат аммония, эмульгатор — смесь NaOH, тиосульфата натрия и натрийалкилсульфата.

Применение. Из П. изготовляют различные трубки методом экструзии. Из р-ров П. формуют прочные, устойчивые к действию растворителей и к-т волокна (рована, США), а также пленки и жесткие конструкционные изделия. Р-ры П. используют также в лакокрасочной пром-сти. Эмульсии П. служат для пропитки тканей, кож, бумаги.

Ввиду затруднений, связанных с переработкой и стабилизацией, П. имеет весьма ограниченное применение. Масштабы пр-ва не превышают нескольких тыс. тонн. Несравненно большее практич. значение приобрели сополимеры В. Перспективны работы в области синтеза и подбора эффективных растворителей П., а также в области разработки композиций, значительно облегчающих перерабатываемость П.

П. впервые получил Реньо в 1838.

Лит.: Reinhardt R. C., Ind. Engng Chem., 35, № 4, 422 (1943); Гордон Г Я., Хлористый винилиден и его сополимеры, М., 1957, Polymer handbook, ed. J. Brandrup, E. H Immergut, N. Y — [a. o.], 1966, II — 63, Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Карбоцепные соединения, М., 1961 (Итоги науки. Хим. науки, 6); Серенсон У., Кемпбел Т., Препаративные методы химии полимеров, пер. с англ., М, 1963, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 14, N. Y.— L — [a. o.], 1971, p. 540.

К. С. Минскер.

ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА СОПОЛИМЕРЫ (copolymers of vinylidene chloride, Vinylidenchloridkopolymere, copolymères de chlorure de vinylidène).

Винилиденхлорид (В.) сополимеризуется с многими соединениями (табл. 1). Помимо двухкомпонентных сополимеров, получены также трех- и четырехкомпонентные: В — винилхлорид — метилакрилат; В — винилхлорид-метилметакрилат; В.— винилхлорид —акрилонитрил; В. (5—20%) — винилхлорид (85—90%) — стирол (5—10%); В.— акрилонитрил — α-метилстирол; В.— винилхлорид — трихлорэтилен; В. (75—95%) — эфиры акриловой или метакриловой к-т (4—20%) — итаконовая к-та (1—5%); В. (8%) — стирол (41%) — метилметакрилат (25%) — акрилонитрил (26%); В. (89%) — метилметакрилат (6%) — акрилонитрил (4%) — акриловая к-та (1%).

Таблица 1. Константы сополимеризации винилиденхлорида (r_1) с различными мономерами (r_2)

Мономер	r_1	r_2	Темп-ра сополимеризации, °C
Акриламид	0,14±0,08	4,89±0,08	60
Акрилонитрил	0,37±0,10	0,91±0,10	60
Бутилакрилат	0,8±0,2	0,46±0,13	70
Бутилметакрилат	0,35	0,22	70
Винилацетат	6,0	0,1	68
Винилиденцианид	0,012	0,049	22
N-Винилкарбазол	0,020	3,7	—
Винилстеарат	0,8	0,075	—
Винилхлорид	1,8±0,5	0,2±0,2	45
Диаллилфталат	5,0	0,2	70
Изобутилен	1,3	0,03	0
Малеинимид	0,71	0,48	75
Метакриловая к-та	0,15±15%	3,0±15%	70
Метилакрилат	0,99±0,10	0,84±0,06	60
Метилвинилкетон	0,55	1,8	70
Метилметакрилат	0,24±0,03	2,53±0,01	60
Стирол	0,15±0,009	2,1±0,2	50
Хлористый аллил	3,8	0,26	68
Этилакрилат	0,5	0,5	36
Этилметакрилат	0,35	0,22	68

Сополимеры В. получают сополимеризацией соответствующих мономеров: 1) в водной эмульсии преимущественно при 30—70 °C в присутствии растворимых в воде инициаторов (напр., персульфатов аммония или щелочных металлов, перекиси водорода); 2) в суспензии (при 30—70 °C) в присутствии инициаторов, растворимых в мономере (напр., органич. перекисей, азосоединений); 3) в блоке (напр., при —50 °C) под действием триалкилбора (0,1—0,3% по массе). Для получения однородных по химич. составу сополимеров в реакционной смеси поддерживают постоянное соотношение реагирующих мономеров, для чего более реакционноспособный мономер добавляют к менее реакционноспособному постепенно, в две стадии, или проводят процесс в присутствии двух инициаторов (один растворим в воде, другой — в мономере).

Механохимич. методом получены блоксополимеры В. с полиметилметакрилатом, полистиролом, поливинилхлоридом и др. Привитые сополимеры В. на основе полиамидов, полиэтилена, поливинилхлорида, полихлоропрена, поливинилацетата, целлюлозы или полиакрилонитрила, а также сополимеры В. с винилхлоридом получают обычно полимеризацией либо В. в присутствии выбранного полимера, либо соответствующего мономера в присутствии поливинилиденхлорида или сополимера на основе В.

В. с. стабилизируют теми же веществами, что и поливинилхлорид (см. *Винилхлорида полимеры*), напр. фенил-2-окси-3,5-дихлорбензоатом, моноакриловыми эфирами оксифенонов, аллилдибензоилрезорцином и др. Сополимеры с высоким содержанием винилиденхлорида, используемые в пищевой пром-сти, стабилизируют динатриевой солью этилендиаминуксусной кислоты, бутилгаллатом, этилендиаминтетраацетатом натрия, 4,6-дибензоилрезорцином, диглицидиловым эфиром и др.

Сополимеры В. с винилхлоридом, содержащие 5—95% В., получили наиболее широкое практич. применение. При содержании В. ⩽70% сополимеры аморфны, лучше растворимы в циклогексаноне и сложных эфирах, имеют более низкие темп-ры стеклования и размягчения, чем поливинилиденхлорид (см. *Винилиденхлорида полимеры*). В. с. кристалличны, если содержание В. превышает 70%. В такие сополимеры для уменьшения вязкости расплава, а также модуля упругости и хрупкости вводят пластификаторы (триэтиленгликольдикаприлат, три-2-этилгексилфосфат, бутилстеарат, диоктилфталат и др.). Для получения эластичных прочных негорючих и устойчивых к действию растворителей композиций в В. с. вводят бутадиеннитрильный каучук (65 : 35).

Кристаллич. сополимеры В. с винилхлоридом — саран (США, Япония), вестан (ФРГ) — содержат преимущественно 80—95% В. Их выпускают в виде порошка белого цвета (99% просеивается через сито с отверстиями 1 *мм*) или гранул размером не более 4,8 *мм*. Эти сополимеры могут содержать стабилизаторы, пластификаторы и пигменты. Материал должен удовлетворять следующим основным требованиям.

Плотность при 23 °C, *г/см³*	1,68—1,75
Показатель преломления n_D^{20}	1,60—1,63
Уд. теплоемкость, *кдж/(кг* K) [*ккал/(кг* °C)]	1,32 [0,316]
Теплопроводность, *вт/(м* K) [*ккал/(м ч* °C)]	0,092 [0,079]
Темп-ра размягчения отпрессованного образца, °C	не ниже 55
Темп-ра начала течения отпрессованного образца, °C	120—140
Максимально допустимая рабочая темп-ра, °C	71—76
Твердость по Роквеллу	M 50—65
Прочность отпрессованного образца, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
при растяжении	не менее 21 (210)
при сжатии	не менее 52 (520)
Модуль упругости, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	350—1400 (3,5 10^3—14 10^3)
Диэлектрич проницаемость при 50 *Мгц*	3—5
Уд объемное электрич. сопротивление, *Том м* (*ом·см*)	не ниже 1 (10^{14})
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 1 *Мгц*	0,03—0,065
Электрич прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	не менее 14
Водопоглощение за 24 *ч*, %	не более 0,1
Потеря массы после прогревания при 82 °C в течение 72 *ч*, %	не более 2
Усадка при прессовании, %	0,15—2,5
Вязкость 2%-ного р-ра в *о*-дихлорбензоле при 120 °C, *мн сек/м²*, или *спз*	0,95±0,01

Кристаллич. сополимеры малогорючи, устойчивы к действию спиртов, жиров, масел, скипидара, нефтепродуктов, CCl_4, H_2SO_4 и HNO_3 (65%-ных), соляной и органич. к-т, р-ров солей щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов; ограниченно устойчивы к действию бензола, H_2SO_4 (98%-ной), $Ca(OH)_2$, NaOH (50%-ный р-р); неустойчивы к действию дихлорэтана, дихлорбензола, кетонов, эфиров, тетрагидрофурана, водных р-ров аммиака.

Эти сополимеры используют для производства жестких изделий и деталей (напр., различной арматуры, фильер для формования вискозного волокна, медицинских инструментов, корпусов электрич. батарей и аккумуляторов, тары, антикоррозионных обкладок и др.), формуемых методами прессования (104—177 °C, давление 3,5—35 *Мн/м²*, или 35—350 *кгс/см²*) или литья под давлением (135—200 °C, давление 50—210 *Мн/м²*, или 500—2100 *кгс/см²*). Методом экструзии изготовляют жесткие (непластифицированный сополимер) и гибкие (пластифицированный) трубы, жесткие пленки (метод с раздувом рукава), формуют моноволокна. Диаметры жестких и гибких труб составляют соответственно 12,7—101,6 *мм* и 3,1—19,1 *мм*; рабочее давление первых 0,6—1,8 *Мн/м²* (6—18 *кгс/см²*), вторых 0,8—2,2 *Мн/м²* (8—22 *кгс/см²*).

Пленки (курэхалон — Япония), характеризующиеся прозрачностью, значительной механич. прочностью, малой горючестью, химич. стойкостью, низкой паро- и газопроницаемостью, а также способностью стерилизоваться, изготовляют толщиной 0,01—0,05 *мм* и шириной до 1 *м* часто после предварительного набухания сополимера В. в трихлорбензоле. Ниже приведены нек-рые свойства пленок:

Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	50—105 (500—1050)
Относительное удлинение, %	30—40
Паропроницаемость за 24 *ч* (при условной толщине 1 *мм*, разности давлений 1 *мм рт. ст.* и 25 °C), *г/м²*	0,01

Газопроницаемость,	
мл/(м сек н/м²)	$1\ 10^{-13}$—$1\ 10^{-14}$
см³/(см сек ат)	$1 \cdot 10^{-10}$—$1\ 10^{-11}$
Морозостойкость, °С	—30
Усадка при 100 °С (в продольном и поперечном направлениях), %	15—20

Пленку используют в основном для упаковки пищевых продуктов и химикатов, в качестве оболочек при хранении металлич. изделий в условиях повышенной влажности, а также для нанесения на металлич. поверхность, ткань или бумагу (подробно см. *Поливинилиденхлоридные пленки*).

Моноволокна выпускают диам. 0,1—5 *мм* под назв. совиден (СССР), саран (США, Англия), вестан и РС-120 (ФРГ), курэхалон (Япония). Волокна этого типа характеризуются следующими свойствами:

Плотность, *г/см³*	1,72
Темп-ра, °С	
размягчения	115
плавления	150—160
Прочность, *мн/текс(гс/текс)*	160—225 (16,0—22,5)
Относительное удлинение при растяжении, %	28—40
Прочность при растяжении в мокром состоянии, % от прочности в сухом состоянии	100
Относительная прочность при растяжении и повышенной темп-ре, % от прочности при комнатной темп-ре	
50 °С	75
100 °С	55
130 °С	10
Водопоглощение за 24 *ч*, %	менее 0,1

Моноволокна обладают высокой износостойкостью, устойчивы к плесневению и гниению, действию многих растворителей и агрессивных сред, не набухают в воде, способны окрашиваться пигментами или растворимыми в сополимере В. с винилхлоридом красителями. Моноволокно используют для производства химически стойких фильтровальных, драпировочных и декоративных тканей, канатов, рыболовных снастей и др. (подробно см. *Поливинилхлоридные волокна*).

Аморфные сополимеры В. с винилхлоридом, содержащие 30—60% В.,— порошки белого цвета; степень полимеризации от нескольких сотен до тысячи. Их часто используют в виде водных дисперсий со средним диаметром частиц 0,14—0,165 *мм*. В СССР такую дисперсию выпускают под названием латекс СВХ-1. Эти сополимеры нерастворимы в алифатич. углеводородах, спиртах, бензоле; растворимы в дихлорэтане, эфирах уксусной к-ты, диоксане, циклогексаноне, тетрагидрофуриловом спирте; совмещаются с *алкидными смолами* и высыхающими маслами. Такие сополимеры используют для произ-ва прессованных изделий, в частности грампластинок, и в лакокрасочной пром-сти для изготовления химически стойких грунтов, эмалей и лаков, предназначенных для окраски помещений, напр. кают мор. судов и др., для покрытия аккумуляторов, железобетонных резервуаров для хранения нефтепродуктов, для лакировки внешних и внутренних поверхностей металлических контейнеров, которые можно использовать для пищевых продуктов. Стабильные (срок хранения до 2 лет) водные дисперсии сополимера применяют для пропитки, склеивания и аппретирования пористых и волокнистых материалов.

Сополимеры В. с винилхлоридом, содержащие до 20% В., — порошки белого цвета; степень полимеризации до нескольких тысяч; обладают лучшей текучестью и формуемостью, чем поливинилхлорид. Выпускают такие сополимеры под названием джеон 202, 203, 205 (США, Англия). Нек-рые свойства прессованных изделий из жесткого листового материала, содержащего не более 20% В., приведены вверху столбца 402.

Плотность, *г/см³*	1,4
Темп-ра размягчения, °С	76
Прочность при растяжении, *Мн/м² (кгс/см²)*	40—50 (400—500)
Модуль упругости при растяжении, *Мн/м² (кгс/см²)*	210 ($2{,}1 \cdot 10^3$)
Относительное удлинение, %	4
Водопоглощение, %	
за 24 *ч*	0,04
за 10 *сут*	0,10
Диэлектрич. проницаемость при 800 *гц*	3,34
Тангенс угла диэлектрич потерь при 800 *гц*	0,016
Электрич. прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	14—24

Линейные размеры изделий из этого сополимера при изменении темп-ры от 0 до 50 °С увеличиваются всего на 0,1%, что позволяет использовать такие сополимеры для изготовления различных измерительных приборов, частей фотоаппаратов, матриц для печатания, граммофонных пластинок, прочных и малогорючих деталей, напр. при производстве самолетов. Прочность при растяжении и относительное удлинение пленок, полученных из водных эмульсий этого сополимера, пластифицированного дибутилфталатом (20%), составляют 10,1 *Мн/м²* (103 *кгс/см²*) и 112% соответственно.

Сополимеры В. с акрилонитрилом (20—40% последнего) получают в виде латексов F-122-A15 и F-122-A20, а также твердых продуктов, напр. саран F-120 и саран F-115 (США). Последние два — порошки белого цвета; мол. масса несколько сотен тысяч; сравнительно однородны по мол. массе и составу. Сополимеры В. с акрилонитрилом хорошо растворимы в кетонах (напр., метилэтилкетоне, циклогексаноне), нек-рых сложных эфирах (напр., этилацетате); растворимы в тетрагидрофуране, изофороне, окиси мезитила; нерастворимы в спиртах, хлорорганич. и ароматич. растворителях. Зависимость между характеристич. вязкостью и среднечисловой мол. массой выражается ур-нием: $[\eta]=9{,}42 \cdot 10^{-6} \cdot M_n^{0,98}$ (ацетон, 20°С). Темп-ру плавления сополимеров можно повысить, если к их р-рам в ацетоне добавить 1—5% диалкилфосфата, диалкилфосфита или α-оксиадипинальдегида.

Из р-ров таких сополимеров легко формуют светостойкие и прочные (прочность 35—40 *гс/текс*) волокна (санив, СССР), размягчающиеся при 130—140 °С; потеря прочности при нагревании до 70 °С составляет 25%, а при нагревании до 105 °С — 60%. Волокна достаточно устойчивы к действию водных р-ров NaOH (до 40%-ных), H_2SO_4 (до 75%-ной), соляной к-ты; не повреждаются молью, плесенью, гнилостными микроорганизмами; непосредственно в пламени плавятся и обугливаются, но не горят. Водные дисперсии и р-ры сополимеров В. с акрилонитрилом в органич. растворителях используют для получения масло- и бензостойких пленок и покрытий (для бензо- и топливных баков и т. п.), для произ-ва эластичных покрытий по ткани (в смеси с пластификатором), для нанесения на бумагу с последующей горячей сушкой. Такую бумагу используют в основном для упаковки пищевых продуктов.

Таблица 2. Свойства вулканизатов на основе сополимеров бутадиена с винилиденхлоридом

Свойства	Бутадиеновый каучук	Сополимеры бутадиена с В			
		10% В.	20% В.	30% В.	70% В
Модуль при 300%-ном растяжении, *Мн/м² (кгс/см²)*	4,0—7,9 (41—81)	4,8—6,4 (49—65)	4,6—7,3 (47—74)	4,5—6,8 (46—69)	6,2—12,2 (63—124)
Прочность при растяжении, *Мн/м² (кгс/см²)*	11,3 (115)	9,6 (98)	9,2 (94)	12,2 (124)	17,1 (174)
Относительное удлинение, %	440	260	240	280	480
Темп-ра стеклования, °С	—72	—70	—60	—61	—15

Таблица 3. Свойства вулканизатов тройных сополимеров на основе бутадиена и винилиденхлорида

Модифицирующий мономер	Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	Относит. удлинение, %	Модуль при указанном удлинении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)		Прочие свойства
			100%	300%	
Отсутствует	17,0 (173)	440	2,6 (27)	11,2 (114)	—
Акрилонитрил	27,9 (284)	420	4,1 (42)	20,0 (204)	Хорошее сопротивление раздиру, устойчивость к действию химич. реагентов и растворителей
Винилацетат	15,2 (155)	500	2,0 (20)	8,19 (83,5)	Хорошая способность к механич обработке, высокие эластичность, упругость, клейкость и адгезия, повышенная скорость вулканизации; низкая морозостойкость
Винилхлорид	19,3 (197)	740	2,5 (25)	10,2 (104)	Хорошее сопротивление раздиру, значительная скорость вулканизации серой
Изобутилен	13,1 (134)	450	2,0 (20)	8,8 (90)	Сравнительно хорошие механич. свойства при низкой темп-ре, достаточная способность к механич. обработке; высокая эластичность
Метилметакрилат	20,7 (211)	470	3,1 (32)	12,2 (124)	Высокое сопротивление раздиру, хорошая способность к механич. обработке
α-Метилстирол	17,1 (174)	490	2,1 (21)	8,4 (86)	Хорошая способность к механич обработке; сравнительно низкая твердость, высокие клейкость и адгезия
Стирол	16,3 (166)	330	3,3 (34)	14,7 (150)	Хорошее сопротивление раздиру, хорошие электроизоляционные свойства, высокая упругость; высокая скорость вулканизации серой
Хлорстиролы (смесь изомеров)	22,7 (232)	400	3,4 (35)	15,0 (153)	Высокое сопротивление раздиру, теплостойкость, высокая скорость вулканизации серой, хорошие электроизоляционные свойства
Этилакрилат	19,2 (196)	480	1,91 (19,5)	9,5 (97)	Хорошие механич свойства при низкой темп-ре, высокие клейкость и скорость вулканизации серой

Сополимеры В. с эфирами акриловой к-ты (в том числе тройной сополимер В.— винилхлорид — акрилат) используют для получения высокоэластичных пленок (без применения пластификатора) и волокон.

Сополимеры В. с метакрилонитрилом (55—95 мас. ч. последнего) растворимы в ацетоне; их применяют для получения волокон и пленок.

Сополимеры В. с бутадиеном — каучукообразные материалы; их вулканизаты по сравнению с бутадиеновым каучуком характеризуются повышенной устойчивостью к действию растворителей, химич. стойкостью и пониженной горючестью.

В табл. 2 приведены нек-рые свойства вулканизатов на основе этих сополимеров с различным содержанием В.

Определенный интерес представляют тройные сополимеры В.— бутадиен — модифицирующий мономер, в качестве к-рого можно использовать винилацетат, изобутилен, метилметакрилат, α-метилстирол, акрилонитрил, стирол, винилхлорид и др.

Сополимеры, получаемые сополимеризацией смеси, содержащей 55% В., 30% бутадиена и 15% третьего мономера, превосходят *бутадиен-стирольный каучук* по физико-механич. свойствам и устойчивости к действию растворителей (табл. 3).

При энергетич. или интенсивных механич. воздействиях сополимеры на основе В. разлагаются аналогично полимерам и сополимерам на основе винилхлорида (см. *Винилхлорида полимеры*). Научно разработанных основ по стабилизации сополимеров В. в настоящее время нет. Поэтому для их стабилизации обычно используют те же стабилизаторы, что и для сополимеров на основе винилхлорида.

Лит., Гордон Г. Я., Хлористый винилиден и его сополимеры, М , 1957, Polymer handbook, ed J Brandrup and E. H. Immergut, N. Y.— [a. o], 1966, Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Корбоцепные соединения, М., 1961 (Итоги науки. Хим науки, т. 6) Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения, М., 1961 (Итоги науки. Хим. науки, т. 7).

К. С. Минскер.

ВИНИЛИДЕНЦИАНИДА ПОЛИМЕРЫ [poly(vinylidene cyanide), Polyvinylidenzyanid, cyanure de polyvinylidene].

Винилиденцианид (1,1-дицианэтилен, несимм. дицианэтилен, α-цианакрилонитрил) $CH_2{=}C(CN)_2$ (В.).

Свойства. В.— прозрачная бесцветная жидкость с очень резким запахом; сильный лакриматор; т. пл. 9,5°С; т. кип. 150°С; d_4^{23} 0,992; n_D^{20} 1,4411; молярная теплота испарения 58,2 *кдж/моль* (13,9 *ккал/моль*); молярная теплота сгорания 14,2 *кдж/моль* (3,4 *ккал/моль*); криоскопич. константа 3,6 (растворитель — бензофенон). В. смешивается с бензолом, трихлорэтиленом, нитрометаном; нерастворим в алифатич. углеводородах. При контакте с водой, спиртами, аминами, кетонами В. быстро полимеризуется, однако в чистом бензоле стабилен. Ингибиторами полимеризации служат P_2O_5, сульфоновая к-та и сульфогалогениды, добавляемые к неочищенному мономеру в количестве 0,01—1%.

Получение. В лаборатории В. синтезируют чаще всего пиролизом 1,1-дицианэтилацетата, получаемого из уксусного ангидрида и цианистого калия:

$$2KCN+2(CH_3CO)_2O \longrightarrow 2CH_3COOC(CN)_2CH_3 \xrightarrow[1,3\ кн/м^2]{600-650\ °C}$$
$$\longrightarrow CH_2{=}C(CN)_2+2CH_3COOK$$

Выход мономера ~20%. В пром-сти В. синтезируют пиролизом 1,1-дицианэтилацетата при 500—600 °С и атмосферном давлении. 1,1-Дицианэтилацетат разбавляют бензолом или ксилолом, к-рые служат стабилизаторами образующегося В. Выход В. 85%.

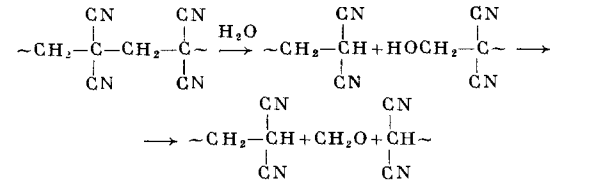
Сырой В. фракционируют и перекристаллизовывают. Для получения В. можно использовать метод обратного диенового синтеза, согласно к-рому вначале по реакции Дильса — Альдера образуется 4,4-дицианциклогексен, подвергаемый затем термич. разложению. В. получают также термолизом (150—200° С) 1,1,3,3-тетрацианпропана, образующегося при конденсации динитрила малоновой к-ты и формальдегида.

В. сополимеризуется с моноолефинами, напр. с пропиленом, галогенолефинами $RC(Hal){=}CH_2$ (где R —

алкил), замещенными олефинами $CH_2{=}C(CH_3)R$ (где R — алкил или арил), диолефинами (напр., бутадиеном, изопреном, 2-хлорбутадиеном, пипериленом), стиролом и его замещенными, винилацетатом, винилбензоатом, винилхлоридом, винилиденхлоридом, дихлорэтиленом, дихлордифторэтиленом, акриловой, метакриловой к-тами и их эфирами, акрилонитрилом, малеиновым ангидридом. Получены также тройные сополимеры В. с винилацетатом и метилметакрилатом. Как правило, все сополимеры В. по структуре являются чередующимися.

Поливинилиденцианид $[-CH_2-C(CN)_2-]_n$ (П.)

Свойства. П.— неплавкий продукт белого цвета. В зависимости от метода получения степень полимеризации может быть от нескольких единиц до нескольких тысяч; d_4^{20} 1,31. П. устойчив при нагревании; деполимеризуется при темп-рах выше 160°С; ярко выраженной точки плавления не имеет. В обычных органич. растворителях (кетонах, спиртах и др.) П. нерастворим; растворяется в диметилформамиде, тетраметилсульфоне, триэтилфосфите, нитроалканах. Поскольку р-ры П. нестабильны, для их стабилизации используют SO_2 (0,1—10% по массе). П. достаточно устойчив к действию воды, оснований, к-т, минеральных и растительных масел, солнечного света, кислорода и озона. Однако есть указания, что П. во влажном воздухе темнеет и может деструктироваться:



Особенно легко (причем для П. низкой мол. массы) деструкция происходит под действием соединений с активным атомом водорода, напр. 2-нитропропана, додецилмеркаптана, а также в присутствии катализатора (пиридина, пиперидина или алкоголята натрия).

Получение. Ввиду сильной поляризации двойной связи в молекуле мономера П. получают в основном анионной полимеризацией. Радикальная полимеризация протекает медленно, при этом выход полимера низкий. Однако сополимеры В. в пром-сти синтезируют как ионной, так и радикальной сополимеризацией. Процесс проводят в блоке или в р-ре при 20—100°С в органич. соединениях (в бензоле, толуоле, гексане); при получении полимера в качестве катализаторов используют органич. основания (напр., диазотиоэфир, фенилзамещенные диазотиобензолы, фенилзамещенные диазотионафталины, тиофенол и др.) в количестве 0,002—5%; при получении сополимера — перекиси, напр. перекись *о,о'*-дихлорбензоила. В обоих случаях применяют стабилизатор SO_2 (0,7—3%).

Применение. П. применяют для производства волокон, пленок, труб, стержней (гл. образом в Японии и США). Особенно широкое применение нашел сополимер винилиденцианида с винилацетатом (1 : 1), волокно из к-рого (фурлон—Япония, дарван—США) по свойствам напоминает полиакрилонитрильное волокно орлон. Дарван формуют из растворов сополимера в диметилформамиде мокрым или сухим способом. Из пластифицированных полимеров и сополимеров В. формуют гибкие прозрачные пленки, отличающиеся высокой морозостойкостью и хорошей ударной прочностью. Продукты полимеризации и сополимеризации В. способны окрашиваться как кислыми, так и основными красителями.

Лит. Итоги науки, химич. науки, **6**, М., 1961, с. 583; **9**, М., 1967, с. 729, **3**, выпуск 1, М., 1959, с. 460, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 14, N. Y.— L.— [a. o], 1971, p. 580.

Ю. А. Сангалов

ВИНИЛИМИДАЗОЛОВ ПОЛИМЕРЫ (polyvinylimidazoles, Polyvinylimidazole, polyvinylimidàzoles).

Винилимидазолы (В.) — основания (их темп-ры кипения приведены в таблице); при взаимодействии с минеральными к-тами, напр. H_2SO_4, HCl, они образуют соли, а с алкилирующими соединениями, напр. алкилгалогенидами, диметилсульфатом,— четвертичные соли. По винильной связи В. вступают в реакции, характерные для олефинов, а также полимеризуются и сополимеризуются со стиролом, винилацетатом, акрилонитрилом, акриламидом и др.

N-Винилимидазол и его алкильные производные получают из имидазолов действием ацетилена при давлении 5—8 *Мн/м²* (50—80 *кгс/см²*) и темп-ре 100—180°С в присутствии солей меди, окиси алюминия и др. катализаторов (0,5% по массе). С-Винилимидазолы и их алкильные производные синтезируют дегидратацией или дегидрохлорированием соответствующих β-оксиэтил- или β-хлорэтилпроизводных.

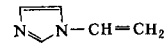
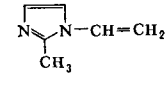
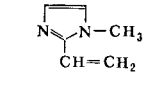
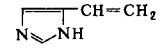
Поливинилимидазолы (П.) — твердые продукты белого цвета, содержащие обычно воду, к-рую не удается полностью удалить даже при нагревании до 100°С. П. растворимы в спиртах и водных р-рах кислот.

При взаимодействии П. с галогеналкилами образуются полимерные четвертичные соли. Если в этих солях атом галогена заменить на гидроксильную группу, получаются сильные полимерные основания. В результате реакции диазониевых солей с поли-N-винил-2-метилимидазолом получены полимерные азокрасители. Поли-N-винилимидазолы образуют также комплексы с Cu^{2+} или Ag^+.

П. получают радикальной полимеризацией соответствующих винилимидазолов в присутствии динитрила азодиизомасляной к-ты, гидроперекиси кумола или персульфата калия в среде бензола, *трет*-бутилового спирта или воды. N-Винил-2-метилимидазол полимеризуется под действием одновременно четыреххлористого углерода, воды и целлюлозы.

Сшитые П. и их четвертичные соли, содержащие поперечные связи, можно использовать как ионообменные смолы. Комплексы четвертичных солей с сильными акцепторами, напр. тетрацианэтиленом, предложено использовать как полупроводники (см. *Комплексы с переносом заряда*). П. и их сополимеры с винилацета-

Температуры кипения винилимидазолов
(1 *мм рт. ст.* = 133,322 *н/м²*)

Винилимидазол		Темп-ра кипения, °С/*мм рт. ст.*
N-Винилимидазол		75—82/11
N-Винил-2-метилимидазол		193 29/0,06
2-Винилимидазол		129 *
2-Винил-N-метилимидазол		75—77/2
4(5)-Винилимидазол		83,2—84,5 * 118/0,3

* Темп-ра плавления.

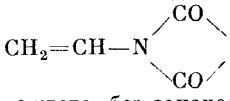
том применяют как полимерные катализаторы. В. используют как сомономеры при полимеризации нек-рых мономеров, напр. акрилонитрила. При этом образуются сополимеры, к-рые лучше окрашиваются кислотными красителями, чем гомополимер, и, кроме того, обладают антистатич. свойствами.

Лит. Overberger C. G., Vorchheimer N., J Amer. Chem. Soc., 85, № 7, 951 (1963); 87, № 2, 269 (1965), Gregor H. P., Gold D. H., J. Phys. Chem., 61, № 10, 1347 (1957), Machida S., Araki M., Matsuo K., J Appl. Polymer Sci , 12, № 2, 325 (1968), Daniel H. [a. o], J. Phys. Chem., 64, 1461 (1960), Lawson J. K., J. Amer. Chem. Soc., 75, № 14, 3398 (1953), Imoto M., Takemoto K., Sutton H., Bull. Chem. Soc. Japan, 40, № 2, 413 (1967), Lupinski J., Kopple K. D., Science, 146, № 3647, 1038 (1964). Overberger C. G., Pierre T., Yaroslavsky S., J Amer. Chem. Soc , 87, № 19, 4310 (1965). Schaschoua V. E , J. Polymer Sci., p. A, 1, 169 (1963).

Е. Ф. Разводовский.

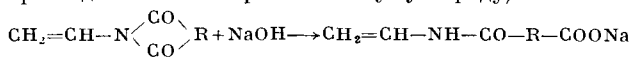
N-ВИНИЛИМИДОВ ПОЛИМЕРЫ [poly(vinyl imides), Polyvinylimide, polyvinylimides].

N-Винилимиды двухосновных карбоновых к-т



$CH_2{=}CH{-}N\langle^{CO}_{CO}\rangle R$ (В.) — кристаллич. вещества белого цвета, без запаха; растворяются в тетрагидрофуране, органич. к-тах, спиртах, кетонах, простых и сложных эфирах, ароматич. и хлорированных углеводородах. Темп-ры плавления и кипения нек-рых В. приведены в таблице.

Водными р-рами щелочей или первичных и вторичных аминов (при стехиометрич. соотношении) В. легко расщепляются по имидному циклу (нуклеофильное присоединение к карбонильному углероду):



$CH_2{=}CH{-}N\langle^{CO}_{CO}\rangle R + NaOH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}NH{-}CO{-}R{-}COONa$

В избытке гидролизующего агента расщепляется и образовавшаяся амидная связь —NH—CO— с выделением ацетальдегида и соли амидокислоты.

В. легко присоединяют по углерод-углеродной кратной связи галогены, галогеноводороды, тиогликолевую к-ту, ацетат ртути и др., а также полимеризуются под влиянием инициаторов радикального типа, к-т Льюиса и ионизирующих излучений.

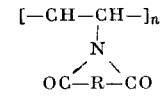
В. получают присоединением ацетилена к соответствующим имидам в присутствии ацетата кадмия при 200°С и давлении до 6 *Мн/м²* (60 *кгс/см²*) [жидкофазный метод] или смеси окислов кадмия и цинка на активированном угле при 270—280°С [газофазный метод], а также отщеплением уксусной к-ты от β-оксиэтилимидов к-т при 400—650°С [парофазный метод].

Очищают В. перегонкой в вакууме с последующей перекристаллизацией или только многократной перекристаллизацией.

Физические свойства N-винилимидов двухосновных карбоновых кислот
(1 *мм рт. ст.* = 133,322 *н/м²*)

N-Винилимид	Темп-ра плавления, °С	Темп-ра кипения, °С/*мм рт ст.*
Винилсукцинимид	48,0—48,5	100/3
Винилмалеинимид	65,0—66,0	95—102/2
Винилфталимид	85,5—86,0	140—142/2
Винил-*цис*-1,2,3,6-тетрагидрофталимид	89—90	130—135/3
Винил-4-метил-*цис*-1,2,3,6-тетрагидрофталимид	63,0	128—132/3
Винил-4,5-диметил-*цис*-1,2,3,6-тетрагидрофталимид	45,0	120—125/3
Винил-3,4,5,6-тетрагидрофталимид	71,0—74,0	78—79/0,2
Винилгексагидрофталимид	63,5—64,0	135—140/2
Винилнафталимид	172,0—173,0	—
Винилпиромеллитимид	179,0—185,0	—
Винилдигликольимид	47,0—48,0	99—110/0,6
Винилкамфоримид	—	120—123/5

Поливинилимиды (П.) — твердые аморфные вещества мол. массы 5000—1 000 000, растворимые в хлорированных алифатич. углеводородах, диметилформамиде, феноле. Наиболее доступны и хорошо изучены поливинилсукцинимид и поливинилфталимид. Зависимость между характеристич. вязкостью [η] и мол. массой *M* выражается ур-ниями: $[\eta]=0{,}33\cdot10^{-4}M^{0{,}82}$ (для поливинилсукцинимида; 20°С, в хлороформе) и $[\eta]=2{,}3\times10^{-4}M^{0{,}66}$ (для поливинилфталимида; 20°С, в метиленхлориде).



$[{-}CH{-}CH{-}]_n$ | N ⟨ OC—R—CO

П. обладают высокой тепло- и термостойкостью: теплостойкость по Вика поливинилфталимида 231°С (по Мартенсу 217°С), поливинилсукцинимида 216°С (по Мартенсу 160°С), поливинилгексагидрофталимида 159°С. Поливинилфталимид после 1,5—2 *ч* нагревания на воздухе приобретает термич. стабильность; потери массы после нагревания в течение 3 *ч* при 300°С не превышают 5%. Его диэлектрич. проницаемость при 1 *кгц* — 1 *Мгц* составляет 3,2—3,3, тангенс угла диэлектрич. потерь при 1 *Мгц* 0,007; уд. объемное электрич. сопротивление 600 *Том·м* ($6\cdot10^{16}$ *ом·см*).

Многие П. получают полимеризацией В. соответствующих к-т в присутствии динитрила азодиизомасляной к-ты, перекиси бензоила и др. перекисных соединений. Реакцию проводят в масле, р-ре, эмульсии или суспензии. Радиационную полимеризацию (γ-лучи) винилфталимида и винилсукцинимида проводят в расплаве и в твердой фазе.

В. фталевой, янтарной и гексагидрофталевой к-т образуют сополимеры с винилацетатом, метилметакрилатом, стиролом, этиленом и др. Активность В. при сополимеризации превышает активность винилацетата, но ниже, чем у стирола и метилметакрилата.

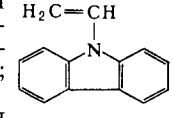
Полимеры и сополимеры В. можно применять для изготовления изделий методами литья под давлением и экструзии, для получения поверхностно-активных веществ, антистатич. агентов, поливиниламина и др.

Лит Николаев А. Ф., Ушаков С Н., Даниэль Н. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 7, 1330 (1961); Николаев А. Ф, Ушаков С Н., Розенберг М Э., там же, № 8, 968 (1958), Николаев А. Ф., Розенберг М. Э., Желобаева С. Я., Высокомол. соед., 6, № 10 1758 (1964), Даниэль Н. В., Николаев А. Ф, там же, 8, № 3, 465 (1966), Розенберг М. Э., Николаев А. Ф., Пустовалова А. В., там же, 8, № 7, 1155 (1966), Hardy D., Varga J., Europ. Polymer J., 1, № 2, 127 (1965), Acta chim. Acad. sci. Hung., 40, fasc. 419 (1964), Высокомол. соед , 6, № 9, 1725 (1964).

А. Ф Николаев.

N-ВИНИЛКАРБАЗОЛА ПОЛИМЕРЫ (polyvinylcarbazole, Polyvinylkarbazol, polyvinylcarbazole).

N-Винилкарбазол (В.) — кристаллич. вещество белого цвета, без запаха; d_{20}^{20} 1,1; т. пл. 67°С; т. кип. 150—155°С/2 *мм рт. ст.*; вязкость (при 70°С) 4,47 *мн·сек/м²*, или *спз*. В. растворяется в большинстве органич. растворителей и не растворяется в воде; темнеет при хранении на свету.



$H_2C{=}CH$ | N

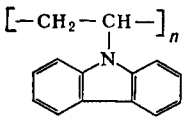
В. вызывает дерматиты и воспаления аллергического характера, поэтому следует избегать попадания его на кожу и вдыхания паров.

В. присоединяет по углерод-углеродной кратной связи водород, сероводород и меркаптаны, ацетат ртути; взаимодействует с бромом и гидролизуется разб. водными р-рами минеральных к-т до карбазола и ацетальдегида. В. полимеризуется и сополимеризуется под влиянием радикальных инициаторов (гидроперекисей, перекисей и азосоединений), катионных катализаторов (хлористого водорода, галогенидов металлов, хлорангидридов к-т), окислителей (перборатов, солей хромовой, хлорной или азотной к-т), веществ с развитой поверхностью (активированного угля, отбеливающих

земель), эфиров фосфорной к-ты, сильных акцепторов электронов (*n*-хлоранила, тетранитрометана и др.), при облучении УФ- и γ-лучами, электронами высокой энергии и при нагревании выше темп-ры плавления в атмосфере воздуха или азота. При введении небольшого количества морфолина (0,01—1,0%) полимеризация В. начинается лишь выше 100°С.

В. получают взаимодействием карбазолкалия с винилхлоридом в диметилциклогексане или карбазола с ацетиленом при 150°С в инертном растворителе под давлением в присутствии щелочного катализатора.

Поливинилкарбазол (П.) — прозрачный бесцветный термопластичный аморфный полимер. Объемные карбазольные группы придают ему сравнительно высокую теплостойкость (выше, чем у полистирола и полиметилметакрилата), гидрофобность, химстойкость и повышенную хрупкость.



Последнюю можно уменьшить введением пластификаторов (фенантрена, амилнафталина, хлорированного дифенила), наполнителей (стекловолокна, асбеста, слюды, ориентированных нитей П.) и прививкой к полиэтилену. Диэлектрич. свойства П. мало зависят от темп-ры и частоты электрич. поля. Ниже приведены нек-рые свойства П.:

Плотность, *г/см³*	1,19—1,20
Показатель преломления n_D^{20}	1,6830
Твердость по Бринеллю, *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	140 (14)
Темп-ра стеклования, °С	117
Темп-ра размягчения, °С	220
Темп-ра разложения, °С	310
Уд теплоемкость, *кдж/(кг К)* [*кал/(г °С)*]	1,3 [0,3]
Темп-рный коэфф. линейного расширения, °С⁻¹	45 10^{-6}
Теплостойкость, °С	
по Мартенсу	150—170
по Вика	200
Водопоглощение, %	0,10
Прочность, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
при растяжении	28—42 (280—420)
при изгибе	
неориентированный	30—60 (300—600)
ориентированный	100—140 (1000—1400)
Ударная вязкость, *кдж/м²*, или *кгс см/см²*	2—4
Диэлектрич проницаемость при 10 *кгц*	3,0
Уд объемное электрич сопротивление, *Том м* (*ом см*)	10—1000 (10^{15}—10^{17})
Уд поверхностное электрич сопротивление, *Том*	10—100
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 10 *кгц*	0,0006—0,001
Электрич прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	25—50

П. растворяется в ароматич. и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, кетонах, тетрагидрофуране; не растворяется в алифатич. углеводородах, спиртах, простых эфирах, четыреххлористом углероде и минеральных маслах; устойчив к действию воды, разб. к-т, щелочей, фтористоводородной к-ты; деструктируется при нагревании с конц. H_2SO_4 и HNO_3.

П. получают полимеризацией В. в массе, р-ре, суспензии и эмульсии; в пром-сти применяют в основном два последних метода. Суспензионную полимеризацию обычно проводят в водно-щелочной среде в присутствии эмульгатора (0,4% от массы водной фазы) и бихромата натрия или калия при медленном нагревании реакционной смеси в пределах 120—180 °С. П. можно получать в присутствии диспергаторов (поливинилового спирта, полиэтиленгликольмоностеарата) и инициатора (динитрила азодиизомасляной к-ты) при 70—100°С.

В. легко сополимеризуется с непредельными соединениями. Сополимеры В. со стиролом, и особенно с фторированными стиролами (*n*-фторстиролом, 3,4-дифторстиролом и др.), обладают повышенной по сравнению с полистиролом теплостойкостью. Сополимеры В., стирола и акрилонитрила устойчивы к действию кипящей воды; их применяют для изготовления типографского шрифта. Сополимеры В. с изобутиленом и этиленом обладают каучукоподобными свойствами. Получены также сополимеры В. с винилхлоридом и метилметакрилатом, винилпиреном, винилпирролидоном, винилпиридином, простыми и сложными виниловыми эфирами, винилдифенилсульфидом, высыхающими маслами и др.

Пленки П. широко применяют в электротехнике при производстве конденсаторов, деталей телевизионных, радиолокационных и др. установок, эксплуатируемых при повышенной темп-ре и высоких частотах. П. можно заменять слюду в производстве миканитов, он пригоден для изготовления асбестоподобной фибры. Пенополивинилкарбазол обладает повышенными электроизоляционными свойствами, его можно использовать в радиотехнике.

Впервые в пром-сти П. начали получать в Германии в 1937 на основании работ Реппе.

Лит.: Kline G., Mod. Plast., **24**, № 3, 157 (1946), **23**, № 2, 152 (1945). Jacobi H. R., Kunststoffe, **43**, H. 10, 381 (1953). Chen W. [a. o.], J. Polymer Sci., **23**, 903 (1957); Cornish E. H., Plastics, **28**, № 305, 61 (1963). Pac J., Plesh P. H., Polymer, **8**, № 5, 237 (1968), Matsuda T., Higashimura I., Okamura S., J. Macromol Sci, **A2**, № 1, 43 (1968), Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 14, N Y.—L.— [a o], 1971, p. 281.

А. Ф. Николаев

ВИНИЛКЕТОНОВ ПОЛИМЕРЫ [poly(vinyl ketones), Polyvinylketone, polyvinylcétones].

Винилкетоны (В.) — соединения общей ф-лы $CH_2{=}C(R')—CO—R''$, где R'=H, CH_3; R''=CH_3, C_2H_5, C_6H_5 или др. органич. радикал. Наиболее широко распространены винилметилкетон, винилэтилкетон, изопропенилметилкетон и винилфенилкетон — бесцветные жидкости с резким запахом, хорошо растворимые в обычных органич. растворителях. Винилметилкетон хорошо растворим в воде, изопропенилметилкетон и винилфенилкетон — плохо; растворимость в воде винилэтилкетона 3%. Пары В. сильно раздражают слизистые оболочки глаз и носа; винилфенилкетон обладает сильным бактериостатич. и бактерицидным действием. Физич. свойства В. приведены в табл. 1.

Химич. свойства В. обусловлены наличием в их молекулах сопряжения между двойной связью C=C и карбонильной группой. Порядок присоединения полярных веществ по двойной связи определяется ее поляризацией (α-углеродный атом электроотрицателен, β-углеродный атом электроположителен):

$$R—CO—CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow R—CO—CH_2—CH_2Cl$$
$$R—CO—CH{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow R—CO—CH_2—CH_2OH$$
$$R—CO—CH{=}CH_2 + NaHSO_3 \longrightarrow R—CO—CH_2—CH_2SO_3Na$$

Таблица 1. Физические свойства винилкетонов
(1 *мм рт. ст* = 133,322 *н/м²*)

Мономер	Темп-ра плавления, °С	Темп-ра кипения, °С/*мм рт ст*	n_D^{20}	d_4^{20}	Темп-ра кипения азеотропа с водой, °С/*мм рт ст.*
Винилметилкетон $CH_2{=}CH—CO—CH_3$	—	81,4/760	1,4086	0,8636	75/760
Винилэтилкетон $CH_2{=}CH—CO—C_2H_5$	—	102/700	1,4192	0,8468	83,1—83,3/740
Изопропенилметилкетон $CH_2{=}C(CH_3)—CO—CH_3$	—53,6	97,7/760	1,42416	0,8527	83/760
Винилфенилкетон $CH_2{=}CH—CO—C_6H_5$	—11,5	115/18	—	—	—

В. легко полимеризуются при хранении и перегонке. Полимеризация винилметилкетона и др. В. ускоряется щелочами и примесями винилацетилена. Для ингибирования полимеризации винилметилкетона применяют карбоновые к-ты и гидрохинон; винилфенилкетона — смесь фенил-β-нафтиламина и ацетата меди; изопропенилметилкетона — смесь гидрохинона и порошкообразной меди, аммиак и органич. амины. При применении в качестве ингибитора одного гидрохинона во многих случаях происходит димеризация.

В. легко сополимеризуются с мономерами, у к-рых двойная связь стабилизирована сопряжением с нитрильной, карбонильной, ароматич. или ненасыщенной группой (табл. 2).

Таблица 2. Константы сополимеризации винилметилкетона (ВМК) и изопропенилметилкетона (ИМК) с нек-рыми мономерами (r_2)

Винилкетон	Сомономер	r_1	r_2
ВМК	Бутилакрилат	1,6	0,65
ВМК	2,5-Дихлорстирол	0,5	2,0
ВМК	Акрилонитрил	1,78	0,61
ВМК	Стирол	0,35	0,29
ВМК	Винилацетат	7,0	0,05
ВМК	Винилхлорид	8,3	0,10
ВМК	Винилиденхлорид	1,8	0,55
ИМК	Акрилонитрил	0,70	0,36
ИМК	α-Метилстирол	1,7	0,03
ИМК	Стирол	0,66	0,32
ИМК	Винилиденхлорид	4,5	0,15

Для винилметилкетона $Q=1{,}49$; $e=0{,}53$; для изопропенилметилкетона $Q=0{,}69$; $e=0{,}68$ (где Q и e — константы Алфрея и Прайса).

В. получают различными методами:

$$RCOCl+CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[0-5^\circ C]{AlCl_3}$$

$$\longrightarrow RCOCH_2CH_2Cl \xrightarrow[\text{Кипячение}]{C_6H_5N(C_2H_5)_2} RCOCH{=}CH_2$$

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH+H_2O \xrightarrow[HgSO_4+Fe_2(SO_4)_3]{\sim 60^\circ C} CH_2{=}CH{-}COCH_3$$

$$CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}C{\equiv}CH+H_2O \xrightarrow[Hg^{2+}+H^+]{70-80^\circ C} CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}COCH_3$$

$$RCOCH_3+CH_2O \xrightarrow[KOH]{40-45^\circ C} RCOCH_2CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4 \text{ или } H_3PO_4]{\text{Перегонка}}$$

$$\longrightarrow RCOCH{=}CH_2$$

$$RCOCH_2CH_3+CH_2O \xrightarrow[KOH]{40-45^\circ C}$$

$$\longrightarrow RCO\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4 \text{ или } H_3PO_4]{95^\circ C} RCO\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2$$

$$CH_3COCH_3+CH_2O+(C_2H_5)_2NH\ HCl \xrightarrow{\text{Кипячение}}$$

$$\longrightarrow CH_3COCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \xrightarrow[150^\circ C]{HCl} CH_3COCH{=}CH_2$$

$$CH_3COCH_2CH_3+CH_2O+(C_2H_5)_2NH\ HCl \xrightarrow{\text{Кипячение}}$$

$$\longrightarrow CH_3CO\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCH_2N(C_2H_5)_2 \xrightarrow[160^\circ C]{HCl} CH_3CO\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2$$

Поливинилкетоны (П.). Атактич. полимеры — прозрачные аморфные стеклообразные продукты, растворимые в большинстве органич. растворителей; стереорегулярные — высококристаллические продукты, легко образующие сферолиты.

$$[-CH_2-\underset{\underset{R''-C=O}{|}}{C}(R')-]_n$$

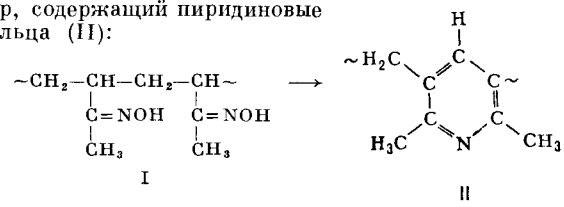
Нек-рые свойства аморфных стеклообразных П. приведены в табл. 3.

Таблица 3. Физические свойства аморфных поливинилкетонов

Показатели	Поливинилметилкетон	Полиизопропенилметилкетон
Плотность, *г/см³*	1,11—1,15	1,19—1,20
Твердость по Бринеллю, *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	200 (20)	250—280 (25—28)
Темп-ра размягчения, °С	60—80	80—125

Кристаллич. стереорегулярный поливинилметилкетон плавится при 160°С; из изопропенилметилкетона получены стереорегулярные полимеры двух типов — с т. пл. 160—196°С и 200—220°С. П. обладают хорошей механич. прочностью, удовлетворительной теплостойкостью.

Наличие в макромолекулах кетонных групп обеспечивает высокую реакционную способность П. Так, при взаимодействии винилметилкетона с гидроксиламином образуется поликетоксим (I), к-рый при нагревании со спиртовым р-ром HCl превращается в полимер, содержащий пиридиновые кольца (II):



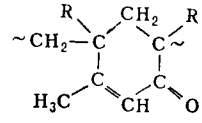
I II

В результате окисления гипохлоритом натрия некоторые П. превращаются в соли полимерных карбоновых кислот:

$$[-CH_2-\underset{\underset{H_3C-C=O}{|}}{C}(R)-]_n+NaOCl \longrightarrow [-CH_2-\underset{\underset{Cl_3C-C=O}{|}}{C}(R)-]_n+NaOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [-CH_2-\underset{\underset{COONa}{|}}{C}(R)-]_n+CHCl_3$$

При нагревании П. отщепляется вода и образуются циклы (III).



III

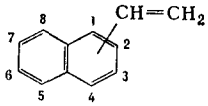
П. получают радикальной полимеризацией соответствующих В. в блоке, р-ре (в органич. растворителях или воде) и в эмульсии. Реакцию инициируют перекисями, светом и др. Скорость полимеризации метил- и фенилвинилкетонов наиболее высока. С увеличением мол. массы В. скорость полимеризации уменьшается. В. легко полимеризуются и под влиянием ионных катализаторов, напр. C_4H_9Li, $Al(C_2H_5)_3$, $Zn(C_2H_5)_2$, $Cd(C_2H_5)_2$, $CaZn(C_2H_5)_4$; при этом образуются стереорегулярные кристаллические полимеры.

Лит. Cooper W., Catterall E., Canad. J. Chem., **34**, № 3, 387 (1956). Алфрей Т., Борер Д., Марк Г., Сополимеризация, пер. с англ., М., 1953, Lewis F. M. [a. o.], J. Amer. Chem. Soc., **70**, № 4, 1527 (1948), Haas H. C., Simon M. S., J. Polymer Sci., **9**, № 4, 309 (1952), Young L. J., там же, **54**, № 160, 411 (1961), Chapin J., там же, **4**, 597 (1949), Вацулик П., Химия мономеров, пер. с чеш., т. 1, М., 1960, Tsuruta T. [a. o.], Makromol. Chem., **80**, 172 (1964); Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 14, N. Y.— L.— [a. o.], 1971, p. 617 *А. И. Взрилев.*

ВИНИЛНАФТАЛИНА ПОЛИМЕРЫ (polyvinylnaphtalene, Polyvinylnaphtalin, polyvinylnaphtalène).

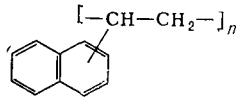
Винилнафталины (В.) 1-В.— вязкая бесцветная желтеющая при стоянии жидкость со слабым запахом нафталина; т. кип. 86—87 °С/2 *мм рт. ст.*; d_4^{20} 1,0656; n_D^{20} 1,6438. 2-В.— кристаллы белого цвета; т. кип. 91—

94 °С/1,5 *мм рт. ст.*; 135—137 °С/18 *мм рт. ст.*; т. пл. 65,5—66°С.



1-В. и 2-В. получают дегидратацией соответствующих нафтилметилкарбинолов.

Поливинилнафталины (П.) — карбоцепные, линейные полимеры; твердые хрупкие прозрачные продукты светло-желтого цвета, без запаха.



Поли-1-винилнафталин (П.-1) и поли-2-винилнафталин (П.-2) получены в аморфном и кристаллич. состояниях. Темп-ры плавления аморфного П.-1 110 — 120 ° С, кристаллич. 360 °С. Теплостойкость П. по Вика ~160 °С. П. растворимы в бензоле, толуоле, дихлорэтане и др. органич. растворителях; нерастворимы в спиртах. Из р-ров получают хрупкие пленки. Мол. массы П., полученных в массе и эмульсии, составляют соответственно ~9000 и ~25 000 (П.-1) и ~66 000 и ~720 000 (П.-2). Ударная вязкость эмульсионных П -1 и П.-2 равна 1,0 и 1,6—2,5 *кдж/м²*, или *кгс см/см²*, соответственно, диэлектрич. проницаемость 2,6, тангенс угла диэлектрических потерь при 1 *Мгц* 2 10^{-4}—$5\cdot10^{-4}$. П. устойчивы к действию кислот, щелочей и окислителей.

П. получают полимеризацией 1-В. и 2-В. двумя способами: 1) в массе в присутствии радикальных инициаторов (напр., 0,5% перекиси бензоила) при 60—130 °С; полученные П. переосаждают из бензольных р-ров в метанол (выход 97%); 2) в эмульсии в присутствии персульфата калия и олеата натрия при 80°С (соотношение мономер : вода=1 : 3); П. выделяют из латекса коагуляцией 1%-ным р-ром муравьиной к-ты (выход 97—99%).

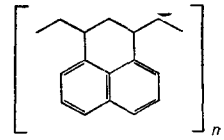
Сополимеры винилнафталинов. 1-В. и 2-В. сополимеризуются с бутадиеном и этиленоксидом с образованием эластомеров и со стиролом с образованием пластиков. Сополимер 2-В. со стиролом состава 1 : 3,45 (средняя мол. масса ~160 000), полученный в эмульсии в присутствии персульфата калия и лейканоля при 60°С, обладает наилучшими свойствами: плотность при 20°С 1,08 *г/см³*; теплостойкость по Вика и по Мартенсу ~130°С и 102°С соответственно; ударная вязкость ~17 *кдж/м²*, или *кгс см/см²*; прочность при статич. изгибе 10 *Мн/м²* (100 *кгс/см²*); твердость по Бринеллю 170 *Мн/м²* (17 *кгс/мм²*); модуль упругости при изгибе ~3 *Гн/м²* (30 000 *кгс/см²*) [20°С]; водопоглощение за 24 *ч* ~0,06%; диэлектрич. проницаемость ~2,5; тангенс угла диэлектрич. потерь при 1 *Мгц* $4{,}5\cdot10^{-4}$ (20°С) и $5\cdot10^{-4}$—$6\cdot10^{-4}$ (100°С); электрич. прочность ~25 *Мв/м*, или *кв/мм*; уд. объемное электрич. сопротивление 1000—2000 *Том·м* (1 10^{17}—2 10^{17} *ом·см*) [20°С] и 100 *Том·м* ($1\cdot10^{16}$ *ом·см*) [100°С]. Сополимер растворим в тех же растворителях, что и полистирол. Методом литья под давлением из него изготовляют конструкционные изделия, к-рые выдерживают при эксплуатации более высокие темп-ры (до 100°С), чем полистирол.

1-Винил-4-хлорнафталин — жидкость; т. кип. 118—120°С/2 *мм рт. ст.*; n_D^{25} 1,6408; полимеризуется в массе в присутствии 1% перекиси бензоила при 60°С с образованием линейного аморфного прозрачного полимера (после переосаждения т. размягч. 170—172°С).

1-Винил-5-хлорнафталин — жидкость; т. кип. 142—144°С/2—3 *мм рт. ст.*; образует полимер в виде белого порошка (т. размягч. 180—185°С).

1-Винил-7-хлорнафталин — жидкость; т. кип. 120—121°С/4—5 *мм рт. ст.*; образует полимер с т. размягч. 190—192°С.

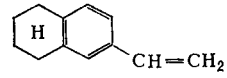
1-Винил-5,8-дихлорнафталин — жидкость; т. кип. 150—152°С/2—3 *мм рт. ст.*; образует полимер в виде порошка желтого цвета (т. размягч. 120—130°С).



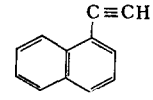
I

1,8-Дивинилнафталин — твердое вещество; т. пл. 45—47°С; полимеризуется в массе в присутствии перекиси бензоила и в эмульсии в присутствии персульфата калия с образованием полимера структуры I (т. размягчения 204°С):

6-Винил-1,2,3,4-тетрагидронафталин — жидкость; т. кип. 89—90°С/2 *мм рт. ст.*; n_D^{25} 1,5699; полимеризуется в массе и эмульсии с образованием линейного аморфного полимера в виде бесцветной прозрачной массы или белого порошка (т. размягчения 104°С); применяют в качестве диэлектрика.



1-Этинилнафталин — жидкость; т. кип. 92°С/4 *мм рт. ст.*; т. пл. 1—2 °С; d_4^{20} 1,0513; n_D^{20} 1,6360; полимеризуется в р-ре толуола в присутствии металлоорганич. катализаторов с образованием линейного с невысокой степенью кристалличности полимера темно-красного цвета; т. пл. 198—214°С. Полимер обладает электрич. проводимостью.



Впервые П.-1 описан в 1932, П.-2 — а в 1934.

Лит.: Natta G., Danusso F., Sianesi D., Makromol. Chem., **28**, № 3, 253 (1958), Heller J., Miller D., J. Polymer Sci., **A**, **1**, **5**, № 9, 2323 (1967), Усманова Н. Ф. [и др.], Пласт. массы, № 4, 6 (1961), Weidlein E., Ind. Eng Chem., **24**, 771 (1946), Cuddiny E., Moacanin J., Rembaum A., J Appl. Polymer Sci., **9**, № 4, 1385 (1965), Усманова Н. Ф. [и др.], Пласт. массы, № 5, 3 (1961), Price C., Vooug Sing-Tuh, J Org. Chem., **14**, № 1, 111 [1949], Stille J. K., Foster R. T., там же, **28**, № 10, 2703 (1963), Котон М. М., Киселева Т. М., ДАН СССР, **88**, № 3, 465 (1953), Kambara Sh. [a. o.], J. Polymer Sci., B **5**, № 3, 233 (1967). *М. М Котон.*

ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПРОСТЫХ ПОЛИМЕРЫ

[poly(vinyl ethers), Polyvinyläther, éthers polyvinyliques].

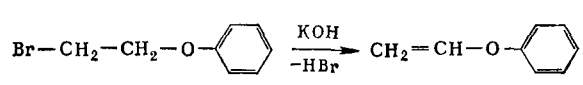
Простые виниловые эфиры (В. э.) — ненасыщенные эфиры общей ф-лы $CH_2{=}CH{-}O{-}R$, где R — алкил или арил.

Свойства. Низшие гомологи В. э.— бесцветные прозрачные жидкости с запахом эфира. Винилметиловый и винилэтиловый эфиры легко воспламеняются; пары их в смеси с воздухом в широком интервале концентраций взрывоопасны. Высшие В. э., содержащие алкильный радикал с числом атомов углерода не менее 17,— твердые кристаллич. вещества. Все В. э. хорошо растворимы в органич. растворителях (спиртах, эфирах, кетонах, углеводородах) и плохо — в воде. Многие В. э. образуют азеотропные смеси с водой и спиртами. Физич. свойства В. э. приведены в табл. 1 и 2.

В. э.— хорошие антидетонаторы; их антидетонационная способность возрастает с уменьшением мол. массы эфира и увеличением степени разветвленности алкильного радикала. В. э. легко присоединяют по двойной связи галогены, озон, галогеноводороды и др.; легко гидролизуются разб. водными р-рами к-т с образованием ацетальдегида и спиртов.

В. э. нетоксичны; низшие гомологи — хорошие анестезирующие средства.

Получение и очистка. В лаборатории В. э. получают отщеплением под действием щелочи галогеноводорода от этилалкиловых и этиларилових эфиров, содержащих атом галогена в β-положении к эфирному кислороду (выход ~40%), напр.:



В пром-сти В. э. получают винилированием соответствующих спиртов ацетиленом в присутствии катализаторов, напр. BF_3 или HgO, а также KOH (метод Реппе):

$$R{-}OH + CH{\equiv}CH \longrightarrow R{-}O{-}CH{=}CH_2 + 30 \text{ ккал/моль}$$

(30 *ккал/моль* ≈ 126 *кдж/моль*).

Таблица 1. Физические свойства простых виниловых эфиров $CH_2{=}CHOR$ (1 *мм рт. ст.* = 133,322 *н/м²*)

R	Темп-ра кипения, °C/*мм рт. ст.*	Темп-ра плавления, °C	Относительная плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Растворимость в воде при 20 °C, %
Метил	5,5/760	—122	0,7511	1,3947 (—25° C)	1,5
Этил	35,72/760	—115	0,7533	1,3768	0,9
н-Пропил	65,5/760	—	0,7678	1,3908	—
Изопропил	55/760	—140	0,7545	1,3850	0,6
н-Бутил	93,8/760	—92	0,7795	1,4022	0,1
втор-Бутил	81/760	—	—	1,3970	—
Изобутил	83/760	—112	0,7706	1,3965	0,1
н-Пентил	119/760	—	—	1,4105	—
Изоамил	112,5/760	—	0,7824	1,4070	—
н-Гексил	143/760	—	—	1,4171	—
н-Октил	75/12	—	0,8051	1,4268	—
2-Этилгексил	178/760	—100	0,8102	1,4220	0,05
н-Децил	72/0,65	—	—	1,4346	—
н-Додецил	84/0,65	—	—	1,4335	—
н-Октадецил	155/0,5	29	0,8211 (30 °C)	1,4451 (30 °C)	—
Фенил	155/760	—	0,9770	1,5225	—

Таблица 2. Нек-рые физические свойства низших простых виниловых эфиров $CH_2{=}CHOR$

R	Давление пара при 20 °C, *кн/м²* (*мм рт ст*)	Теплоемкость при 25 °C, *кдж/(кг К)* [*кал/(г °C)*]	Скрытая теплота испарения, *кдж/кг* (*кал/г*)	Темп-ра вспышки, °C
Метил	1403 (1052)	—	435 (104)	—56
Этил	571 (428)	2,34 (0,56)	359 (85,5)	—17,8
н-Бутил	5,6 (42)	2,32 (0,553)	323 (77,1)	—1
Изобутил	9,1 (68)	2,32 (0,555)	312 (74,4)	—7

Эту реакцию проводят по методу Реппе при 150—180°C по периодич. или непрерывной схеме в присутствии инертных разбавителей (азот, метан, водород) или же по методу Фаворского — Шостаковского в отсутствие разбавителей. В качестве побочных продуктов образуются ацетали и соли щелочных металлов карбоновых к-т. Первичные и вторичные спирты винилируются очень легко, третичные — значительно труднее; низкокипящие спирты винилируют в автоклаве под давлением ~0,5 *Мн/м²* (5 *кгс/см²*). Выход В. э. 90—95%.

Основные примеси в В. э.— вода и спирт. В. э. многократно промывают холодной водой, имеющей слабощелочную реакцию (pH не менее 8), и сушат твердым KOH; для удаления следов спирта В. э. обрабатывают металлич. натрием или перегоняют над натрием. Для предотвращения полимеризации В. э. ингибируют неорганическими или органическими основаниями (KOH, триэтаноламином и др.), к-рые перед полимеризацией удаляют, для чего В. э. промывают водой или перегоняют.

Полимеры простых виниловых эфиров, простые поливиниловые эфиры (П. э.) $[{-}CH_2{-}\underset{\underset{OR}{|}}{CH}{-}]_n$.

Свойства. П. э.— жидкие, каучукоподобные или твердые полимеры в зависимости от степени полимеризации, длины и степени разветвленности радикала R; нек-рые из них кристаллические. Атактич. П. э., у к-рых R — алкильный радикал, содержащий 1—10 атомов углерода, в обычных условиях каучукоподобны; их липкость возрастает с увеличением длины радикала. Аналогичные по составу П. э. изотактич. структуры, полученные на катализаторах Циглера,— кристаллич. продукты. Если алкильный неразветвленный радикал содержит 10 и более атомов углерода, П. э. независимо от микротактичности начинают кристаллизоваться посредством упаковки длинных метиленовых цепочек радикалов; по внешнему виду такие П. э. напоминают парафины. Поливинилариловые эфиры — твердые желтоватые прозрачные продукты; их жесткость значительно выше, чем поливинилалкиловых эфиров. Диэлектрич. проницаемость поливинилметилового эфира, полученного в присутствии эфирата трехфтористого бора, и поливинилэтилового эфира, полученного в присутствии гептагидрата гексагидросульфата алюминия, составляет 3,5 и 3,0 соответственно; уд. объемное электрич. сопротивление этих полимеров и поливинилизобутилового эфира, синтезированного на катализаторе ($изо\text{-}C_4H_9)_3Al + TiCl_4$, равно соответственно 50, 600 и 1000 *Гом·м* ($5\cdot10^{12}$, $6\cdot10^{13}$ и $1\cdot10^{14}$ *ом·см*). Некоторые физич. свойства П. э. приведены в табл. 3.

Таблица 3. Физические свойства простых поливиниловых эфиров $[{-}CH_2{-}\underset{\underset{OR}{|}}{CH}{-}]_n$

R	Катализатор полимеризации	Темп-ра размягчения, °C (темп-ра плавления, °C)	Темп-ра стеклования, °C	Плотность, *г/см³*	Показатель преломления n_D^{30}
Метил	Эфират трехфтористого бора	55—70 (144) *	—31	1,045 1,07	1,4700
Этил	Гептагидрат гексагидросульфата алюминия	57—68 (86) *	—43	0,96	1,4540
Изопропил	Эфират трехфтористого бора	(190) *	—3	—	—
н-Бутил	Гептагидрат гексагидросульфата алюминия	54—62 (64) *	—55	0,93	1,4563
втор-Бутил	Гептагидрат гексагидросульфата алюминия	—	—20	—	1,4740
Изобутил	Триизобутилалюминий	65 (165) *	—19	0,91 0,93	1,4507
н-Пентил	Гептагидрат гексагидросульфата алюминия	49—57	—66	—	1,4581
н-Гексил	То же		—77	—	1,4591
н-Октил	» »		—79	—	1,4613
2-Этилгексил	Эфират трехфтористого бора	—	—66	—	1,4626
н-Децил	Гептагидрат гексагидросульфата алюминия	(7)	—	—	1,4628
н-Додецил	То же	(30)	—	—	1,4640
н-Октадецил	Эфират трехфтористого бора	48—54 (53)	—	—	—

* Полимеры получены на катализаторах Циглера — Натта.

Растворимость П. э. зависит от длины радикала и его строения. Поливинилметиловый эфир хорошо растворим в холодной воде, но выше 35 °C выпадает в осадок; поливинилметиловый и поливинилэтиловый эфиры растворимы в этиловом спирте. При увеличении длины радикала R повышается растворимость П. э. в углеводородах, кетонах и эфирах. Поливиниларилoвые эфиры растворимы в большинстве органич. растворителей; нерастворимы в спиртах. Кристаллич. П. э. растворяются значительно труднее аморфных.

П. э. устойчивы к действию водных р-ров к-т даже при длительном нагревании, термостойки до 200—250 °С. Качественной реакцией на поливинилметиловый, поливинилэтиловый и поливинилбутиловый эфиры служит окрашивание 5%-ных р-ров полимеров в смеси толуола и уксусного ангидрида (1 : 1) при добавлении капли конц. H_2SO_4. Твердые П. э. высокой мол. массы (10^5—10^6) под действием света и повышенной темп-ры (>250 °С) деструктируются с образованием П. э. более низкой мол. массы и выделением спирта и ацетальдегида. Примеси неотмытых катализаторов полимеризации и перекисей ускоряют деструкцию. Поэтому П. э. часто стабилизируют фенил-α-нафтиламином, *п-трет*-бутил-*м*-крезолом, N-гидроксифенилморфолином (солюкс, США), *п*-фенилфенолом (паразон, США) и др. В нек-рых случаях растворенный или мелкодисперсный стабилизатор вводят в мономер перед полимеризацией.

Получение. П. э. получают катионной полимеризацией соответствующих мономеров в блоке или р-ре при комнатной и более низких темп-рах в присутствии ничтожных количеств (15 *мг* на 1 *кг* мономера) катализатора, определяющего свойства получаемых П. э. Так, в присутствии минеральных к-т образуются жидкие П. э. низкой мол. массы (10^3—10^4); при использовании $SnCl_4$, а также BF_3, его гидрата и комплексов с простыми алкиловыми эфирами, тетрагидрофураном, диоксаном получены П. э. высокой мол. массы (до 10^6). Способность В. э. к полимеризации зависит от природы радикала: винилалкиловые эфиры полимеризуются значительно легче винилариловых; последние образуют лишь сложные смеси олигомеров (от димера до гексамера). В блоке полимеризуют низшие винилалкиловые эфиры; остальные П. э. получают полимеризацией соответствующих мономеров в р-ре в алифатич., алициклич. и ароматич. углеводородах, их галогенопроизводных, в эфирах и др. Полимеризация в р-ре эффективнее, но более трудоемка, чем блочная. Для получения высокопрочных и стереорегулярных полимеров процесс в растворе проводят при температурах до —80 °С.

Радикальная полимеризация В. э. протекает значительно труднее, чем катионная; при этом образуются вязкие жидкости (мол. масса ~10^3). Однако В. э. легко сополимеризуются в присутствии радикальных инициаторов с винилхлоридом, винилацетатом, акрилонитрилом и др.

П. э. можно получать также этерификацией поливинилового спирта:

$$[-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-]_n \xrightarrow[-HCl]{RCl} [-CH_2-\underset{\underset{OR}{|}}{CH}-]_n$$

Процесс протекает в жестких условиях и сопровождается рядом побочных реакций; полностью замещенный продукт практически не образуется.

Применение. П. э. определяется их высокими адгезионными свойствами и пластифицирующей способностью. П. э. выпускают в виде твердых стабилизированных продуктов и конц. р-ров в толуоле или смесях углеводородов. Применяют П. э. для изготовления лаков (поливинилметиловый, поливинилэтиловый, поливинилизобутиловый эфиры), клеев (оппанол С — поливинилизобутиловый эфир), искусственной кожи (поливинил-*н*-бутиловый эфир), в качестве пластифицирующих добавок, загустителей смазочных масел (ВП-2— поливинил-*н*-бутиловый эфир) и эмульгаторов. Поливинилметиловый эфир (РУМ, резин — США; лутонол — ФРГ) используют в качестве неионогенного коагулянта для латексов натуральных и синтетич. каучуков благодаря его способности выпадать из р-ра в осадок при нагревании и тем самым ускорять коагуляцию латекса.

Сополимеры В. э. с малеиновой и фумаровой к-тами и нек-рыми их производными широко используют в качестве присадок к лакам, импрегнирующих агентов и электроизоляционных материалов. В. э., особенно с длинными алкильными радикалами, применяют для внутренней пластификации др. полимеров. Сополимеры В. э. с метилметакрилатом предложены в качестве прослоек при изготовлении безосколочного стекла.

Впервые способность В. э. к полимеризации обнаружил Вислиценус в 1878.

Лит. Шостаковский М. Ф., Простые виниловые эфиры, М., 1952, Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 2 изд., М.—Л., 1966, Schildknecht C., Vinyl and related polymers, N. Y., 1952, Гейлорд Н., Марк Г., Линейные и стереорегулярные полимеры, пер. с англ., М., 1962, Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, пер. с англ., М., 1963, Lal J., Trick G. S., J. Polymer Sci., pt A, 2, № 10, 4559 (1964), Fishbein L., Crowe B. F., Makromol. Chem., 48, 221 (1961), Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 14, N. Y.— L.— [a.o.], 1971, p. 504.

И. М. Паписов, Б. С. Петрухин

ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ СЛОЖНЫХ ПОЛИМЕРЫ

[poly(vinyl esters), Polyvinylester, esters polyvinyliques].

Сложные виниловые эфиры (В. э.) — ненасыщенные эфиры общей ф-лы $CH_2=CH-OCOR$, где R — H, алкил или арил.

Свойства. В. э. низших органич. к-т, напр. винилформиат, винилацетат, винилпропионат,— бесцветные подвижные жидкости с характерным запахом. В. э. высших органич. к-т, напр. винилстеарат,— воскоподобные вещества (табл. 1).

Таблица 1. Физические константы сложных виниловых эфиров (1 *мм рт ст* = 133,322 *н/м²*)

Виниловый эфир	Темп-ра кипения, °С/*мм рт ст.*	Плотность, *г/см³*	Показатель преломления n_D
Винилформиат	46,6/760	0,9651 *	1,4757 *
Винилацетат	72,5/760	0,9343 *	1,3956 *
Винилпропионат	94,9/760	0,9173 *	1,4041 *
Винилбутират	116,5/760	0,9022 *	1,411 *
Винилизобутират	101,0/760	0,8898 *	1,4047 *
Винилкапронат	98—99/100	0,8837 **	1,4259 **
Винилкаприлат	134—135/100	0,8719 **	1,4256 **
Винилпеларгонат	133,5/50	0,8689 **	1,4291 **
Винилкапринат	148,0/50	0,8670 **	1,4407 **
Винилдауринат	120,0/2	0,8639 **	1,4387 ***
Винилмиристинат	147—148/5	0,8617 **	1,4407 **
Винилпальмитинат	168—169/4,5	0,8602 **	1,4438 **
Винилстеарат	187—188/4,3	0,8517 **	1,4423 **
Винилолеат	178,0/2,8	0,8691 **	1,4533 **
Винилкротонат	50,0/10	0,941	1,4500 *
Виниловый эфир хлоруксусной к-ты	54,0/40	1,1858 *	1,4413 *
Виниловый эфир дихлоруксусной к-ты	51,0/20	1,310	1,4548 ***
Виниловый эфир трифторуксусной к-ты	40,5/760	1,2031	1,3151 ***
Виниловый эфир циануксусной к-ты	107,0/100	1,063	1,4253 *
Винилбензоат	86,0/12	1,0685 *	1,5281 *
Винил-4-метилбензоат	103,0/11,5	1,0449	1,5298 *

* 20 °С, ** 30 °С, *** 25 °С

В. э. хорошо смешиваются со многими органич. жидкостями и ограниченно растворяются в воде. Так, растворимость винилпропионата и винилбутирата в воде при 20 °С составляет соответственно 0,8 и 0,3%. Поскольку на воздухе В. э. самопроизвольно полимеризуются со скоростью, зависящей от чистоты мономера, их ингибируют бензохиноном, толухиноном, хлоранилом, *п*-нитрозодиметиланилином, нитроглицерином, резинатами Cu, Zn, Mg, Co, Al и др. В пром-сти перед полимеризацией для удаления ингибитора мономеры перегоняют под вакуумом или с водяным паром.

Получение. В. э. низших органич. к-т обычно получают винилированием соответствующих к-т ацетиленом в газовой или жидкой фазе (метод Клатте).

В газовой фазе реакцию проводят при 170—240 °С в присутствии катализатора (напр., уксуснокислого цинка, кадмия на активированном угле); в жидкой фазе — при 70—80 °С также в присутствии катализатора (напр., сернокислой ртути). В. э. высших органич. к-т синтезируют переэтерификацией винилацетата соответствующими к-тами (ацидолиз), а также винилированием этих к-т ацетиленом под давлением в присутствии солей цинка и кадмия.

Полимеры сложных виниловых эфиров, сложные поливиниловые эфиры (П. э.) $[-CH_2-\underset{\underset{OCOR}{|}}{CH}-]_n$ — пластичные материалы без запаха и вкуса; их мол. массы изменяются в широких пределах (10 000—1 000 000 и выше) в зависимости от условий синтеза. Известны также полимеры сложных виниловых эфиров минеральных к-т, свойства к-рых существенно зависят от природы кислотного остатка. Типичный представитель П. э. минеральных к-т — поливинилнитрат $[-CH_2-\underset{\underset{ONO_2}{|}}{CH}-]_n$.

Свойства. Относительная плотность d_4^{20} в ряду поливинилформиат (1,35), поливинилацетат (1,19), поливинилпропионат (1,15) и т. д. уменьшается. Как правило, П. э. устойчивы к действию света. Эластичность П. э. зависит от природы и длины кислотного остатка R; напр., поливинилпропионат и поливинилбутират эластичнее поливинилацетата. Темп-ры стеклования П. э. жирных к-т изменяются от —20 до 50 °С: с увеличением длины кислотного остатка темп-ра стеклования понижается, проходит через минимум при —20 °С (для ацильных радикалов, содержащих 7—9 атомов С) и затем возрастает до 50 °С, что обусловлено кристаллизацией боковых цепей П. э. высших жирных к-т. Темп-ры стеклования у П. э. ароматич к-т выше, чем у П. э. низших жирных к-т (напр., темп-ра стеклования поливинилбензоата ~50 °С).

Структура П. э. изучена в основном на примере поливинилацетата (см. *Винилацетата полимеры*). Установлено также, что П. э. высших жирных к-т, напр. поливинилстеарат, могут обладать высокой степенью кристалличности. Диэлектрич. проницаемость П. э. низших жирных к-т при 20 °С и 1 *кгц* равна 3—4. Эти П. э. растворимы в бензоле, толуоле, хлорированных углеводородах, ацетоне, метаноле, этилацетате; практически нерастворимы в воде, бензине, диэтиловом эфире, сероуглероде. П. э. высших жирных к-т растворимы в бензине. Термич. деструкция П. э. обычно не сопровождается деполимеризацией. Напр., при температурах выше 100 °С П. э. низших жирных к-т подвергаются необратимому пластич. течению, а при 160—180 °С — заметной деструкции с образованием к-ты и нелетучего остатка.

П. э. анализируют и идентифицируют путем превращения их при омылении в поливиниловый спирт.

Получение. П. э. получают как непосредственной полимеризацией соответствующих мономеров в массе, суспензии, эмульсии или р-ре, так и полиэтерификацией поливинилового спирта. По первому методу получают П. э. низших органич. к-т, по второму — П. э. минеральных и высших жирных к-т.

Полимеризация В. э. по радикальному механизму протекает довольно легко под действием света, ионизирующих излучений, инициаторов, напр. перекиси бензоила, динитрила азодиизомасляной к-ты, окислительно-восстановительных систем (перекись — соль закисного железа), или при нагревании. Достаточно эффективные катализаторы ионного типа для синтеза П. э. неизвестны. Регуляторами полимеризации могут служить CCl_4, дихлорэтан, меркаптаны и др. Кислород ингибирует полимеризацию В. э., однако при повышенных темп-рах вследствие образования перекисных соединений он может выполнять роль инициатора. Радикальная полимеризация В. э. характеризуется энергиями активации роста цепи порядка нескольких *ккал/моль* (1 *ккал/моль*≈4,2 *кдж/моль*).

Полимеризацию В. э. в массе чаще всего проводят при темп-ре кипения мономера; свойства образующегося полимера определяются темп-рой синтеза и скоростью инициирования. С повышением темп-ры выход разветвленного полимера возрастает. Так, в случае винилацетата линейный полимер образуется в основном при темп-рах ниже 0 °С. При химич. инициировании степень полимеризации возрастает с понижением температуры и уменьшением скорости инициирования (концентрации инициатора).

Важный промышленный метод получения П. э.— суспензионная полимеризация. Стабилизаторами суспензий служат тальк, каолин, кизельгур, окись алюминия, поливиниловый спирт и др. В качестве инициаторов используют соединения, растворимые в мономере.

Эмульсионную полимеризацию В. э. проводят, применяя один из двух стабилизаторов эмульсии: 1) защитный коллоид (иногда для усиления действия с добавкой эмульгатора); 2) эмульгатор с незначительным количеством защитного коллоида. Выбор эмульгатора определяется длиной кислотного остатка R в В. э. Наиболее детально исследована эмульсионная полимеризация в присутствии поливинилового спирта (защитный коллоид), комбинаций поливинилового спирта с незначительными добавками эмульгаторов (водорастворимых крахмалов, агар-агара, желатины и др.). Эмульсионная полимеризация В. э., по-видимому, описывается теорией Смита и Эворта, предложенной для нерастворимых в воде мономеров.

Полимеризация в р-ре — также распространенный метод получения П. э. Полимеры, полученные по этому методу, более однородны по мол. массе и менее разветвлены по сравнению с П. э., синтезированными в массе, эмульсии или суспензии, причем эти преимущества проявляются тем отчетливее, чем ниже степень превращения. Природа растворителя существенно влияет на скорость инициирования, структуру и мол. массу полимера. Если растворитель служит просто разбавителем, то с повышением степени превращения из-за уменьшения концентрации мономера мол. масса полимера снижается. Однако вследствие высокой реакционной способности макрорадикалов В. э многие растворители при полимеризации этих мономеров являются активными агентами передачи цепи, напр. в хлор- и бромсодержащих растворителях образуются полимеры низкой мол. массы. В пром-сти винилацетат и др. мономеры часто полимеризуют в метаноле, в к-ром растворяются мономер и образующийся полимер.

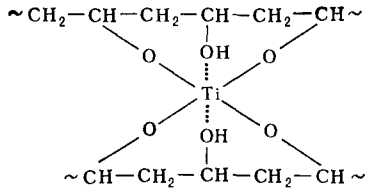
В теоретич. отношении наиболее детально изучена полимеризация винилацетата и менее подробно — винилформиата, винилхлорацетата ($CH_2=CHOCOCH_2Cl$), винилдихлорацетата ($CH_2=CHOCOCHCl_2$), винилтиоацетата ($CH_2=CH-S-COCH_3$), винилтрифторацетата ($CH_2=CHOCOCF_3$) и многих др. Хорошо изучена дилатометрич. методом кинетика полимеризации винилпропионата и винилбензоата.

При омылении П. э. низших органич. к-т получают *поливиниловый спирт*, на основе к-рого можно синтезировать любые полиэфиры, в том числе полиэфиры минеральных к-т. Так, при фосфорилировании поливинилового спирта хлорокисью фосфора образуются поливинилфосфорнокислые эфиры, содержащие мономинилфосфатные (*а*), дивинилфосфатные (*б*)

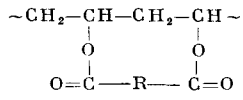
$$\underset{\underset{OPO(OH)_2}{|}}{\sim CH_2-CH\sim} \qquad \underset{\underset{O-PO(OH)-O}{|}}{\sim CH_2-CH\sim} \qquad \underset{|}{\sim CH-CH_2\sim}$$

а *б*

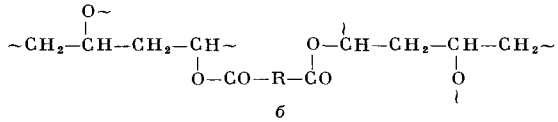
и тривинилфосфатные звенья, а также непрореагировавшие гидроксильные группы. Поливинилалкил- и поливиниларилсульфонаты $[-CH_2-\underset{\underset{OSO_2R}{|}}{CH}-]_n$ получают действием на поливиниловый спирт алкил- или арилсульфохлоридов $R-SO_2Cl$. При взаимодействии поливинилового спирта с азотной к-той образуется азотнокислый эфир — поливинилнитрат — одно из мощных взрывчатых веществ С практич. точки зрения интересны поливинилтитанаты, обладающие высокой водостойкостью и химич. устойчивостью. Их получают при взаимодействии поливинилового спирта с эфирами и солями титановой к-ты. В поливинилтитанатах содержатся, по-видимому, валентные и координационные связи:



Полиэтерификация поливинилового спирта органич. к-тами протекает довольно легко, причем содержание эфирных групп можно варьировать. При полиэтерификации двухосновными к-тами образуются циклич. (*а*) и трехмерные (*б*) полимеры:



а



б

Сополимеризация В. э., за исключением сополимеризации винилацетата, в количественном отношении изучена мало. Константы сополимеризации винилацетата с другими В. э. обычно меньше единицы. Длина ацильной цепи практически не влияет на реакционную способность В. э. и их радикалов. В табл. 2 приведены константы сополимеризации нек-рых В. э. с хлоропреном при 65 °С.

Таблица 2. Константы сополимеризации сложных виниловых эфиров (r_1) с хлоропреном (r_2) при 65 °С

Виниловый эфир	r_1	r_2
Винилформиат . . .	0,01±0,01	30±5
Винилацетат . .	0,01±0,01	50±10
Винилпропионат .	0,05±0,05	70±10
Винилбутират	0,02±0,02	90±2

При сополимеризации В. э. с акрилонитрилом, винилкарбазолом, метилакрилатом, винилхлоридом, винилиденхлоридом, бутадиеном, стиролом и др. $r_1<1$, а $r_2>1$. Таким образом, сополимеры по сравнению с мономерной смесью всегда обеднены эфирным компонентом.

Применение. Полимеры и сополимеры В. э., за исключением винилацетатных, имеют ограниченное применение. Однако благодаря специфич. свойствам, присущим П. э., области их применения будут, по-видимому, значительно расширены. Поливинилпропионат и поливинилбутират применяют как клеющие материалы; поливинилбензоат — при производстве лаков, образующих водостойкие глянцевидные покрытия; П. э высших жирных к-т — как добавки к смазочным маслам для повышения их вязкости и улучшения других свойств. Сополимеры В. э используют для получения пленок, клеев и др. Поливинилалкилсульфонаты используют как эмульгаторы; поливинилфосфаты — для повышения огнестойкости волокон и полимерных пленок. Многие П. э применяют для получения поливинилового спирта в промышленных масштабах.

Лит. Ушаков С. Н., Поливиниловый спирт и его производные, № 1, М.— Л., 1960, с 492 Химия и технология полимеров, пер. с нем., т. 2, М.— Л., 1965—66, Лосев И. П., Тростянская Е Б, Химия синтетических полимеров, 2 изд, М 1964, Николаев А Ф, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 2 изд, М.—Л, 1966, Schildknecht C. E, Vinyl and related polymers, N Y, 1952, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v 15 (in press)

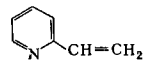
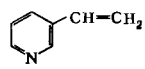
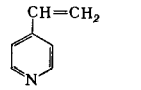
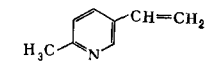
Г П Гладышев.

ВИНИЛПИРИДИНОВ ПОЛИМЕРЫ (polyvinylpyridines, Polyvinylpyridine, polyvinylpyridines).

Винилпиридины (В.) — бесцветные жидкости с характерным запахом пиридина.

Свойства. В пром-сти и для лабораторных исследований используют в основном 2- и 4-винилпиридины, а также 2-метил-5-винилпиридин (табл. 1). В.

Таблица 1. Физические свойства винилпиридинов (1 *мм рт ст* = 133,322 *н/м²*)

Винилпиридины	Темп-ра кипения, °С/*мм рт ст*	Плотность, *г/см³*	n_D^{20}
2-Винилпиридин 	36/7, 60/16, 159—160/760	0,9757 (при 20°С)	1,5495
3-Винилпиридин 	67—68/18	—	1,5530
4-Винилпиридин 	40—41/1,4, 58/5, 68/18	—	1,5452
2-Метил-5-винилпиридин 	46—48/2, 62/7; 75/15	0,9521 (при 25°С)	1,5454

хорошо растворимы в большинстве органич. растворителей и в кислых водных р-рах; в воде растворяется 2,5% 2-винилпиридина, а в 2-винилпиридине — 15% воды; 3-винилпиридин и 2-метил-5-винилпиридин плохо растворимы в воде.

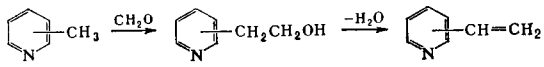
Пары В. раздражают слизистые оболочки глаз; при попадании В. на кожу может появиться сыпь.

Реакционная способность винильной связи В. зависит от ее положения по отношению к атому азота в пиридине:

Т. к. α- и γ-углеродные атомы пиридинового цикла имеют пониженную электронную плотность по сравнению с β-атомом, 2- и 4-винилпиридины более реакционноспособны; они легче реагируют с нуклеофильными реагентами, чем 3-винилпиридин. В. самопроизвольно

полимеризуются при комнатной температуре; поэтому их хранят в присутствии ингибиторов, напр. гидрохинона, нитрофенолов, аминофенолов, фенилендиаминов, ароматич. тиолов. По этой же причине В. перегоняют в вакууме в присутствии ингибиторов.

Получение. 2- и 4-Винилпиридины получают конденсацией соответствующих метилпиридинов с параформальдегидом при атмосферном или повышенном давлении [0,1—2 *Мн/м*^{2} (1—20 *кгс/см*^{2})] и 50—100°С; одновременно образуются ди- и триметилольные продукты конденсации. Полученные 2- и 4-пиридилэтанолы дегидратируют до соответствующих В.:



3-Винилпиридин получают восстановлением 3-ацетилпиридина в присутствии окиси платины или медно-хромового катализатора до 3-пиридилметилкарбинола; последний дегидратируют на окиси алюминия при 325°С.

2-Метил-5-винилпиридин синтезируют дегидрированием соответствующего этильного производного в присутствии окислов Cr, Al, Th, Mo или др., нанесенных на различные носители.

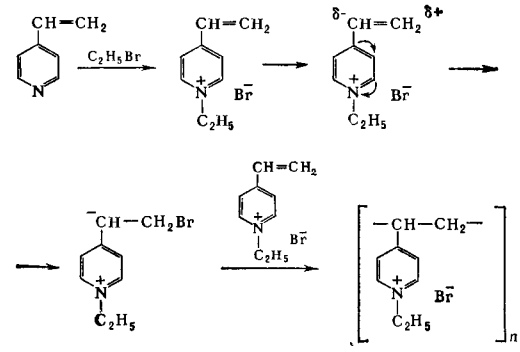
Поливинилпиридины (П.) — белые твердые продукты аморфной или кристаллич. структуры.

Свойства. По многим физич. свойствам П. аналогичны полистиролу, но размягчаются при более высокой темп-ре. Мол. масса П., полученных радикальной полимеризацией, может достигать 100 000—400 000. П. растворимы в ацетоне, метиловом спирте, хлороформе и др. органич. растворителях, а также в подкисленных водных р-рах. П. характеризуются высокой гигроскопичностью, что затрудняет их практич. использование. Так, поли-2-метил-5-винилпиридин за 24 *ч* поглощает 14% воды

П. реагируют с различными алкилирующими агентами, напр. алкилгалогенидами, диметилсульфатом, а также с минеральными к-тами, в первом случае образуются четвертичные аммонийные соли, во втором — обычные соли. При действии окислителей образуются N-окиси П. (см. ниже). В щелочной среде пиридиновый цикл в четвертичных солях П. расщепляется, при этом получаются окрашенные продукты.

Получение. П. синтезируют радикальной или анионной полимеризацией соответствующих В. Радикальную полимеризацию В. проводят в блоке, р-ре, эмульсии или суспензии в присутствии перекиси бензоила, динитрила, азодиизомасляной к-ты или др. инициаторов при 50—80°С, а также в отсутствие инициаторов при более высокой темп-ре; при этом образуются аморфные полимеры. Константы скоростей роста и обрыва цепи при 25°С составляют соответственно для 2-винилпиридина 96,6 и $8{,}9\cdot10^{-6}$ *л/(моль сек)* по термометрич. методу и 186 и $3{,}3\cdot10^{-7}$ по секторному методу, для 4-винилпиридина 12,1 и 3×10^{-6} *л/(моль·сек)*. В. способны полимеризоваться под действием окислительно-восстановительных инициаторов — солей Cu^{2+}, Ce^{3+} или Ce^{4+}, причем скорость полимеризации 4-винилпиридина выше, чем 2-метил-5-винилпиридина.

При анионной полимеризации В. на комплексных катализаторах типа литий — N-карбазол или литий — дифениламид образуются аморфные полимеры. В присутствии амида натрия образуется кристаллич. поли-2-винилпиридин, к-рый аморфизуется при осаждении его аммиаком из подкисленного р-ра толуола. Если р-р такого полимера в ацетоне или суспензию его в декалине кипятить при 150—160°С, полимер переходит в кристаллич. состояние. 2- и 4-Винилпиридины полимеризуются также под действием сильных минеральных к-т и галогеналкилов. При образовании четвертичных солей полимеризация, по-видимому, протекает по специфич. анионному механизму, т. к. реагируют только молекулы четвертичной соли мономера:



При полимеризации 4-винилпиридина в присутствии бромистого этила на первой стадии образуется мономерная четвертичная соль. В результате появления на азоте положительного заряда электроны винильной связи смещаются в сторону пиридинового цикла и на β-углеродном атоме винильной группы создается положительный заряд. К такому атому может присоединиться анион (Br^-) или какой-либо др. нуклеофил (напр., сам В.); отрицательный заряд остается на α-углеродном атоме винильной группы, т. е. образуется илид, к-рый взаимодействует далее с молекулами четвертичной соли (происходит рост цепи).

Избыток 4-винилпиридина в полимеризации не участвует, при введении стирола, акрилонитрила или др. мономеров сополимеров не образуется, т. к. в противном случае происходило бы разделение зарядов (в полимерной соли взаимодействие зарядов осуществляется через систему сопряженных двойных связей пиридиниевого цикла) и, следовательно, увеличение энергии полимеризующейся системы. В результате реакции образуются полимеры высокой мол. массы, содержащие в каждом звене четвертичную аммонийную группировку.

В. легко сополимеризуются по радикальному механизму с акриловой к-той и ее производными, стиролом, дивинильными соединениями, акрилонитрилом, трифторхлорэтиленом, винилсиликонами и др. Получены также тройные сополимеры В. и бутадиена (или его производных) со стиролом, акрилонитрилом или др. Реакционная способность В. при сополимеризации с различными мономерами характеризуется следующими значениями параметров Алфрея и Прайса *Q* и *e*:

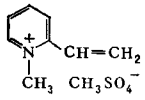
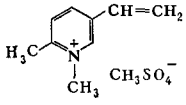
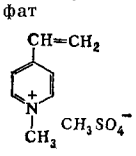
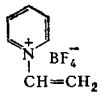
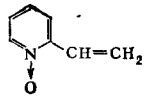
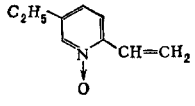
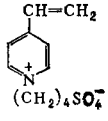
	Q	*e*
2-Винилпиридин	0,87	—0,50
4-Винилпиридин	1,30	—0,20
2-Метил-5-винилпиридин	0,99	—0,58

Применение. П. используют для получения противоореольного слоя в фотографич. пленках, как эмульгаторы для полимеризации стирола и акрилонитрила, как *катализаторы полимерные*. Комплексы П. с сильными акцепторами (см. *Комплексы с переносом заряда*), напр. с тетрацианэтиленом, предложено использовать как полупроводники. Сополимеры В. находят широкое применение как синтетические каучуки (см. *Винилпиридиновые каучуки*), волокна (см. *Полиакрилонитрильные волокна*) и *анионообменные смолы*.

Производные винилпиридина и их полимеры. С целью получения анионообменных смол, а также изучения влияния четвертичной аммонийной группировки на реакционную способность винильной связи, синтезировано несколько N-производных В. (табл. 2). Соли

I — III синтезированы алкилированием соответствующих В. диметилсульфатом при 0—20°С; IV — дегидрохлорированием соответствующего β-хлорэтилпиридинийбромида с последующей заменой аниона; V—VI — действием перекиси водорода на соответствующие В.; VII — действием 1,4-бутансультона на 4-винилпиридин.

Таблица 2. Температуры плавления производных винилпиридина

№№	Производное	Темп-ра плавления, °С
I	1-Метил-2-винилпиридинийметилсульфат 	41—42
II	1,2-Диметил-5-винилпиридинийметилсульфат 	139
III	1-Метил-4-винилпиридинийметилсульфат 	70—71
IV	N-Винилпиридинийфторборат 	75,5—76,5
V	N-Окись 2-винилпиридина 	45
VI	N-Окись 2-винил-5-этилпиридина 	118—119
VII	4-Винилпиридиний-н-бутилсульфобетаин 	260

Соли I — III самопроизвольно полимеризуются в конц. водных р-рах с образованием полимеров белого цвета, обладающих в водных р-рах свойствами полиэлектролитов; CO_2 и SO_2 ингибируют реакцию, что свидетельствует об анионном механизме процесса. Четвертичные соли 2-метил-5-винилпиридина способны также полимеризоваться в водном р-ре по радикальному механизму.

Соль IV полимеризуется под действием γ-излучения или радикальных инициаторов как в твердой фазе, так и в р-ре уксусной к-ты или γ-бутиролактона. Полученный полимер в водных р-рах обладает свойствами полиэлектролитов. Соль IV сополимеризуется с метилакрилатом, метилметакрилатом и акрилонитрилом.

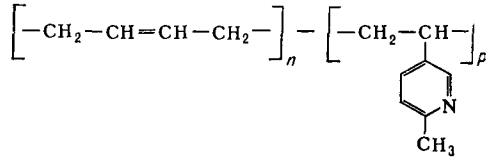
Мономеры V и VI легко полимеризуются в спирте в присутствии динитрила азодиизомасляной к-ты с образованием полимерных N-окисей — твердых продуктов белого цвета, растворимых в воде, спиртах, хлороформе и др.

Мономер VII полимеризуется в 10%-ном водном р-ре в присутствии персульфата калия.

Лит. Gechele G B., Convalle G, J. Appl Polymer Sci., 5, № 14, 203 (1961), Bengough W., Henderson W., Trans. Faraday Soc, **61**, pt 1, № 505, 141 (1965), Onyon P. F., там же, **51**, 400 (1955), Chi-Hua Wang, Chem Ind., № 18, 751 (1964), Natta G. [a. o], J. Polymer Sci, **51**, № 156, 487 (1961), Кабанов В. А, Усп. химии, **36** в 2, 217 (1967), Шейнкман А К., Розенберг Б. А., Артамонов А. А., Хим. пром-сть, № 3, 21 (1963), Pritchard J. E, Opheim M. H., Moyer P. H, Ind. Engng Chem., **47**, № 4, 863 (1955), Macyx И. [и др], Высокомол соед., **A9**, № 4, 839 (1955), Shyluk W. P., J Polymer Sci., pt A, **2**, № 5, 2119 (1964) Duling I. N, Price C C., J. Amer. Chem. Soc, **84**, № 4, 578 (1962), Tamikado T., Sakai T, Sagisaka K, Makromol. Chem., **50**, 244 (1961), Hart R, Timmerman D., J. Polymer Sci., **28**, № 118, 638 (1958), Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 14, N Y.— L.— [a.o], 1971, p. 637.

Е. Ф. Разводовский

ВИНИЛПИРИДИНОВЫЕ КАУЧУКИ (vinylpyridine rubbers, Vinylpyridinkautschuke, caoutchoucs vinylpyridiniques) — продукты сополимеризации диеновых углеводородов с винилпиридинами или их алкилпроизводными. Содержание винилпиридиновых звеньев в В. к. обычно не превышает 30%. Наибольшее распространение получили сополимеры бутадиена и 2-метил-5-винилпиридина:



Известны также сополимеры бутадиена и 2-винилпиридина и тройные сополимеры, содержащие в качестве третьего сомономера стирол (α-метилстирол), акрилонитрил или метакриловую к-ту.

Физические свойства каучуков. Мол. масса (по Штаудингеру) твердых В. к. составляет $(50—150)\cdot10^3$, жидких — $(2—15)\cdot10^3$. Плотность, зависящая от состава В. к., изменяется в пределах 0,92—0,98 *г/см*³. В. к. относятся к аморфным полимерам: темп-ра их стеклования зависит от содержания винильных сомономеров и составляет от —50 до —70° С. В. к., содержащие 5—15% винилпиридина, растворимы в обычных ароматич. и алифатич. растворителях, при более высоком содержании винилпиридина и особенно при дополнительном введении в макромолекулу акрилонитрила повышается растворимость В. к. в кетонах и сложных эфирах (ацетон, этилацетат). С увеличением содержания винилпиридина возрастает гидрофильность В. к.; полимеры, содержащие свыше 50% винилпиридина, растворимы в воде. В. к. имеют запах винилпиридинов.

Химические свойства каучуков. Вулканизация. Пиридиновые группы В. к. могут участвовать в разнообразных химич. реакциях. С сильными минеральными к-тами (напр., соляной и фосфорной) В. к. образуют соли, к-рые могут выполнять роль достаточно прочных и одновременно лабильных поперечных связей. Хло-

ристоводородные соли В. к. можно вулканизовать с помощью ZnO в отсутствие других ингредиентов при комнатной темп-ре. При этом получают ненаполненные вулканизаты с прочностью при растяжении ~18 *Мн/м²* (~180 *кгс/см²*). При комбинированной вулканизации этих солей с помощью ZnO и серусодержащих вулканизующих систем прочность возрастает до 23 *Мн/м²* (230 *кгс/см²*), а при введении сажи — до 40 *Мн/м²* (400 *кгс/см²*). На основе В. к., содержащих 20—30% метилвинилпиридина, с к-рым м. б. связаны 10—15% ортофосфорной к-ты, получают вулканизаты, превосходящие по огнестойкости вулканизаты хлоропренового каучука.

В отличие от более сильной соляной к-ты, одноосновные органич к-ты не вызывают структурирования В. к. Однако при одновременном введении в В. к. бензойной к-ты и ZnO получают вулканизаты с прочностью при растяжении ~4 *Мн/м²* (40 *кгс/см²*), что связано, повидимому, с образованием комплексов, содержащих ионы органич. к-ты во внешней координационной сфере. При дополнительной вулканизации серой прочность вулканизатов при растяжении возрастает до 25 *Мн/м²* (250 *кгс/см²*). Наиболее эффективна система, состоящая из 8—15 мас. ч. бензойной, метакриловой, алкилбензойных к-т или к-т канифоли, 10—15 мас. ч. ZnO и серусодержащей вулканизующей системы (здесь и далее количество ингредиентов указано в расчете на 100 мас. ч. каучука). Саженаполненные вулканизаты такого типа характеризуются высоким сопротивлением разрастанию трещин при многократном изгибе.

С галогенсодержащими соединениями [хлоранилом (тетрахлорхиноном), бензотрихлоридом, хлористым бензилом] В. к. образуют четвертичные аммониевые соли. Реакцию образования четвертичной соли обычно совмещают с процессом вулканизации. При этом высокая степень вулканизации может быть достигнута без применения серы, однако желательно присутствие ZnO, заметно повышающей модуль резин.

Вулканизаты В. к., полученные в присутствии галогенсодержащих органич. соединений, обладают наиболее ценными специальными свойствами. Они значительно превосходят обычные серные вулканизаты по стойкости к большинству масел и растворителей, к синтетич. смазкам типа сложных эфиров и гидравлич. жидкостям не только при обычных, но и при повышенных (150—200°С) темп-рах, а также в жестких динамич. условиях эксплуатации. В отличие от вулканизатов бутадиен-нитрильных каучуков, вулканизаты В. к., полученные с применением галогенсодержащих соединений, характеризуются хорошей морозостойкостью. Резины из тройных сополимеров бутадиена с акрилонитрилом и метилвинилпиридином, полученные в присутствии галогенсодержащих органич. соединений, превосходят по маслостойкости резины на основе всех других известных полимеров и сополимеров диеновых углеводородов.

Смешение В. к. с солями нек-рых металлов (хлоридами Zn, Sn, Cd, Cu, Fe, Ni, Co) приводит к резкому изменению свойств каучуков вследствие образования комплексных соединений, к-рые являются специфич. узлами молекулярной сетки, созданными лабильными координационными связями. Прочность при растяжении ненаполненных вулканизатов В. к., полученных в присутствии галогенидов металлов, составляет 6—8 *Мн/м²* (60—80 *кгс/см²*). Прочность ненаполненных вулканизатов, образованных одновременно лабильными координационными и более прочными ковалентными связями, возрастает до 13 *Мн/м²* (130 *кгс/см²*). В присутствии галогенидов металлов заметно повышаются прочностные свойства и саженаполненных резин из В. к.

Нек-рые хлорсодержащие полимеры, напр. поливинилхлорид, могут образовывать с пиридиновыми группами В. к. соединения типа четвертичных солей. Так, при совместном вальцевании поливинилхлорида и сополимера бутадиена с метилвинилпиридином при 170°С получают привитые сополимеры, обладающие высокой ударной вязкостью.

Пиридиновые группы В. к. образуют водородные связи с карбоксильными группами достаточно сильных дикарбоновых кислот и гидроксильными группами двухатомных фенолов, что может несколько повышать вязкость резиновых смесей. Аналогично они взаимодействуют с функциональными группами на поверхности сажевых частиц, с карбоксильными группами др. полимеров, с гидроксильными группами алкилфенолоформальдегидных смол. При возникновении водородных связей в зоне контакта дублируемых резиновых смесей значительно повышается прочность склеивания. Пиридиновые группы В. к. взаимодействуют с функциональными группами хлорсульфированного полиэтилена, эпоксидных смол и ряда др. продуктов, что также может быть использовано для улучшения нек-рых специфич. свойств резин.

В. к. склонны к структурированию при окислении и поэтому требуют стабилизации. Для этой цели пригодны обычные промышленные *антиоксиданты*. Присутствие пиридиновых групп обусловливает высокую стойкость В. к. к действию ионизирующих излучений.

Получение каучуков. В. к. получают эмульсионной полимеризацией. Компоненты полимеризационных смесей (инициаторы, регуляторы, эмульгаторы, агенты обрыва цепей) и технологич. схема процесса аналогичны используемым при получении др. эмульсионных каучуков (см., напр., *Бутадиен-стирольные каучуки*). Латексы В. к., полученные с применением в качестве эмульгатора мыл карбоновых кислот, коагулируют с помощью NaCl и H_2SO_4; каучук выделяют в виде ленты или крошки. В. к. содержат остатки эмульгатора, золу, влагу, антиоксидант в количествах, характерных для каучуков эмульсионной полимеризации.

Типы и марки каучуков. В. к. выпускают в ряде стран: бутадиен-винилпиридиновые — СКМВП (СССР), филпрен VP (США), бунатекс VP (ФРГ); бутадиен-стирол-винилпиридиновые — СКС-МВП (СССР); бутадиен-акрилонитрил-винилпиридиновые — СКН-МВП (СССР); филпрен VP-A (США). Цифры в названии марки указывают на содержание в В. к. второго и третьего сомономеров (напр., каучук марки СКС-25-МВП-5 содержит ~25% стирола и 5% метилвинилпиридина).

Резиновые смеси. Повышенная скорость вулканизации ограничивает возможности применения В. к. в композициях с др. каучуками. При использовании В. к., содержащих менее 5% винилпиридина, получают вулканизаты на основе композиций двух полимеров с удовлетворительными физико-механич. свойствами. Для усиления В. к. применяют гл. обр. сажи. Активные сажи, к-рые обеспечивают получение вулканизатов с прочностью при растяжении до 35 *Мн/м²* (350 *кгс/см²*), применяют в умеренных количествах из-за резкого повышения жесткости смесей и модуля вулканизатов. Саженаполненные резиновые смеси на основе В. к. имеют низкую клейкость.

Наряду с обычными системами, содержащими серу, органич. ускорители и ZnO, для вулканизации В. к. используют галогенсодержащие и др. соединения (см. выше). Резиновые смеси, в особенности на основе В. к., содержащих более 10% винилпиридина, характеризуются повышенной склонностью к *подвулканизации*. Этот недостаток устраняют след. путями: 1) уменьшением количества ZnO и увеличением количества фталевого ангидрида; 2) применением в качестве вулканизующих агентов органич. дисульфидов (напр., 4,4'-дитиодиморфолин — сульфазан R) в сочетании с небольшим количеством серы и ускорителями вулканизации

замедленного действия; 3) применением небольших количеств серы (0,3—0,5 мас. ч.) и повышенных количеств ускорителей вулканизации (2—3 мас. ч.), 4) использованием в качестве замедлителя подвулканизации N-нитрозодифениламина.

Переработка каучуков. В. к. и смеси на их основе перерабатывают на обычном оборудовании резиновых заводов — *вальцах*, *смесителях*, *каландрах* и др. Технологич. процессы переработки и вулканизации В. к. не имеют специфич. особенностей.

Свойства вулканизатов. В сравнении с вулканизатами бутадиен-стирольных каучуков серные вулканизаты В. к. с меньшим содержанием винильного мономера обладают повышенными модулем и прочностью при растяжении, сопротивлением раздиру, эластичностью, износо- и морозостойкостью, лучшими гистерезисными свойствами. Замена в бутадиен-стирольном сополимере даже 2—5% стирола на метилвинилпиридин приводит к заметному улучшению прочностных свойств, сопротивления разрастанию трещин при многократном изгибе и износостойкости вулканизатов. Данные, характеризующие физико-механич. и нек-рые специальные свойства вулканизатов В. к., приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Физико-механические свойства вулканизатов винилпиридиновых каучуков

Показатели	СКС-25-МВП-5	СКМВП-15
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	33,1 (338)	23,7 (242)
Относительное удлинение, %	650	616
Остаточное удлинение, %	21	22
Модуль при растяжении 300%, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	9,4 (96)	9,6 (98)
Сопротивление раздиру, *кн/м*, или *кгс/см*	83	95
Твердость по ТМ-2	64	67
Эластичность по отскоку, %		
при 20 °С	42	46
при 100 °С	53	56
Теплообразование по Гудричу [20 *мин*, нагрузка 0,8 *Мн/м²* (8 *кгс см²*)], °С	75	77
Истираемость, *см³/(квт ч)*	213	208
Сопротивление разрастанию пореза, тыс циклов	37	26

Примечание. Состав смесей (мас. ч.): каучук — 100, рубракс — 5, стеарин технич — 2, ZnO — 3, сера — 1,5, сульфенамид БТ — 0,5—0,7, сажа ДГ-100—50. Вулканизация 50 *мин* при 143 °С.

Таблица 2. Стойкость вулканизатов винилпиридиновых каучуков в различных средах

Условия испытаний	Степень набухания, %	Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
Каучук СКМВП-15				
До набухания	—	24,1 (246)	327	12
После набухания 24 *ч* при 200° С				
автол-18	59	6,2 (63)	70	0
дибутилсебацинат	76	2,6 (27)	60	0
жидкость АМГ-10	70	3,0 (31)	80	0
Каучук СКН-15-МВП-15				
До набухания	—	29,0 (296)	315	14
После набухания 24 *ч* при 200° С				
автол-18	15	34,7 (351)	250	4
дибутилсебацинат	65	3,9 (40)	70	0
жидкость АМГ-10	16	17,8 (182)	100	4

Примечание. Состав смесей (мас. ч.): каучук — 100, стеарин технич — 1,5; ZnO — 5; каптакс — 1,5, сера — 2, хлоранил — 5, сажа ДГ-100 — 50. Вулканизация 20 *мин* при 138 °С.

Применение каучуков. Резины из сополимеров бутадиена с 2-метил-5-винилпиридином и тройного сополимера типа СКС-25-МВП-5 применяют для изготовления протектора шин, к-рый по износостойкости превосходит протектор из резин на основе бутадиен-стирольных каучуков. Стойкость резин из В. к. к набуханию в растворителях и смазках (сложные эфиры и др.) при повышенных темп-рах обусловливает их применение для изготовления уплотнительных деталей (прокладки, кольца), шлангов и др. В. к. (в том числе жидкие) применяют в сочетании с феноло-формальдегидными и эпоксидными смолами для изготовления различных адгезивных композиций. В патентах США описано применение В. к. в качестве связующего при изготовлении твердого ракетного топлива.

Латексы различных сополимеров, содержащих звенья винилпиридинов (напр., 2-винилпиридин), применяют для пропитки шинного корда с целью повышения прочности его связи с резиной. По эффективности при пропитке латексы В. к. превосходят все известные промышленные латексы. На основе латексов В. к. изготовляют водоэмульсионные краски (см. *Эмульсионные краски*). Латексы сополимеров бутадиена, метилвинилпиридина и метакриловой к-ты, к-рые содержат одновременно основные (пиридиновые) и кислые (карбоксильные) группы, применяют для пропитки кожи.

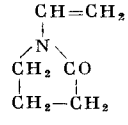
Возможность сравнительно легкой модификации свойств В. к. вследствие высокой реакционной способности пиридиновых групп должна привести к расширению областей применения этих каучуков.

Лит. Haws J. R., Rubb Chem Technol., **30**, № 5, 1387 (1957), Хим. и технол. полимеров, № 2, 54 (1959), Svetlik J. E., Railsback H. E., Cooper W. T., Ind. Eng. Chem., **48**, № 6, 1084 (1956), Синтетический каучук, пер. с англ., под ред. Г. С. Уитби, Л., 1957, Эпштейн В. Г. [и др.], Каучук и рез., № 9, 23 (1959), Рейх В. Н. [и др.], там же, № 3, 2 (1961), Берлин А. А. [и др.], Хим пром-сть, № 2, 96 (1962), Копылов Е. П. [и др.], Колл. ж., **30**, № 2, 244 (1968).

Е. П. Копылов.

ВИНИЛПИРРОЛИДОНА ПОЛИМЕРЫ (polyvinylpyrrolidone, Polyvinylpyrrolidon, polyvinylpyrrolidone).

N-Винилпирролидон (N-винил-α-пирролидон, 1-винил-2-кетопирролидон, N-винилбутиролактам) (В.).



Свойства. В. — бесцветная прозрачная жидкость; т. кип. 65—66 °С/1,5 *мм рт. ст.* (при стабилизации едким кали можно перегонять при атмосферном давлении; т. кип. 214—215°С); d_4^{20} 1,0458; n_D^{20} 1,5117; растворим в воде и большинстве органических растворителей.

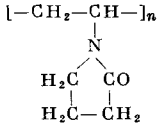
Двойная связь в В. весьма активна; в присутствии динитрила азодиизомасляной к-ты В. присоединяет сероводород и меркаптаны, а в присутствии следов соляной к-ты — спирты с образованием алкоксиэтилиденпирролидонов. Под действием разб. сильных минеральных к-т В. распадается с образованием пирролидона и ацетальдегида, а под действием конц. к-т димеризуется. При взаимодействии В. с P_2S_5 кислород карбонильной группы замещается на серу с образованием сернистого аналога В. — N-винилтиопирролидона. Заметная термич. и фотополимеризация В. наблюдается соответственно при темп-ре выше 140 °С и при длительном воздействии света. Это необходимо учитывать при хранении В.; ингибиторы полимеризации — щелочи.

В. сополимеризуется с акрилонитрилом, стиролом, винилацетатом, винилфталимидом, винилхлоридом и др. Введение звеньев В. в цепь макромолекулы способствует повышению гидрофильности и окрашиваемости полимера.

Получение. В пром-сти В. получают из ацетилена и формальдегида. В присутствии ацетиленида меди (катализатор) при 95°С и давлении 0,5 *Мн/м²* (5 *кгс/см²*) образуется бутин-2-диол-1,4 (выход ~90%), к-рый гидрируют в бутандиол-1,4 при 100—120 °С и давлении

30—32 *Мн/м²* (300—320 *кгс/см²*), катализатор — никель, промотированный медью; выход 90—93%. При пропускании бутандиола-1,4 над катализатором (медь на пемзе) при 250 °С и атмосферном давлении образуется γ-бутиролактон (выход 90—93%). При взаимодействии последнего с аммиаком при ~220 °С и давлении 3—4 *Мн/м²* (30—40 *кгс/см²*) получают α-пирролидон (выход 88—90%), из к-рого винилированием ацетиленом [150 °С, начальное давление 2 *Мн/м²* (20 *кгс/см²*)] получают В.

Поливинилпирролидон (П). Свойства. П. — аморфный полимер белого цвета линейного строения; молекулярная масса от нескольких сотен до нескольких сотен тысяч в зависимости от условий получения; темп-ра размягч. 140—160°С; плотность при 20° С 1,19 *г/см³*; n_D^{20} 1,52 (для пленки). Зависимость между характеристич. вязкостью р-ра П. в воде при 25° С и его мол. массой выражается соотношением: $[\eta]=1{,}4\cdot10^{-4}\,M^{0{,}7}$. Для определения мол. массы П. часто используют ф-лу: $M=15K^{2,3}$, где K — константа Фикентчера (об этой константе см. *Винилхлорида полимеры*). П. легко растворим в воде и большинстве органических растворителей (низших алифатических дикарбоновых к-тах, кетонах, спиртах, полиэтиленгликолях, нитропарафинах, ароматических углеводородах); нерастворим в эфире, алифатических и алициклических углеводородах. П. совмещается со многими синтетич. и природными смолами и пластификаторами. Этот полимер гигроскопичен: при 50%-ной относительной влажности содержит ~15% влаги. П., содержащий влагу, не растворяется в растворителях, не смешивающихся с водой. При комнатной темп-ре сухой П. может сохраняться без разложения. В результате длительного нагревания при 140—150 °С П. окрашивается в коричневый цвет и теряет растворимость, а при 230—270 °С деполимеризуется.



Водные р-ры П. обладают слабокислой реакцией (pH 5); при долгом хранении они окрашиваются в светло-желтый цвет и покрываются плесенью. Их стабилизируют добавлением хинозола (0,05%), сернистой к-ты или ее щелочных солей (0,2—1%), производных гидразина (0,1—0,5%), напр. гидроксиэтилгидразина, ацетилгидразина, или облучением УФ-светом.

Свойства водных и спиртовых р-ров П. не изменяются при продолжительном нагревании до 70—100 °С, тогда как при нагревании в кислой или щелочной среде П гидролизуется с образованием поли-N-винил-γ-аминомасляной к-ты.

П. проявляет высокую склонность к комплексообразованию, связывая многие соединения, в том числе красители, лекарственные вещества, витамины и токсины. Р-ры П. обладают большой абсорбционной способностью.

Получение. П. можно получать полимеризацией В. в присутствии ионных катализаторов (эфират BF_3, хлориды металлов, галогенсодержащие кремнийорганич. соединения), радикальных инициаторов (персульфаты, перекись водорода, динитрил азодиизомасляной к-ты), а также под действием тепла, света и γ-лучей; перекись бензоила не инициирует полимеризацию. Под действием таких катализаторов, как пятиокись фосфора, соляная, серная или азотная к-та, образуются димеры В. или его олигомеры с молекулярной массой 300—500. Под действием γ-лучей образуются сшитые полимеры.

В пром-сти П. получают радикальной полимеризацией В. в массе или р-ре (обычно водном) под действием перекиси водорода; сокатализаторы — аммиак или амины, к-рые, кроме того, оказывают буферное действие. В присутствии аммиака полимеризацию можно проводить при более низкой темп-ре (50—60 °С вместо 100 °С). Щелочи не оказывают активирующего влияния на полимеризацию В.

Применение. Наибольшее применение П. получил в медицине как заменитель плазмы крови, для дезинтоксикации организма, пролонгации действия некрых лекарств (напр., новокаина, пенициллина) и как связующий материал для изготовления лекарственных препаратов в виде таблеток. Лекарственные препараты на основе П. выпускают в различных странах под названиями перистон (ФРГ), субтозан (Франция), компенсан (Австрия), макроза (США), плазмозан (Англия), гемовинил, гемодез (СССР). В текстильной пром-сти П. используют для снятия краски с плохо окрашенных тканей, а также как активатор для улучшения окрашиваемости синтетич. волокон; в косметике — как растворитель и загуститель при приготовлении различных составов, а также для уменьшения раздражающего действия и снижения токсичности нек-рых компонентов; в фотографии — для приготовления фотоэмульсий.

Впервые П. был синтезирован Реппе в Германии в 1940.

Лит. Сидельковская Ф. П., Химия N-винилпирролидона и его полимеров, М., 1969. *В. В Кирашев.*

ВИНИЛСИЛОКСАНОВЫЕ КАУЧУКИ — см. *Кремнийорганические каучуки.*

ВИНИЛСТЕАРАТА ПОЛИМЕРЫ [poly(vinyl stearate), Polyvinylstearat, stéarate de polyvinyle].

Винилстеарат (В.). $CH_2{=}CH{-}OC{-}C_{17}H_{35}$ воскообразное вещество белого цвета; т. пл. 30,5 °С; т. кип. 167 °С/2 *мм рт. ст.*; 187—188 °С/4,3 *мм рт. ст.*; d_4^{40} 0,8517; n_D^{40} 1,4423. В. образует 4 модификации с темп-рами перехода 24,4 (I→II); 25,9 (II→III) и 29,2°С (III→IV). В. нерастворим в воде, но растворяется в органич. растворителях; легко полимеризуется и сополимеризуется с винилхлоридом ($r_1=0{,}290\pm0{,}025$; $r_2=0{,}745\pm\pm0{,}025$); винилиденхлоридом ($r_1=0{,}075\pm0{,}025$; $r_2=3{,}80\pm0{,}05$); акрилонитрилом ($r_1=0{,}064\pm0{,}005$; $r_2=4{,}20\pm0{,}02$); стиролом ($r_1=0{,}01\pm0{,}01$; $r_2=68\pm30$) и др. (r_1, r_2 — константы сополимеризации соответственно В. и указанного сомономера).

В пром-сти В. получают винилированием стеариновой к-ты ацетиленом в присутствии стеарата цинка при 160—165 °С и давлении 1,5 *Мн/м²* (15 *кгс/см²*), а в лаборатории — перевинилированием винилацетата стеариновой к-той при 30—40 °С в присутствии ртутных или цинковых солей сильных к-т. В. необходимо тщательно очищать от ненасыщенных жирных к-т — активных агентов передачи цепи при полимеризации. Для очистки используют способность В. образовывать комплексы с мочевиной. Количественно В. определяют иодометрически (иодное число 81,7).

Поливинилстеарат (П.) — воскообразное хрупкое вещество белого цвета; мол. масса 2000—100 000; т. пл. 48—50 °С. П. исключительно легко кристаллизуется путем упаковки боковых цепей в гексагональной решетке с образованием кристаллитов небольшого размера [7—8 *нм* (70—90 Å)]. Степень кристалличности П. ~90%. Зависимость характеристич. вязкости [η] от мол. массы выражается ф-лой: $[\eta]=5{,}04\cdot10^{-4}\,M^{0{,}52}$ (тетрагидрофуран, 30 °С). П. растворяется в алифатич. и ароматич. растворителях; не растворяется в воде, ацетоне и низших спиртах.

$[{-}CH_2{-}CH{-}]_n$ (с боковой группой $C_{17}H_{35}OCO$)

П. получают полимеризацией В. в блоке, р-ре, эмульсии в присутствии инициаторов радикального типа (напр., перекиси бензоила при 75—80 °С). Термич. полимеризация (без инициаторов) при высоких темп-рах сопровождается частичным разложением В. на ацетилен и стеариновую к-ту. В. полимеризуется также в

твердом состоянии при инициировании рентгеновскими лучами и быстрыми электронами.

В. применяют как сомономер, выполняющий роль внутреннего пластификатора, для сополимеризации с винилхлоридом, винилацетатом, винилиденхлоридом и др. Сополимеры В. с винилацетатом используют для получения поливинилацетатных эмульсий, применяемых в производстве красок, клеев, полимербетона.

В. П. Шибаев.

ВИНИЛСУЛЬФОФТОРИДА ПОЛИМЕРЫ [poly (vinyl sulphonyl fluoride), Polyvinylsulfofluorid, sulfofluorure de polyvinyle].

Винилсульфофторид (этиленсульфофторид, фторангидрид винилсульфокислоты) $CH_2{=}CHSO_2F$ (В.) — бесцветная жидкость с резким запахом; сильный лакриматор, ядовит, т. кип. 118—120 °C/747 *мм рт. ст.*, 44—46°C/50 *мм рт. ст.*; d_4^{20} 1,3329; n_D^{20} 1,3850; MR_D 19,37; растворим во многих органич. растворителях, нерастворим в петролейном эфире. В. характеризуется высокой химич. стабильностью; полимеризуется с большим трудом; сополимеризуется с виниловыми (стирол, винилацетат, акрилонитрил, метилметакрилат) и диеновыми мономерами. Содержание В. в сополимере обычно меньше, чем в исходной смеси.

В. получают по реакции:

$$ClCH_2{-}CH_2SO_2X \xrightarrow{3KF} CH_2{=}CHSO_2F + KHF_2 + 2KX$$

где X — галоген. Обычно используют безводный KF (темп-ра реакции 120—130 °C) или его водные р-ры; в последнем случае реакцию проводят при нагревании реакционной смеси до кипения. Получаемый по этому методу В. обычно загрязнен β-галогенэтансульфогалогенидами.

Поливинилсульфофторид $[{-}CH_2{-}\underset{\underset{SO_2F}{|}}{CH}{-}]_n$ (П.) — твердый продукт белого цвета; степень полимеризации ок. 400. Мол. массу П. определяют, измеряя вязкость р-ров поливинилсульфокислого натрия — продукта мягкого омыления П. 0,5 н. р-ром NaCl. Зависимость между характеристич. вязкостью и мол. массой П. выражается ур-нием: $[\eta]=3{,}72\ 10^{-5}\cdot M^{0,65}$, где $[\eta]=1{,}73\ [\eta]'$; $[\eta]$ и $[\eta]'$ — характеристич. вязкости соответственно П. и поливинилсульфокислого натрия, полученного омылением П.

П. растворим в собственном мономере, а также в тетрагидрофуране, диметилформамиде, ацетоне, уксусной к-те и ее эфирах, нитрометане; нерастворим в простых эфирах, петролейном эфире, хлороформе и ароматич. углеводородах. П. не изменяется при хранении на воздухе; вода и разб. к-ты оказывают на него незначительное действие; щелочами П. омыляется довольно легко (эту реакцию применяют для анализа и идентификации П.).

П. невысокой мол. массы удалось получить лишь полимеризацией В. при 40—50 °C в присутствии азодинитрильных инициаторов, напр. динитрила азодиизомасляной к-ты, 1,1′-азо-*бис*-гексагидробензонитрила, 2,2′-азо-*бис*-2,3,3-триметилбутиронитрила, в молярной концентрации 0,25—5%. Выход П. 34—90%.

Так как П. выгодно сочетает высокую реакционноспособность и достаточную химич. стабильность, он интересен как объект для проведения полимераналогичных превращений (см. также *Винилсульфохлорида полимеры*). Особенно важна реакция аминирования, по к-рой можно получать полимерные сульфамиды, с трудом синтезируемые обычными методами полимеризации:

$$\sim CH_2{-}\underset{\underset{SO_2F}{|}}{CH}{\sim} \xrightarrow{2RR'NH} \sim CH_2{-}\underset{\underset{\underset{RNR'}{|}}{SO_2}}{CH}{\sim} + RR'NH\ HF$$

В зависимости от природы аминирующего агента (аммиак, диэтиламин, *п*-фенилендиамин, гексаметилендиамин, анилин), темп-ры (20—65 °C), продолжительности реакции и природы растворителя (ацетон, тетрагидрофуран, диметилформамид) степень замещения составляет 13—81%. Полимерные сульфамиды используют для приготовления лекарственных препаратов.

Лит. Kern W., Schulz R. C., Schlesmann H., Makromol. Chem., **39**, H. 1/2, 1 (1960). Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, под ред. В. В. Коршака, М., 1966, с. 178, 204.

Ю. А. Сангалов.

ВИНИЛСУЛЬФОХЛОРИДА ПОЛИМЕРЫ [poly(vinyl sulphonyl chloride), Polyvinylsulfochlorid, sulfochlorure de polyvinyle].

Винилсульфохлорид (этиленсульфохлорид, хлорангидрид винилсульфокислоты) $CH_2{=}CHSO_2Cl$ (В.).— маслообразная бесцветная жидкость с резким запахом; сильный лакриматор; т. кип. 158—160 °C/754 *мм рт. ст.*, 60—68 °C/20 *мм рт. ст.*; d_4^{20} 1,4098; n_D^{20} 1,4700; MR_D 25,05. В. хорошо растворим во многих органич. растворителях (ацетон, бензол и др.), нерастворим в петролейном эфире; на воздухе темнеет, окрашиваясь в коричневый цвет. В. полимеризуется с большим трудом; сополимеризуется с низшими α-олефинами.

Получают В. реакцией винилсульфокислого натрия (или аммония) с пятихлористым фосфором или окислением дивинилсульфида в присутствии воды и хлора в среде органич. растворителя. Выход 40—80%. При перегонке сырого мономера могут образоваться полимеры низкой мол. массы.

Поливинилсульфохлорид $[{-}CH_2{-}\underset{\underset{SO_2Cl}{|}}{CH}{-}]_n$ (П.)— бесцветный твердый продукт; средняя степень полимеризации 35; растворим в диоксане, ледяной уксусной к-те и ее эфирах, ацетоне, тетрагидрофуране, диметилформамиде, пиридине; трудно растворим в хлороформе и бензоле; нерастворим в простых эфирах, петролейном эфире и циклогексане. В. неустойчив к действию воды; на воздухе в течение нескольких месяцев темнеет и разлагается. Разложение П. с выделением SO_2 и HCl и появлением в полимере двойных связей может происходить уже в процессе полимеризации:

$$\sim CH_2{-}\underset{\underset{SO_2Cl}{|}}{CH}{\sim} \longrightarrow \sim CH{=}CH{\sim} + SO_2 + HCl$$

По образовавшимся двойным связям к П. может присоединяться HCl.

П. нельзя получить обычными методами радикальной или ионной полимеризации В. Только под действием УФ-лучей и наличии фотосенсибилизатора [7,5—15% динитрила азодиизомасляной к-ты (мол. концентрация)] В. медленно полимеризуется с образованием П. (выход 30% за несколько дней).

Ввиду низкой мол. массы и невысокой химич. стабильности П. не нашел широкого практич. применения. Однако наличие в его макромолекулах высокореакционноспособных групп $-SO_2Cl$ позволяет осуществлять на основе П. *полимераналогичные превращения*. Так, П. легко омыляется щелочами с образованием соответствующих солей поливинилсульфокислоты. Эту реакцию используют для количественного определения групп SO_2Cl и мол. массы П. При реакции с аммиаком и аминами (*н*-гексиламином, анилином, N-диметил-*п*-фенилендиамином, β-нафтиламином, α-аминопиридином) группы SO_2Cl замещаются на сульфамидные [степень замещения 14—95% (в мол. концентрации)]. Полимеры, содержащие сульфамидные группы, напр. П., полученные при реакции с анилином, обладают бактерицидным действием; их можно применять в качестве лекарственных препаратов. П.— исходные вещества для синтеза полимерных красителей.

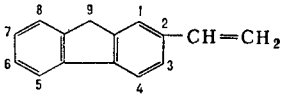
Лит. Kern W., Schulz R. C., Angew Chem., 69, № 5, 153 (1957), Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, под ред. В. В. Коршака, М., 1966, с. 178.

Ю. А. Сангалов.

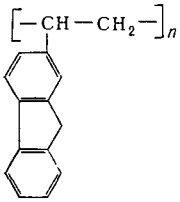
ВИНИЛТОЛУОЛА ПОЛИМЕРЫ — см. *Стирола производных полимеры.*

ВИНИЛФЛУОРЕНА ПОЛИМЕРЫ (polyvinylfluorene, Polyvinylfluoren, polyvinylfluorène).

Винилфлуорены (В.). 2-Винилфлуорен (2-В.) получают дегидратацией 2-флуоренилметилкарбинола в паровой фазе над Al_2O_3 при 290—310 °С (выход 28%, т. пл. 133—134 °С) или в жидкой фазе в присутствии $KHSO_4$ при 180—190 °С (т. пл. 126—128 °С). 9-Винилфлуорен(9-В.) синтезируют винилированием флуорена в присутствии KOH или NaOH при 175—200 °С и давлении 1,8—2,6 *Мн/м*² (18—26 *кгс/см*²), выход 70—92%, т. пл. 76—78 °С.



Поливинилфлуорены (П.) — твердые хрупкие аморфные прозрачные полимеры мол. массы 20 000—45 000. Полимер 2-В. растворим в бензоле, толуоле, трихлорэтилене, диоксане, тетрагидрофуране и др. растворителях. Его получают в блоке, р-ре или эмульсии при 100—150 °С в присутствии инициаторов (перекиси лаурила, гидроперекиси *трет*-бутила, Na_2O_2 и др.) или без них. Полимер 9-В., также растворимый в органич. растворителях, получают нагреванием мономера при 100—150 °С. 2-В. сополимеризуется со стиролом, акрилонитрилом, инденом, метакрилатами и др. мономерами. Полимеры и сополимеры 2-В. можно применять в качестве диэлектриков, используя, если необходимо, пластификаторы и наполнители. Полимер 2-В. в количестве до 35% можно добавлять к сополимеру винилхлорида с акрилонитрилом (60 : 40) для повышения термостабильности формуемых из указанного сополимера волокон. Поскольку атом водорода у C_9 в полимере 2-В. может замещаться на металл, получены натриевые и калиевые производные сополимера 2-В. со стиролом и дивинилбензолом (50 : 40 : 10), применяемые для извлечения кислых примесей из органич. жидкостей, и привитой сополимер (мол. массы 150 000—170 000) литиевого производного полимера 2-В. (мол. масса 25 000—35 000) с метилметакрилатом.



Полимер 2-В. впервые получен в 1948, полимер 9-В. — в 1958.

С. П. Круковский.

ВИНИЛФТОРИДА ПОЛИМЕРЫ [poly(vinyl fluoride), Polyvinylfluorid, fluorure de polyvinyle].

Винилфторид (фтористый винил, фторэтилен, фторэтен) $CH_2{=}CHF$ (В.) — бесцветный газ со специфич. запахом; $d_4^{-72,2}$ 0,853; d_4^{26} 0,675 *г/см*³, т. пл. —160,5 °С; т. кип. —72,2°С; критич. давление 5,247 *Мн/м*² (53,35 *кгс/см*²); критич. темп-ра 55,4°С; критич. плотность 0,318 *г/см*³. Зависимость упругости пара (P) в *кгс/см*² от темп-ры (в К): $\lg P = 1{,}84585 - \frac{676{,}808}{T} + 1{,}2717 \lg T$ (1 *кгс/см*² = 0,0980665 *Мн/м*²).

В. не изменяется при действии разб. серной к-ты, конц. H_2SO_4 вызывает его обугливание. В отсутствие инициаторов полимеризации и кислорода В. устойчив при нагревании до 200 °С. Этот мономер менее активен при полимеризации, чем этилен.

Получение В. основано на использовании следующих реакций: гидрофторирование ацетилена в присутствии катализаторов ($HgCl_2$ или смеси его с $BaCl_2$ на активированном угле), дегидрофторирование 1,1-дифторэтана, пиролиз 1-хлор-1-фторэтана. Основные примеси в мономере: ацетилен, этан. В. очищают низкотемпературной фракционной перегонкой.

Поливинилфторид $[-CH_2-CHF-]_n$ (П.) — твердый продукт белого цвета; плотность 1,39 *г/см*³; коэфф. преломления n_D зависит от степени и направления ориентации пленки и составляет ок. 1,45. Взаимосвязь между характеристич. вязкостью полимера и мол. массой можно проследить по данным таблицы.

Зависимость между характеристической вязкостью и молекулярной массой поливинилфторида

Характеристич вязкость, *дл/г*	Мол масса M_n по данным осмометрии	Мол масса M_n по данным с меченым инициатором
Растворитель — γ-бутиролактон		
0,79	45 500	
1,13	64 200	
Растворитель — диметилацетамид		
1,47	—	58 000
1,23	67,000	119 000 *
3,5	—	169 000
4,4	—	180 000

* По данным ультрацентрифугирования

Теплофизич. свойства П., полученного в водной среде: т. пл. 198 °С; т. хрупк. — 180 °С; темп-ра начала разложения 300 °С; вязкость расплава [при 210 °С и напряжении 95 *кн/м*² (9,5·10⁵ *дин/см*²)] 6 *кн·сек/м*² (6·10⁴ *пз*). Область рабочих темп-р П. лежит в пределах от —70 до 120 °С. Диэлектрич. проницаемость П. 7,5, уд. объемное электрич. сопротивление (при 130 °С) 100 *Мом·м* (10¹⁰ *ом·см*).

Из П. получают в основном пленочные материалы. Механич. свойства пленки теслар-20 толщиной 50,8 *мкм* приведены ниже:

Прочность при растяжении, *Мн/м*² (*кгс/см*²)	110 (1120)
Модуль упругости при растяжении, *Гн/м*² (*кгс/см*²)	1,78 (18 200)
Прочность на раздир, *кн/м* (*гс/мм*)	7,2 (720)
Прочность при изгибе (двойные изгибы), циклы	230 000
Относительное удлинение, %	135
Усадка при 130 °С, %	3

При темп-рах ниже ~110 °С П. в обычных органич. растворителях не растворяется, выше этой темп-ры он растворяется в N-замещенных амидах, динитрилах, кетонах, тетраметиленсульфоне и тетраметилмочевине. При 20 °С в диметилформамиде П. образует гель.

П. прозрачен в видимой и УФ-областях спектра, сильно поглощает в ИК-области (в интервале 7—13 *мкм*). Методом ИК-спектроскопии показано присутствие в П. заметного количества аномальных структур типа «голова — голова» и «хвост — хвост».

П. устойчив к окислению, гидролизу, деполимеризации, отличается высокой атмосферостойкостью. Пленка П. остается прозрачной и гибкой после атмосферных испытаний в течение 16 лет; она обладает высокой устойчивостью к истиранию, эрозии и растрескиванию. Прочностные свойства пленок из П. (при растяжении и ударе) не изменяются после воздействия на них в течение 7 дней (60 °С) 10%-ного р-ра HCl (или NaOH). Пленки П. устойчивы к действию кипящих CCl_4, бензола, ацетона, метилэтилкетона в течение 2 *ч*.

При радиационном облучении в области 4,8—131 *Мрад* в среде азота и воздуха в зависимости от дозы облучения и среды в П. происходят процессы как деструкции, так и сшивания.

В. полимеризуется под влиянием перекисных инициаторов в интервале темп-р 50—250 °С и давлении 15—200 *Мн/м*² (150—2000 *кгс/см*²). При 35—165 °С и дав-

лении 0,1—100 *Мн/м*² (1—1000 *кгс/см*²) в качестве инициаторов использовали азосоединения, перекись бензоила, персульфат калия, перекиси диэтила и *трет*-бутила. Реакцию проводили в водной среде (мономер: вода=5 : 4); полимер получался в виде дисперсии. Мол. масса П. определяется темп-рой реакции. Ацетилен в количестве ~2% сильно ингибирует процесс, а в меньшей концентрации (~0,1%) ускоряет реакцию и способствует образованию сшитого полимера. В присутствии органических растворителей (метанола и др.) полимеризация осложняется реакциями передачи цепи

Описана непрерывная полимеризация В. с целью получения устойчивых водных дисперсий П. Возможна полимеризация жидкого В. [—30 °С; 10 *Мн/м*² (100*кгс/см*²)] под действием координационных соединений — боралкилов с аммиаком, гидроксиламином и др. азотсодержащими органич. основаниями. Получаемый этим способом П. отличается повышенной темп-рой плавления (220 °С) и стойкостью к излучениям. Низкотемпературная полимеризация В. в водном или гептановом р-ре под давлением до 5 *Мн/м*² (50 *кгс/см*²) инициируется действием триизобутилбора. Для инициирования полимеризации В. используют также радиацию. В. сополимеризуется с этиленом, винилацетатом и др. Значения *Q* и *e* (константы Алфрея и Прайса) для В. составляют 0,010±0,005 и —0,8±0,2 соответственно.

П. высокой вязкости перерабатывают методом литья под давлением при темп-рах выше 200 °С в присутствии небольшого количества акцептора к-ты. Формование пленок П. возможно из 8%-ного р-ра в диметилформамиде при ~130 °С. Пластификаторы П.— дибутилфталат и трикрезилфосфат в количестве до 10—15% (по массе).

Промышленное производство П. организовано в США в конце 50-х гг.; его выпускают под торговым названием т е с л а р и т е д л а р в виде высокоориентированной (тедлар-20), умеренно ориентированной (тедлар-30) и неориентированной (тедлар-40) пленок, а также в виде водных дисперсий.

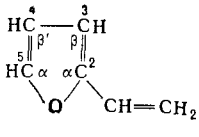
П. используют для покрытия различных строительных материалов — стали, фанеры, картона и т. п. В качестве конструкционного материала его применяют для изготовления вентилей, пробок и химстойкой тары. Пленки из П.— упаковочный материал для пищевых продуктов, масел, химикатов, пленки можно использовать также для изоляции электрокабеля.

Впервые полимеры В. были получены в 1934 Старквизером. *С. Г Любецкий.*

Лит Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 14 N. Y.— L — [a o], 1971, p. 522.

ВИНИЛФУРАНА ПОЛИМЕРЫ (polyvinylfuran, Polyvinylfuran, polyvinylfuranne).

2-Винилфуран (В.) — бесцветная подвижная очень летучая жидкость с запахом, напоминающим запах стирола; т. кип. 99—100 °С; т. пл. —94 °С, d_4^{20} 0,9436; n_D^{20} 1,5007; n_D^{25} 1,4950, теплота сгорания 3,218 *Мдж/моль* (768,5 *ккал/моль*). В. нерастворим в воде, растворим в спирте, эфире, бензоле, толуоле.



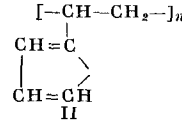
I

По двойным связям фуранового цикла и винильной группы к В. легко присоединяется бром с образованием тяжелого масла зеленого цвета. При гидрировании над платиновой чернью в р-ре уксусной к-ты к В. присоединяются 3 молекулы водорода, давая $C_4H_7OCH_2—CH_3$, при гидрировании в паровой фазе (150 °С) в присутствии Os, Ir и Ru или Pt и Rh, нанесенных на уголь, а также Pt — Al или Cu — Al образуется 2-этилфуран (при 275 °С в присутствии этих катализаторов происходит расщепление фуранового цикла по связи С — О). 2-Этилфуран образуется также при гидрировании В. над Ni, Co или Cu (напр., над Ni Ренея) под давлением 5—25 *Мн/м*² (50—250 *кгс/см*²) и 50—250 °С.

В. быстро полимеризуется на свету и воздухе; поэтому его хранят на холоду в закрытых сосудах в присутствии ингибиторов полимеризации, напр. гидрохинона, пирокатехина, пирогаллола, в количестве 1 : 100 000.

В. получают дегидратацией 2-(α-оксиэтил)фурана над окисью алюминия в токе азота при 350—390 °С (выход 20%), а также декарбоксилированием 2-фурилакриловой к-ты в присутствии хинолина и безводной сернокислой меди при 150 °С или в присутствии медной стружки и небольшого количества фенил-β-нафтиламина при 250—270 °С (выход 50—70%). В. после удаления из него вымораживанием непрореагировавшей 2-фурилакриловой к-ты подвергают ректификации над твердой КОН при комнатной темп-ре и давлении 0,9—1,3 *кн/м*² (7—10 *мм рт. ст.*).

Поливинилфуран (П.) — полимер общей ф-лы II. П. растворим в органич. растворителях; при длительном пребывании на воздухе темнеет и теряет растворимость вследствие сшивания под влиянием кислорода воздуха.



II

П. может быть получен полимеризацией В. в атмосфере азота в массе, р-ре или эмульсии в присутствии свободнорадикальных (перекись бензоила, $Na_2S_2O_8$) или ионных (напр., эфират трехфтористого бора) катализаторов, а также фотополимеризацией. Полимеризация В. в блоке при 80—150 °С как в присутствии перекиси бензоила, так и без нее протекает медленно; при этом образуются в основном полимеры низкой мол. массы. При темп-ре выше 150 °С образуются высоковязкие темные нерастворимые продукты (вследствие раскрытия двойных связей фуранового цикла). Эмульсионную полимеризацию осуществляют с применением эмульгатора (10%-ного водного р-ра олеата натрия) и $Na_2S_2O_8$ при 50—60 °С (выход П. до 90%).

При фотополимеризации В. в отсутствие кислорода воздуха под влиянием ультрафиолетового света получен прозрачный твердый полимер (мол. масса 25 000). Под влиянием γ-излучения В. полимеризуется с трудом.

В. сополимеризуется с эфирами метакриловой к-ты, напр. с α-(*о*-хлорфенил)этилметакрилатом, аллилметакрилатом, и с дивинилбензолом. Сополимеризацию проводят в блоке в присутствии 0,5% перекиси бензоила, начиная процесс при 60—65 °С (24 *ч*) и заканчивая при 120—130 °С

Полученные сополимеры применяют для изготовления прозрачных бесцветных оптич. элементов, напр. линз и призм.

В. сополимеризуется также с высыхающими или полувысыхающими маслами (льняным и соевым). Сополимеризацию В. с α-алкилакрилонитрилом (25—75%) проводят в р-ре или эмульсии при 20—80 °С. Полученные сополимеры м. б. совмещены с каучуками, алкидными смолами, полиамидами. При сополимеризации В. (25 мас. ч.) с бутадиеном (75 мас. ч.) при 50 °С получены каучукоподобные продукты, сходные по свойствам с *бутадиен-стирольными каучуками.*

П. можно применять как высокочастотный диэлектрик (тангенс угла диэлектрич. потерь при 1 *Мгц* ~ ~350·10⁻⁶), однако его использование ограничено невысокой теплостойкостью (60—80 °С).

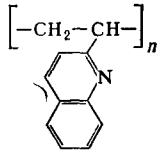
П впервые синтезирован в Англии на фирме «ICI» в 1930. *Г. Л. Безбородко.*

ВИНИЛХИНОЛИНА ПОЛИМЕРЫ (polyvinylquinoline, Polyvinylchinolin, polyvinylquinoléine).

Основной мономер — 2-в и н и л х и н о л и н (В.); т. кип. 120—125 °С/7 *мм рт. ст.*; 104 °С/3 *мм рт. ст.*;

d_4^{20} 1,0705; n_D^{20} 1,6485. В. получают дегидратацией 2-(2-оксиэтил)хинолина.

Поли-2-винилхинолин (П.) — низкомолекулярный аморфный полимер линейной структуры; прозрачный твердый продукт, т. размягч. 86 °С. П. растворим в бензоле, хлороформе, спиртах и др.; нерастворим в гексане, петролейном и этиловом эфирах.



В полимеризуется в массе в присутствии радикальных инициаторов. В. образует сополимеры со стиролом, бутадиеном, изопреном, хлоропреном и метилметакрилатом; процесс проводят в массе или эмульсии при 60 — 70 °С под действием радикальных инициаторов. Сополимеры В. со стиролом, изопреном и хлоропреном, полученные в массе,— хрупкие в-ва; их характеристич. вязкость 0,10—0,46 *дл/г*.

П. описан впервые Бахманом и Микучи в 1948.

2-Изопропенилхинолин (желтое масло; т. кип. 119—121°С/3 *мм рт. ст.*; d_{25}^{25} 1,0600; n_D^{26} 1,6281) и 6-хлор-2-изопропенилхинолин (кристаллы; т. пл. 50 °С) в условиях радикальной полимеризации не дают гомополимеров, но образуют сополимеры со стиролом, бутадиеном и метилметакрилатом. *М. М Котон.*

ВИНИЛХЛОРИДА ПОЛИМЕРЫ [poly(vinyl chloride), Polyvinylchlorid, chlorure de polyvinyle].

Содержание

Винилхлорид . . . 439
Физические свойства . . . 439
Химические свойства . . . 440
Получение . . . 441
Хранение . . . 442
Физиологическое действие . . . 442
Поливинилхлорид . . . 442
Физические свойства и структура . . . 442
Химические свойства . . . 445
Деструкция . . . 446
Физиологическое действие . . . 447
Стабилизация . . . 447
Получение . . . 448
Применение . . . 454

Винилхлорид (хлористый винил, хлористый этилен) $CH_2{=}CHCl$ (В.) — бесцветный газ с приятным эфирным запахом.

Физические свойства. Ниже приведены нек-рые свойства В.:

Плотность, *г/см³*	
при —15 °С	0,9730
при 13,49 °С	0,9223
Темп-ра, °С	
плавления	—153,79
кипения	—13,8
вспышки	—43,0
воспламенения	545—550
Показатель преломления n_D^{15}	1,38 (жидк.)
» » n_D^{25}	0,9014
Дипольный момент, *к м* (*D*)	
в среде диоксана	3,08 10^{-30} (1,48)
в парах	3,00 10^{-30} (1,442)
Критич давление, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	5,57 (56,8)
Критич темп-ра, °С	156,5
Вязкость, *мн сек/м²*, или *спз*	
при 25 °С	0,193
при —10 °С	0,248
при —20 °С	0,274
при —40 °С	0,340
Давление пара, *кн/м²* (*мм рт ст.*)	
при 25 °С	354,6 (2660)
при —13,37 °С	101,3 (760)
при —55,8 °С	13,3 (100)
при —109,4 °С	0,13 (1)
Молярная теплоемкость C_p, *дж/(моль К)* [*кал/(моль °С)*]	
газообразного	53,72 [12,83]
жидкого	99,43±0,84 [23,75±0,2)
Соотношение C_p/C_v	1,183
Уд. теплоемкость при 25 °С, *кдж/(кг К)* [*кал/(г °С)*]	
жидкого	1,6 [0,38]
в парах C_p	0,867 [0,207]
в парах C_v	0,729 [0,174]
Поверхностное натяжение, *мн/м*, или *дин/см*	
при —10 °С	20,88
при —20 °С	22,27
Теплота образования, *кдж/кг*	—506,02
» » *кал/г*	—120
Теплота полимеризации, *кдж/кг*	1530±20
» » *кал/г*	366±5
Скрытая теплота испарения, *кдж/кг* (*кал/г*)	
при 25 °С	329 (78,5)
при —20 °С	359 (85,7)
Теплота плавления, *кдж/кг*	78,5
» » *кал/г*	18,9

В. растворяется в обычных органич. растворителях, а также в керосине, вазелиновом и соляровом маслах, дихлорэтане, этиловом спирте и др.; плохо растворяется в воде, однако в присутствии эмульгаторов растворимость В. увеличивается. Так, при 50 °С и 0,75 *Мн/м²* (7,5 *кгс/см²*) в 1 *л* воды растворяется 10 *г* В., а в 2%-ном р-ре желатины — 11 *г*. Растворимость воды в В. 0,11% (по массе). В. легко воспламеняется; с воздухом в интервале объемных концентраций 3,65—26,63% образует взрывоопасные смеси.

Химические свойства. Атом хлора в В. малоподвижен, т. к. симметрия электронного облака в молекуле нарушена вследствие суммарного влияния отрицательного индукционного эффекта атома хлора и p — π-сопряжения (сопряжение неподеленных электронов атома хлора с π-электронами двойной связи), сопровождающегося образованием мезомерной структуры:

$$CH_2{=}CH{-}\ddot{\underset{..}{C}}l: \leftrightarrow \overset{-}{C}H_2{-}CH{=}\overset{+}{\underset{..}{C}}l:$$

Поэтому в реакциях замещения атома хлора В. значительно менее реакционноспособен, чем его насыщенный аналог — хлористый этил. В. не реагирует с Mg с образованием соединений Гриньяра. Однако в нек-рых реакциях хлор может быть все-таки замещен, напр. при взаимодействии В. с солями органич. к-т или при конденсации с ароматич. или ароматически-алифатич. соединениями Гриньяра в присутствии галогенидов металлов типа $CoCl_2$ или $CrCl_3$.

По двойной связи к В. присоединяются галогены, причем в безводной среде образуются 1,1,2-тригалогенпроизводные, а в водной — галогенированный альдегид. В присутствии $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ галогеноводороды присоединяются к В. по правилу Марковникова, а нек-рые насыщенные углеводороды или их галогенпроизводные, а также алифатич. дигалогенпроизводные (темп-ра от —10 до —50 °С, катализатор $AlCl_3$) — с образованием 1,1-дигалогенуглеводородов.

Водород присоединяется к В. по радикальному механизму при 50—200 °С и давлении 2—20 *Мн/м²* (20—200 *кгс/см²*) в присутствии Pt, Pd или Ni с образованием хлористого этила. Под действием смеси HCl и O_2 в присутствии CuO при 400—600 °С происходит хлорирование В. с образованием смеси хлорированных этиленов. Аналогично протекает реакция В. с CCl_4 при 800 °С. В присутствии перекиси бензоила или под действием УФ-лучей к В. присоединяются H_2S, HBr, меркаптаны и тиокислоты (реакция протекает против правила Марковникова), а также пергалогенметаны. При 150 °С и соответствующем давлении В. взаимодействует с тетрафторэтиленом с образованием 1,1,2,2-тетрафтор-3-хлорциклобутана. При взаимодействии В. со спиртами в присутствии оснований или с алкоголятами в щелочном р-ре при повышенной темп-ре и под давлением образуются виниловые эфиры. Аналогично винилируются фенолы, тиофенолы, карбоновые к-ты и нек-рые азотистые основания (напр., карбазол). Под действием сильных оснований (напр., Na в среде NH_3), а иногда просто при высокой темп-ре (не ниже 150 °С) из В. выделяется HCl и образуется ацетилен. В. бурно взаимодействует с $AlCl_3$ (суспензия в бензоле), а при повышенных темп-рах (40—60 °С) — и с нек-рыми

алюминийорганич. соединениями; в первом случае образуются HCl, C_2H_2 и маслянистый остаток. В газовой фазе при 50—150 °С в присутствии небольших количеств хлора В. окисляется до хлорацетальдегида.

В. стоек при нагревании до 50—60 °С; в отсутствие инициаторов и O_2 самопроизвольно не полимеризуется. На воздухе В. взаимодействует с кислородом с образованием перекисных соединений, содержащих, по-видимому, группы $-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O-O-$, $-C-O-O-H$ и $-C-O-O-C-$. Ацетальдегид, ацетилен, хлорное железо, а также растворимые в мономере инициаторы полимеризации промотируют окисление В.

Получение. В лаборатории В. получают чаще всего дегидрохлорированием дихлорэтана в щелочной среде (суспензия NaOH в метиловом спирте) при 70 °С или гидрохлорированием ацетилена при 65—70 °С в р-ре Cu_2Cl_2, NH_4Cl и 15%-ной HCl.

В пром-сти В. получают из ацетилена, этилена или дихлорэтана.

В. из ацетилена получают гидрохлорированием последнего в газовой фазе (контактный метод). Тщательно очищенные ацетилен и HCl (избыток 2—10% по объему) смешивают, разбавляют азотом и направляют в продутый сухим азотом контактный аппарат трубчатого типа, заполненный катализатором (хлорная ртуть или смесь ее с хлористым барием). Темп-ра процесса 120—220 °С в зависимости от активности катализатора. По межтрубному пространству циркулирует вода или масло для нагревания, а чаще — для охлаждения трубок, т. к. реакция экзотермична [145 *кдж/моль* (44 *ккал/моль*)]. Степень превращения и выход В. зависят от темп-ры процесса, продолжительности контактирования, активности катализатора и чистоты исходных соединений.

Из этилена В. можно получить в одну или две стадии. В первом случае этилен хлорируют (соотношение этилен : хлор можно варьировать от 1 : 1,19 до 1 : 3) до В. при 200—700 °С и времени контакта 0,5—2 *сек* в трубчатых аппаратах, у к-рых соотношение длина: диаметр велико. При использовании катализатора ($FeCl_3$) темп-ру реакции можно снизить до 45—60 °С. Вследствие высокой экзотермичности и большой скорости процесса используют избыток этилена (до 10 *моль* на 1 *моль* хлора) и разбавители, напр. хлористый этил, дихлорэтан, избыток В. При двухстадийном способе этилен вначале хлорируют или оксихлорируют до дихлорэтана, к-рый затем дегидрохлорируют в паровой или жидкой фазе. В первом случае пары дихлорэтана, разбавленные парами воды или инертным газом, подвергают дегидрохлорированию либо при 800—1000 °С (выход В. 52%), либо в присутствии катализатора, напр. окиси алюминия, каолина, пемзы, активированного угля с присадкой фосфорной к-ты (разбавление парами воды недопустимо), при 300—800 °С. Процесс в жидкой фазе осуществляют при темп-ре до 100 °С и, если необходимо, под давлением 0,15—0,2 *Мн/м*^{2} (1,5—2 *кгс/см*^{2}) в присутствии неорганич. оснований (р-р NaOH в метиловом спирте, феноляты щелочных металлов).

При комбинировании различных промышленных способов получения В. хлористый водород, образующийся при дегидрохлорировании дихлорэтана или хлорировании этилена с образованием В., используют для гидрохлорирования ацетилена или оксихлорирования этилена.

Относительно новый экономичный способ, подобный совмещенным процессам, состоит в получении В. из легких бензинов, Cl_2 и O_2. Поток углеводородного сырья после пиролиза содержит этилен и ацетилен в равном мольном соотношении. Смесь газов сначала гидрохлорируется, а затем хлорируется до дихлорэтана, из к-рого в основном пиролизом получают В.

Известно получение В. из этана путем его хлорирования (450—500 °С, соотношение этан : хлор от 1 : 1,19 до 1 : 3, время контакта 0,5 *сек*) или оксихлорирования (485—520 °С при разбавлении хлорированными углеводородами).

В., получаемый любым методом, отделяют парциальной конденсацией от сопутствующих высококипящих примесей, сушат, сжижают и подвергают тщательной перегонке, чаще всего под давлением. Допустимое содержание примесей в В. (%): ацетальдегида 0,0005; ацетилена 0,00005; 1,1-дихлорэтана и др. хлорорганич. соединений 0,01; дивинила и др. сопряженных диенов 0,0002; Fe 0,00005; серы и серусодержащих соединений 0,0003; воды 0,02; нелетучих 0,001; хлористого водорода 0,00001. Содержание примесей, кроме HCl и Fe, определяют на высокочувствительном хроматографе с ионизационно-пламенным детектором после предварительного их концентрирования. Для количественного определения HCl навеску жидкого В. испаряют в дистиллированной воде, к-рую затем титруют с фенолфталеином 0,1 н. р-ром NaOH. Железо определяют колориметрич. методом в остатке после упаривания 100 *мл* жидкого В. Если в В. присутствует поливинилхлорид, то при взаимодействии мономера с пиридином в р-ре метилового спирта в присутствии NaOH и нагревании р-р окрашивается в коричневый цвет, а затем выпадает коричневый осадок. В нек-рых случаях В. анализируют методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Хранение. Чистый мономер можно длительное время хранить в стальных цистернах при темп-рах от —50 до —30 °С под азотом в отсутствие ингибиторов, при повышении темп-ры хранения В. применяют ингибиторы, напр. гидрохинон, метилизопропилфенол, *трет*-бутилпирокатехин, к-рый активен даже в концентрации 1 : 20 000 и легко удаляется перегонкой мономера или его многократной промывкой разб. щелочью. После промывания мономер тщательно сушат.

Физиологич. действие. В. относят к группе анестезирующих и ингаляционных наркотиков. В низких концентрациях он вызывает головокружение и потерю ориентации, а с увеличением концентрации — потерю сознания, сопровождающуюся судорогами двигательной мускулатуры, и, наконец, глубокий наркотич. сон. Максимально допустимая концентрация В. в воздухе 0,5%. Запах В. не слишком резок и проявляется лишь при высоком содержании В. в воздухе. Поэтому индикацию В. по запаху нельзя считать надежной.

Поливинилхлорид $[-CH_2-CHCl-]_n$ (П.) — полимер преимущественно линейного строения.

Физич. свойства и структура. П.— твердый продукт белого цвета; степень полимеризации 100—2500. Элементарные звенья в цепях полимера расположены в основном в положении 1,2. Степень упорядоченности макромолекул П. зависит от темп-ры полимеризации, а также от мол. массы. Максимально возможная упорядоченность реализуется при темп-рах полимеризации выше 55 °С или в случае отжига при темп-рах выше 70—80 °С. «Степень кристалличности» промышленного П. может достигать 10%, а полимера, полученного при низких темп-рах (ниже —10 °С) или радикальной полимеризацией в альдегидах (20—50 °С),— соответственно 10—23 и 33—35%. При определении степени кристалличности П. следует учитывать большой массовый коэфф. поглощения (μ), обусловленный наличием в макромолекулах тяжелых атомов Cl. При длине волны λ=0,54Å μ=3,5; при 0,71 Å — 6,9; при 1,54 Å — 60,8 и при 2,5Å—2,65. Конформация цепи П.— плоский зигзаг. Кристаллический П. имеет синдиотактич. конфигурацию с орторомбич. элементарной ячейкой, содержащей два мономерных звена.

Ниже приведены нек-рые физико-механич. и электрич. свойства для прессованных образцов П.:

Плотность при 20 °С, *г/см³*	1,35—1,43
Показатель преломления n_D^{20}	1,544
Темп-ра текучести, °С	180—220 и выше
Темп-ра стеклования, °С	78—105
Теплопроводность, *вт/(м К)*	0,15—0,175
[*ккал/(м ч °С)*]	0,13—0,15
Уд теплоемкость, *кдж/(кг К)*	1,00—2,14
» *кал/(г °С)*	0,24—0,51
Темп-рный коэфф. линейного расширения, °С⁻¹	60 10^{-6}—80 10^{-6}
Темп-рный коэфф объемного расширения (25—50 °С), °С⁻¹	300 10^{-6}—400·10^{-6}
Теплостойкость по Мартенсу, °С	50—80
Водопоглощение	
за 24 *ч*, % (*г/м²*)	0,4—0,6 (0,11—0,3)
за 1000 *ч*, *г/м²*	400 (макс.)
Прочность, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
при растяжении	40—60 (400—600)
при сжатии	78—160 (780—1600)
при изгибе	80—120 (800—1200)
Модуль упругости (при кратковременном действии напряжения), *Гн/м²* (*кгс/см²*)	3—4 (30000—40000)
Ударная вязкость (с надрезом), *кдж/м²*, или *кгс см/см²*	2—10
Твердость по Бринеллю, *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	130—160 (13—16)
Предел текучести, *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	10—30 (1—3)
Относительное удлинение, %	5—100
Дипольный момент звена, *к м* (*D*)	3,45 10^{-30} (1,66·10^{-18})
Диэлектрич проницаемость	
при 50 *гц* и 20 °С	3,24
при 10 *гц* и 20 °С	3,1—3,5
при 50 *гц* и 140 °С	12
Уд объемное электрич сопротивление	
при 20 °С, *Том м* (*ом см*)	10—1000 (10^{15}—10^{17})
при 140 °С, *Мом м* (*ом см*)	500 (5 10^{10})
Уд поверхностное электрич. сопротивление, *Том* (*ом*)	10—100 (10^{13}—10^{14})
Тангенс угла диэлектрич. потерь	
при 50 *гц*	0,02
при 1 *Мгц*	0,018—0,019
при 50 *гц* и 140 °С	0,1
Электрич прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	
при 20 °С	35—45
при 140 °С	менее 5

Темп-ра текучести П. тем выше, чем ниже темп-ра полимеризации. Она совпадает или даже выше темп-ры заметной деструкции П.

Свойства П. можно модифицировать смешением его с др. полимерами или сополимерами. Так, ударная прочность повышается при смешении П. с хлорированным полиэтиленом, хлорированным или сульфохлорированным бутилкаучуком, метилвинилпиридиновым или бутадиен-нитрильным каучуком, а также с сополимерами стирол — акрилонитрил или бутадиен—стирол—акрилонитрил.

П., полученный полимеризацией В. в массе, суспензии или эмульсии, — капиллярно-пористый порошкообразный материал, свойства которого, такие, как мол. масса, молекулярно-массовое распределение, строение цепи и др., в значительной мере определяют поведение полимера при переработке и свойства изделий из него. По морфологическому признаку зерна суспензионного порошкообразного П. подразделяют на: 1) однородные (монолитные с преобладанием прозрачных зерен или непрозрачных зерен) и 2) неоднородные, пористые (преобладания зерен какого-либо одного типа нет). Морфология зерен эмульсионного П. существенно отличается от морфологии зерен суспензионного П. Зерна эмульсионного П. делят на два типа: ценосферические (полые частицы) и пленосферические (компактные частицы). Целесообразность получения зерен П. того или иного типа определяется конкретным назначением данного сорта П. Свойства П. как порошкообразного материала приведены в табл. 1.

П. монолитного типа с низкими и средними значениями константы Фикентчера (см. ниже) ($K_ф$ до 65) применяют преимущественно для получения непластифицированных материалов экструзией или литьем под давлением. П. пористого типа с высокими $K_ф$ (65 и выше) применяют, как правило, для получения пластифицированных материалов.

П. характеризуется значительной полидисперсностью по мол. массе, возрастающей с увеличением степени превращения. Среднечисловую мол. массу (близкую по значению к среднемассовой) можно вычислить по эмпирич. зависимостям характеристич. вязкости [η] от мол. массы $\bar{M}$: $[\eta]=2{,}4\cdot10^{-5}\,\bar{M}^{0{,}77}$ (циклогексанон, 25 °С) или $[\eta]=0{,}03\cdot\bar{M}^{0{,}67}$ (дихлорэтан, 30 °С).

На практике мол. массу П. часто характеризуют константой Фикентчера: $K_ф=1000\,k$. Значение k находят по ур-нию:

$$\frac{\lg \eta_{отн}}{c}=\frac{75k^2}{1+1{,}5k\,c}+k$$

где $\eta_{отн}$ — относительная вязкость при 25 °С; c — концентрация П., обычно 0,5 или 1 *г* на 100 *мл* растворителя (чаще всего циклогексанона или дихлорэтана). Величина $K_ф$ практически постоянна для р-ров П. различных концентраций, незначительно зависит от темп-ры измерения, однако сильно изменяется с природой растворителя.

В последнее время мол. массу П. стали характеризовать не константой Фикентчера, а значением приведенной вязкости 0,5%-ного р-ра П. в циклогексаноне при 20 °С. Связь между $K_ф$ и показателем вязкости показана на рис. 1.

Удобного и надежного метода колич. оценки степени разветвленности П. пока еще нет.

Растворимость П. уменьшается с увеличением степени полимеризации и зависит от метода получения. Так, П., полученный эмульсионной полимеризацией, растворяется хуже П., полученного в суспензии, массе

Таблица 1. Физические свойства порошкообразного суспензионного поливинилхлорида

Свойства	Пористые зерна			Монолитные зерна			Неоднородные зерна		
Константа Фикентчера, $K_ф$	71	77	74	75	60	63	65	70	77
Плотность*, *г/см³*	1,419	1,402	1,401	1,396	1,392	1,400	1,307	1,345	1,246
Содержание монолитных зерен, %	0	16	12	71	77	85	45	58	26
Насыпная масса, *г/см³*									
до утряски	0,48	0,55	0,55	0,75	0,57	0,62	0,57	0,46	0,49
после утряски	0,62	0,68	0,67	0,88	0,73	0,81	0,77	0,74	0,67
Суммарная пористость порошка, %	56	52	52	37	48	42	43	50	46
Количество пластификатора, поглощаемого на холоду, *мл/г*	0,92	0,90	0,84	0,56	0,76	0,51	0,52	0,53	0,66
Уд. поверхность, *см²/г*	1000	650	850	560	750	1500	1150	4150	1330
Средний диаметр зерен, *мкм*	125	170	70	110	75	27	55	29	46
Сыпучесть, *г/сек*	33	33	29	24	30	37	43	50	44
Коэфф. внутреннего трения	0,51	0,50	0,60	0,58	0,58	0,49	0,58	0,58	0,44

* Определена пикнометрически (в метаноле)

или р-ре. П. со степенью полимеризации 300—500 легко растворяется в кетонах, сложных эфирах, хлорированных углеводородах и др. Растворимость П. более высокой мол. массы (степень полимеризации 2 000—2 500) ограничена; удается получить лишь 1—10%-ные р-ры П. в кетонах, тетраалкилсиланах, этилхлориде, дихлорэтане, хлорбензоле, нитробензоле, диоксане, тетрагидрофуране, диметилформамиде и др. Для фракционирования П. используют след. системы растворитель — осадитель: циклогексанон — ацетон, циклогексанон — *н*-бутиловый спирт, нитробензол — метанол, тетрагидрофуран — вода. Теплоты набухания и

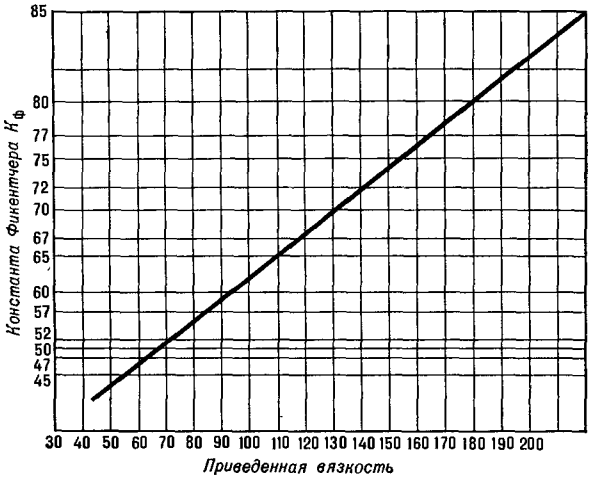


Рис. 1. Связь между константой Фикентчера ($K_ф$) и приведенной вязкостью 0,5%-ного р-ра П. в циклогексаноне при 20° С.

растворения зависят от структуры П. и природы растворителя. Теплота растворения П. в нитробензоле (с поглощением тепла) 29—34 *кдж/кг* (7—8 *кал/г*), в дихлорэтане 34—59 *кдж/кг* (8—14 *кал/г*). П. атмосферостоек.

Химические свойства. В результате длительного нагревания при 65 °С П. со смесью уксусной к-ты и уксуснокислого серебра бóльшая часть атомов хлора замещается ацетатными группами, при этом образуется продукт со свойствами, характерными для поливинилацетата. При взаимодействии П. с аммиаком в диоксане, диметилформамиде или дихлорэтане при 100—140 °С под давлением [не менее 0,2 *Мн/м*^{2} (2 *кгс/см*^{2})], с первичными алифатич. аминами при 20—50 °С или с ароматич. аминами при темп-ре не ниже 100 °С атомы хлора замещаются аминогруппами, причем реакция с аммиаком сопровождается образованием еще и поперечных иминных связей. Если берут избыток амина более 2,5 *моль/моль*, весь хлор в П. замещается аминогруппами. Эффективность алифатич. аминов при аминировании уменьшается, а при дегидрохлорировании возрастает в ряду: первичные, вторичные, третичные.

При взаимодействии П. с эфирами фосфорной к-ты (избыток) при 150—200 °С происходит фосфорилирование П. (3,9% Р), сопровождающееся перегруппировкой Арбузова.

В присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса при 0—25 °С в р-ре тетрагидрофурана П. взаимодействует с ароматич. соединениями; при этом хлор замещается арильными группами. Реакция сопровождается циклизацией и сшиванием. Скорость процесса зависит от строения ароматич. соединений и уменьшается в ряду: бензол, толуол, *м*-ксилол, нафталин, мезитилен. Реакцию можно проводить до полного замещения хлора. Замещение хлора происходит и при взаимодействии П. с 1,2-дихлорэтаном и 1,1,2,2-тетрахлорэтиленом.

При обработке П. литием или калием образуется металлированный полимер, содержащий небольшое количество хлора, циклопропановые кольца и поперечные связи. В результате нагревания р-ра П. в тетрагидрофуране с литийалюминийгидридом при 100 °С образуется полиэтилен (т. пл. ~120 °С). При обработке П. литийалюминийгидридом в безводном эфире в присутствии O_2, а также водой или водными р-рами алифатич. спиртов в присутствии щелочных или кислых катализаторов при 40—70 °С (3—50 *ч*) часть атомов хлора замещается гидроксильными группами. Хлор (~20%) замещается оловоорганич. группами при взаимодействии П. в тетрагидрофуране с Li-производными оловоорганич. соединениями, напр. $LiSn(C_6H_5)_3$, или ацильными группами при нагревании П. выше 120—150 °С с оловоорганич. соединениями типа $(C_4H_9)_2SnX_2$, где X — остаток кислоты.

В хлорбензольном, тетрагидрофурановом или тетрахлорэтановом р-ре при 60—100°С часто в присутствии инициатора (перекиси, азодинитрилы) П. легко хлорируется с образованием 1,2- и 2,2-дихлорпроизводных, содержащих до 75% хлора. Модифицированный таким образом П. обладает повышенной химич. стойкостью и растворяется в ацетоне и хлороформе. Продукт, характеризующийся более высокой теплостойкостью (т. стекл. ~140 °С) и лучшими механич. свойствами, чем П., получается в результате хлорирования П., суспендированного в CCl_4, воде или соляной к-те с добавками органич. растворителей (хлороформ, бензол, толуол, ксилол, хлорбензол и др.), к-рые способствуют набуханию П. Хлорирование проводят в присутствии динитрила азодиизомасляной к-ты, перекисей водорода, бензоила или лаурила при 20—75 °С (см. *Перхлорвиниловые смолы*).

Многие реакции П. сопровождаются его дегидрохлорированием с образованием двойных связей С=С и появлением от желтой до черной окраски. Его устойчивость при этом под действием тепла, УФ-света, радиации и (или) окислителей значительно уменьшается. Иногда ненасыщенные группы в дегидрохлорированном П. удается ликвидировать химич. реакциями полимера с реагентами, способными присоединяться по двойным связям: надуксусной или пербензойной к-той в р-ре тетрагидрофурана виниленовые звенья эпоксидируются; тиофенол присоединяется к двойным связям П. в присутствии небольших добавок инициаторов (перекись бензоила, динитрил азодиизомасляной к-ты). Окрашенный дегидрохлорированный П. обесцвечивается при нагревании его р-ров или сухого порошка с динитрилом азодиизомасляной к-ты, органич. фосфитами и др.

До 60 °С П. устойчив к действию HCl и HCOOH любых концентраций, H_2SO_4 — до 90%-ной, HNO_3 — до 50%-ной и CH_3COOH — до 80%-ной концентрации. П. не изменяется при действии щелочей любых концентраций, промышленных газов (NO_2, Cl_2, SO_3, HF и др.), р-ров солей Al, Na, K, Fe, Cu, Mg, Ni, Zn, Sn и др. металлов, а также бензина, керосина, масел, жиров, глицерина, спиртов, гликолей. П. стоек к окислению и практически не горюч.

Деструкция. Возможными реакциями, протекающими при энергетич. и механич. воздействиях на П., являются дегидрохлорирование, окисление, деструкция макроцепей, структурирование, ароматизация и графитизация. Относительные скорости этих реакций различны, а нек-рые из них в обычных условиях энергетич. воздействий на П. практически незначительны. Основная реакция, ответственная за потерю полимером эксплуатационных свойств, — элиминирование HCl. При нагревании П. выше 100 °С (не выше 350 °С) в основном выделяется HCl (энергия активации 20—39 *ккал/моль*, или 84—160 *кдж/моль*) и весьма небольшие (менее 3—1%) количества ароматич. углеводородов (бензол); одновременно образуются сопряженные связи

С—С (от 1 до 20 и более), различным образом распределенные в цепях. Хромофорный эффект (появление окраски в П. от желтоватой до черной) проявляется уже при элиминировании всего 0,1—0,2% HCl. Поперечные связи между макромолекулами обычно образуются лишь при длительном нагревании П. (2—4 *ч*, 175 °С). Порядок реакции термич. или термоокислительного дегидрохлорирования (до 200—250°С) при невысоких степенях превращения (несколько процентов) — первый, а при более высоких (30—50%) — 1,50 и 1,65 (по различным литературным источникам). Механизм деструкции П. не выяснен. Для одних и тех же условий деструкции П. предложены и доказываются ионный, ионно-молекулярный и радикальный механизмы. По-видимому, реакции деструкции П. можно рассматривать как ионно-молекулярные и (или) радикально-цепные, протекающие не обязательно одновременно и сопряженно. Преобладание того или иного механизма зависит от условий. Радикальным процессам способствуют кислород воздуха, УФ- или γ-облучение, а также, возможно, значительные механич. воздействия. В присутствии кислорода, хлористого водорода, а также щелочей, щелочных металлов, нек-рых азотсодержащих соединений (напр., аминов), хлоридов кадмия, цинка, железа и др. под действием УФ-, γ- и β-облучения скорости дегидрохлорирования и сшивания П. резко возрастают. Высокая степень дегидрохлорирования достигается длительной обработкой р-ра П. в тетрагидрофуране спиртовым р-ром щелочи или окиси серебра.

В продуктах пиролиза П. (напр., 400°С, 30 *мин*), кроме карбонизованного и частично графитированного П. и HCl, обнаружены углеводороды C_2—C_9, в том числе алканы (20—25%), алкены (35—40%), алкадиены (10—12%), ароматич. соединения (20—30%). При УФ- и γ-облучении П. (20°С и выше) наряду с дегидрохлорированием происходит сшивание. При этом в продуктах деструкции П. (35—40°С) вместе с HCl (95%) обнаружены алканы C_2—C_3 (1%), алкены C_2—C_3 (2%), ацетилен (до 1%), бензол (0,2—0,5%), водород (0,3%) и хлорированные углеводороды C_1—C_3 (до 0,5%). Механохимич. воздействия, сопровождающие переработку П., интенсифицируют деструктивные процессы, в частности элиминирование HCl. УФ-облучение и действие радиации способствуют гл. обр. поперечному сшиванию макроцепей.

Физиологическое действие. П. совершенно безвреден. Вредное действие могут оказывать лишь продукты его разложения. В частности, при содержании в воздухе 0,03—0,14 *мг/л* хлорорганич. соединений, 0,4—0,64 *мг/л* HCl и 0,25—0,63 *мг/л* CO отмечалось раздражение слизистых оболочек носа и глаз, а также возбуждение, переходящее в вялость.

Стабилизация. Для получения высококачественных материалов и изделий из них П. необходимо стабилизировать. Принцип стабилизации П. заключается в устранении или значительном ослаблении вредного влияния химич., энергетич. и (или) механич. воздействий. Необратимые изменения, из-за к-рых дальнейшее практич использование П. или материалов на его основе становится невозможным, в основном связаны с реакцией дегидрохлорирования. Поэтому при приготовлении композиций на стадии смешения непосредственно перед получением материалов или формованием изделий в П. вводят смесь из нескольких стабилизаторов (обычно более четырех) и смазок (лубрикантов), к-рые подбирают эмпирически в зависимости от сорта П., вида переработки, типа материала и конструкции перерабатывающих машин. В качестве первичных стабилизаторов (термостабилизаторов), основное назначение к-рых связывать HCl, используют различные основные и средние соли свинца, оловоорганич. соединения [преимущественно типа диалкилкарбоксилатов или диалкилтиокарбоксилатов], мыла Ba, Cd, Ca, Zn и нек-рых др. металлов. В качестве вторичных стабилизаторов, ослабляющих вредное влияние естественных или специальных условий эксплуатации, используют *антиоксиданты*, напр. производные фенолов и бисфенолов, гидрохиноны, производные мочевины и тиомочевины, органич. фосфиты (последние выполняют одновременно функцию комплексообразующих агентов, подавляющих вредное влияние хлоридов железа, цинка, кадмия и т. д.); соединения, поглощающие УФ-лучи (производные бензофенонов или бензтриазолов, кумарина, салициловой к-ты); вспомогательные стабилизирующие агенты, выполняющие одновременно роль пластификаторов (эпоксидированные природные масла, сложные эфиры, эпоксидные смолы).

Роль лубрикантов (парафины, воска, нек-рые высокомолекулярные к-ты парафинового и олефинового ряда или их сложные эфиры, напр., с глицерином, и т. п.) состоит в облегчении перерабатываемости П. за счет эффекта межпачечной *пластификации*, т. е. в повышении сопротивляемости П. механич. воздействиям при переработке, в обеспечении однородного расплава П. и требуемого значения вязкости расплава.

Получение. П. получают полимеризацией В. по радикальному механизму в массе, эмульсии, суспензии или в органич. растворителе, в к-ром растворяются одновременно мономер и полимер (лаковый метод) или только мономер. В пром-сти чаще всего используют эмульсионный и суспензионный методы. В. можно также полимеризовать и по ионному механизму, однако число катализаторов ионной полимеризации очень ограничено.

Полимеризацию В. в массе проводят в автоклаве (30—70°С; инициаторы — органич. перекиси, пероксикарбонаты, азодинитрилы и др. соединения, растворимые в мономере) при интенсивном перемешивании до степени превращения 10%. Образовавшуюся суспензию П. в мономере переводят в горизонтальный вращающийся автоклав с металлич. шарами или специальной мешалкой, в к-ром содержится свежий В., инициатор и часто термостабилизатор, связывающий HCl (напр., стеараты металлов). Степень превращения мономера в автоклаве составляет 65—70%. Незаполимеризовавшийся В. удаляется через фильтр в конденсатор, в к-ром собирается жидкий мономер. П. улавливают в бункер-циклонах, в к-рые полимер подается в виде смеси с азотом или воздухом. Таким образом, при использовании данного метода стадии фильтрации и сушки исключены, вследствие чего технологич. схема получения П. проще и экономичнее по сравнению с суспензионным и эмульсионным методами, несмотря на низкую степень превращения и затруднения, связанные с отводом тепла. Этим методом можно получить в пром-сти очень чистый П., не загрязненный эмульгатором, защитным коллоидом и др.

При полимеризации В. в массе частицы П. зарождаются только на начальной стадии процесса (порядка 10^{13} частиц на 1 *моль* В.). В дальнейшем происходит лишь рост частиц вследствие полимеризации В. или адсорбции макромолекул П., выпадающих из жидкой фазы, на поверхности этих частиц. Реакция имеет автокаталитич. характер; процесс нестационарен. В результате реакции передачи цепи через полимер в молекуле П. в среднем на каждые 50—100 мономерных звеньев образуется по одной боковой цепи. Скорость (v) полимеризации В. в массе определяется эмпирическим уравнением:

$$v = k\,[\text{М}][\text{И}]^{1/2} + f\,([\text{П.}])\cdot[\text{И}]^{1/2}$$

где $f([\text{П.}])$ — функция концентрации полимера в полимеризационной среде. Первый член ур-ния отражает скорость полимеризации в жидкой фазе, второй член — прирост скорости, обусловленный непрерывным увеличением количества твердой фазы.

При повышении темп-ры полимеризации возрастает вероятность передачи цепи на мономер. Зависимость степени полимеризации ($\overline{P}_n$) от концентрации инициатора выражается эмпирическим ур-нием:

$$\frac{1}{\overline{P}_n} = A + B\,[И]^{1/2},$$

где $A = 1{,}035 \cdot 10^{-3}$; $B = 1{,}27 \cdot 10^{-3}$.

Суспензионную полимеризацию В. (рис. 2) проводят в течение 8—14 *ч* при 30—70°С и давлении

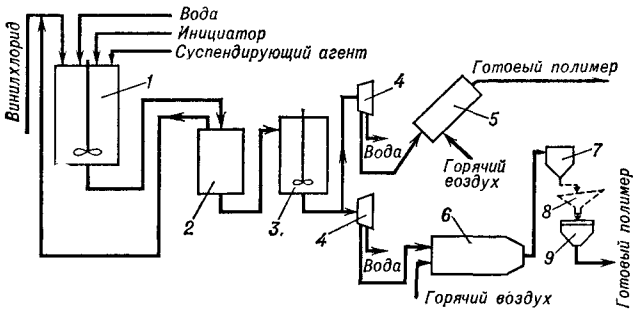


Рис 2. Схема получения поливинилхлорида суспензионным методом с двумя вариантами сушки и выделения *1* — реактор-полимеризатор, *2* — сепаратор, в к-ром отделяется непрореагировавший винилхлорид, *3* — смеситель-усреднитель, *4* — центрифуги, *5* — скоростная сушилка, *6* — сушильный барабан, *7* — сборник полимера; *8* — узел рассева, *9* — циклонный пылеуловитель

0,4—1,2 *Мн/м*² (4—12 *кгс/см*²) по периодич. схеме в реакторах емкостью 10—25 *м*³, изготовленных из нержавеющей стали или облицованных стеклом и снабженных перемешивающим устройством. В. при интенсивном перемешивании суспендируют в деминерализованной воде, не содержащей загрязнений и кислорода, в присутствии растворимого в мономере инициатора (перекиси бензоила, лаурила, хлорацетила и т. п., динитрила азодиизомасляной к-ты, диизопропилпероксикарбоната и др.). В воду вводят суспендирующий агент — защитный коллоид (минеральные нерастворимые в воде соединения, образующие тонкодисперсные взвеси, гидроокиси, фосфаты или карбонаты металлов, каолин и др.) или растворимое в воде органич. высокомолекулярное соединение (мочевино-формальдегидную или феноло-формальдегидную смолу, сополимер винилацетата, этилена или стирола с малеиновым ангидридом, поливиниловый спирт, производные целлюлозы и др.). Защитный коллоид часто применяют совместно с модифицирующей добавкой (алкил- или арилсульфонатами, неполными эфирами многоатомных спиртов и высших жирных к-т, углеводородами, напр. бутаном или толуолом, стеаратами Ba, Cd, Sr, Ca, Mg, Pb, нек-рыми эпоксисоединениями и др.), к-рая способствует существенному изменению структуры и морфологии получаемого П. (изменяется дисперсность, увеличивается пористость поверхности частиц П. и т. д.); в результате облегчается переработка полимера. Для интенсификации полимеризации часто менее эффективный инициатор используют в сочетании с высокоактивным, напр. диизопропилпероксикарбонат с перекисью лаурила или динитрилом азодиизомасляной кислоты.

После завершения цикла полимеризации (10—20 *ч*, включая 2—3 *ч* на загрузку, выгрузку и вспомогательные работы) получают суспензию, содержащую легко фильтруемые частички П. размером 75—150 *мкм* (иногда до 600 *мкм*). Суспензию П. после отделения в сепараторе непрореагировавшего В. через смеситель подают в центрифуги, где она отжимается до содержания влаги 25—30%. Выделенный П. сушат в скоростной сушилке или чаще в сушильном барабане, к-рые обогревают горячим (65—150°С) воздухом (на рисунке показаны оба варианта сушки). Затем П. сортируют на виброситах по размеру частиц и упаковывают в бумажные мешки. Крупным потребителям П. отгружают в специальных цистернах.

Полученный этим методом П. характеризуется сравнительно узким молекулярно-массовым распределением; его свойства и структура сильно зависят от природы инициатора, защитного коллоида и различных добавок, а также от технологич. параметров. Мол. массу П. регулируют темп-рой полимеризации. При содержании инициатора 0,1% полимер с $K_Ф = 55$ образуется при 72°С; с $K_Ф = 60$ — при 67°С; с $K_Ф = 65$ — при 60°С; с $K_Ф = 70$ — при 54°С; с $K_Ф = 75$ — при 50°С. С целью снижения темп-ры полимеризации для получения П. низкой мол. массы применяют регуляторы — агенты передачи цепи, напр. CCl_4, $CHCl_3$, трихлорэтилен, меркаптаны, изопропилбензол и др., в количестве не менее 1% (в зависимости от активности).

Рецептура типичной загрузки компонентов (в *кг*) в реактор емкостью 1 *м*³: винилхлорид 3000, вода 6000, суспендирующий агент 4, инициатор 2—4. Расход мономера на 1 *т* сухого продукта не превышает 1050—1070 *кг*, вспомогательных продуктов — 1—2 *кг*.

Полимеризация В. в суспензии является микроблочной и подчиняется закономерностям полимеризации В. в массе. Вода и защитный коллоид существенно не влияют на кинетику процесса. Суспензионный П. по сравнению с эмульсионным обладает лучшими диэлектрич. свойствами, более высокой водо- и термостойкостью, улучшенной светостойкостью, т. к. содержит незначительные количества примесей (защитный коллоид, модифицирующие добавки). Недостаток суспензионной полимеризации В.— трудность осуществления ее непрерывным способом.

Эмульсионную полимеризацию В. проводят по периодич. или непрерывной схеме при 40—60°С,

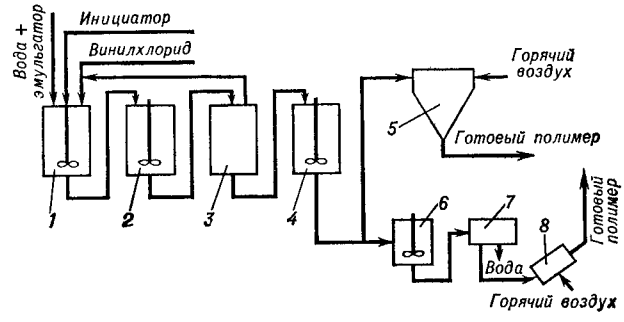


Рис. 3. Схема получения поливинилхлорида эмульсионным методом с двумя вариантами выделения полимера из латекса: *1* — смеситель, *2* — реактор-полимеризатор, *3* — дегазатор латекса, в к-ром отделяется непрореагировавший винилхлорид, *4* — сборник латекса, *5* — распылительная сушилка, *6* — аппарат для коагуляции, *7* — фильтр, *8* — скоростная сушилка.

давлении 0,5—0,8 *Мн/м*² (5—8 *кгс/см*²) и неинтенсивном перемешивании (60—70 *об/мин*); продолжительность реакции 2—5 *ч* (рис. 3). Диспергирующей средой служит вода, содержащая растворимый в воде или мономере эмульгатор (мыла высших жирных к-т, очищенные соли парафиновых моносульфокислот, содержащих до 20 атомов С, различные смеси, напр. лаурилфосфат натрия с цетиловым спиртом и др.), растворимый в воде инициатор (персульфаты щелочных металлов или аммония, перекись водорода, щелочные и серебряные соли надкислот и др.) и регулятор pH (ацетаты тяжелых металлов, фосфаты или карбонаты щелочных металлов). Для эмульсионной полимеризации можно использовать

(но не следует рекомендовать) менее чистую воду, чем для суспензионной, т. к. процесс протекает в мицеллах мыла. Для улучшения устойчивости латекса и светостойкости образующегося полимера в ряде случаев эмульгатор готовят непосредственно в реакторе, смешивая в воде основание, напр. диэтиламин, и жирную к-ту с числом атомов С больше 8, или же к обычным эмульгаторам добавляют в небольших количествах неполные эфиры жирных к-т и многоатомных спиртов, сульфамиды парафиновых углеводородов и др.

Скорость полимеризации В. в эмульсии значительно выше, чем в суспензии, и зависит от концентрации инициатора, диаметра и числа частиц (мицелл), а также от количества эмульгатора (до нек-рого оптимального значения). Напр., при полимеризации В. под действием персульфата калия в присутствии лаурата натрия и натриевых солей сульфокислот жирного ряда (эмульгаторы) скорость (v) полимеризации определяют по ур-нию:

$$v = K\,[И]^{1/2}\,[Э]^{1/2},$$

где И и Э — концентрации соответственно инициатора и эмульгатора. При увеличении концентрации эмульгатора (выше ~3—5%) показатель степени уменьшается (в пределе до 0).

П. характеризуется сравнительно узким молекулярно-массовым распределением. Значение $K_Ф$ различных марок П., полученных эмульсионной полимеризацией, колеблется в пределах 55—80 (для пастообразующего полимера $K_Ф$=65—80). Мол. массу эмульсионного П. можно регулировать изменением темп-ры процесса или содержания инициатора, а также введением в реакционную смесь 0,2—5% модификатора — передатчика цепи ($CHBr_3$, $CHClBr_2$, бензосульфохлорид, его монобромзамещенные, алкилбромиды и др.). Стирол, хлорстирол, гидрохинон, анилин и др. ингибируют полимеризацию В. В результате эмульсионной полимеризации образуется латекс — тонкая дисперсия П. с размером частиц 0,05—0,5 *мкм* (иногда до 1 *мкм*), характеризующаяся значительной полидисперсностью по размерам полимерных частиц, обладающих, как правило, сферич. формой. П. выделяют из латекса двумя методами: 1) распылением в распылительной сушилке (непрерывный метод, 90—150 °С), при этом получается полимер, содержащий до 5% адсорбированного эмульгатора; 2) коагуляцией — добавлением электролита, вымораживанием, кратковременным нагреванием или резким повышением скорости перемешивания эмульсии — с последующим отфильтровыванием П. и сушкой в скоростных сушилках. После такой обработки П. содержит уже меньшее количество эмульгатора, чем полимер, выделенный в распылительной сушилке. Обычно первый метод выделения полимера применяют для получения продуктов, используемых для приготовления паст. Если же после коагуляции полимер подвергнуть дополнительной отмывке (на рисунке не показано), степень чистоты полученного П. будет еще выше. После сушки П. пропускают через циклонный разделитель, при необходимости размалывают, сортируют на вибросситах и упаковывают в бумажные мешки.

Рецептура типичной загрузки компонентов в реактор (мас. ч.): винилхлорид 100, вода 180, эмульгаторы 1—5, инициатор 1—3, модификаторы 0—5, регулятор pH среды 0,25—2,00. Главный недостаток метода — трудность удаления мыла и др. добавок из готового продукта и значительно худшая, по сравнению с суспензионным П., перерабатываемость П. в жесткие и полужесткие изделия.

Полимеризация В. в растворе (в дихлорэтане, бензоле, хлорбензоле и др.) имеет ограниченное применение. Скорость реакции зависит от концентрации мономера и инициатора: $v = k[M]^{3/2}\cdot[И]^{1/2}$, а также от природы растворителя (напр., в сравнимых условиях в р-ре дихлорэтана полимеризация протекает примерно на порядок быстрее, чем в бензоле). Средняя мол. масса определяется реакциями передачи цепи; длина кинетич. цепи в 2—4 раза больше средней длины материальной цепи. Природа растворителя существенно влияет на суммарную энергию активации, напр. в дихлорэтане она составляет 63 *кдж/моль* (15 *ккал/моль*), в бензоле 88 *кдж/моль* (21 *ккал/моль*). Энергия активации при фотополимеризации значительно меньше, чем при химически инициированной полимеризации. Поэтому фотополимеризация В. протекает и при низких темп-рах, напр. с применением солей уранила как сенсибилизаторов. Этот способ приобрел полупромышленное значение, в частности для получения теплостойкого П., из к-рого формуют волокна, характеризующиеся пониженной усадкой и большой прочностью.

Теплостойкий П. получается также при 10—15°С методом суспензионной полимеризации В. в водной среде в присутствии окислительно-восстановительной инициирующей системы и стабилизатора (метилцеллюлозы, поливинилового спирта и др.). Образующийся П. со степенью полимеризации 800—2800 имеет след. показатели:

Характеристич вязкость, *дл/г*	1,3—1,4
Кажущаяся плотность, *г/см³*, не менее	1,41
Насыпная масса, *г/см³*	0,3
Темп-ра стеклования, °С	95—96
Время набухания в пластификаторе, *мин*, не более	5
Зольность, %	0,02—0,05
Содержание железа, %, не более	0,002
Влажность, %, не более	0,2

Такой П. используют для производства труб, вентилей, деталей насосов и др. изделий, эксплуатируемых при повышенных темп-рах. Волокно из теплостойкого П. имеет в два раза более высокую прочность и в два раза меньшую усадку при 100°С по сравнению с волокном, полученным из обычного П.

Полимеризация В. в среде алифатич. альдегидов (уксусного и масляного) в присутствии радикальных инициаторов при темп-рах от —50 до 60°С — простой метод получения высококристаллич. П. синдиотактич. конфигурации.

Предложены новые каталитич. системы, пригодные для полимеризации В. в р-ре и массе,— различные элементоорганич. соединения, в частности алкильные соединения В, Pb, Zn, Mg, Al или Li, часто в сочетании с галоген- или кислородсодержащими соединениями, напр. Cl_2, HCl, CCl_4, галогенидами Fe, Cu, Ni, Co, Ti, V и т. д. Большинство этих инициирующих систем весьма эффективно при низкотемпературной полимеризации В. (до —60°С) в среде различных органич. растворителей, напр. спиртов C_1—C_9, ацетонитрила, этиленциангидрина, простых эфиров C_1 — C_4, тетрагидрофурана, толуола, ацетона, метилэтилкетона, циклогексанона, бензола, петролейного эфира, гептана или галогенированных углеводородов. Полученный в этих условиях П. имеет т. стекл. 88—106°С и т. текучести 145—170°С.

Катализаторы ионной полимеризации В. при темп-рах от —50 до 50°С — алкильные производные лития (напр., *н*-бутиллитий) и его комплексы с иодистым бутилом, алюминийалкилами или эфиратами BF_3. В присутствии этих катализаторов можно получить П., характеризующийся достаточно высокой мол. массой и повышенной темп-рой стеклования. Процесс характеризуется наличием предела превращения, зависящего от исходной концентрации катализатора. Мол. масса П. возрастает с увеличением степени превращения и не зависит от концентрации катализатора, но зависит от темп-ры полимеризации (при 0 и 25 °С в

присутствии бутиллития образуется П. мол. массы соответственно 45 000 и 35 000, под действием комплекса бутиллитий — иодистый бутил — соответственно 100 000 и 75 000). Полимеризация является реакцией первого порядка по концентрациям обоих реагентов.

В подавляющем большинстве стран П. получают гл. обр. суспензионной полимеризацией. Эмульсионная полимеризация, к-рая, по-видимому, преобладает в ГДР и ЧССР, используется для производства не более 20% П. Полимеризация в массе освоена во Франции, СССР, ФРГ и Японии, однако число заводов, работающих по этому методу, пока невелико.

В лаборатории П. получают полимеризацией В. в массе, суспензии, эмульсии или р-ре в малогабаритных металлич. автоклавах (0,1—250 *л*) или в стеклянных ампулах (10—250 *мл*), рассчитанных для работы под давлением в отсутствие кислорода воздуха. При полимеризации в массе реакционные сосуды продувают чистым инертным газом, конденсируют В., вносят в сосуд 0,05—0,1% перекиси лаурила или любой др. растворимый в мономере инициатор, автоклав закрывают (ампулы запаивают) и термостатируют при 30—70 °С. Реакция заканчивается через 3—20 *ч*. Выход 60—80%. При полимеризации в суспензии или эмульсии дисперсную фазу готовят смешением воды (бидистиллат) и диспергирующего агента (при суспензионной полимеризации — метилцеллюлоза, стиромалеинат натрия, поливиниловый спирт или желатина, 0,1—0,5%; при эмульсионной полимеризации — натриевая соль сульфокислот парафина или др. мыла, 1—5%). В первом случае в дисперсную среду вносят растворимый в мономере инициатор (перекись лаурила или бензоила, динитрил азодиизомасляной к-ты, 0,05—0,1%); во втором — растворяют персульфат аммония и бисульфит Na или H_2O_2 в воде и доводят pH среды до 2,4 добавлением H_2SO_4. Реакционные сосуды продувают инертным газом или вакуумируют, заполняют дисперсной средой, конденсируют мономер, после чего закрывают и термостатируют при 40—60°С (обязательно при непрерывном перемешивании). Через 5—12 *ч* (в суспензии) или 2—3 *ч* (в эмульсии) реакция заканчивается; выход 60—85% и 85—98% соответственно. При полимеризации в р-ре циклогексан и динитрил азодиизомасляной к-ты помещают в реакционный сосуд, в к-ром конденсируется В.; термостатируют при 40—50°С в течение 15—24 *ч*; выход 60—85%. После окончания полимеризации (любым методом) удаляют избыток В. и путем нагревания (часто в вакууме) — растворитель (при полимеризации в р-ре); реакционные сосуды вскрывают, П. отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают спиртом, затем многократно водой и сушат. Для получения высококристаллич. П. в ампулу, в к-рую конденсируется В., добавляют свежеперегнанный масляный альдегид и динитрил азодиизомасляной к-ты (можно использовать предварительно окисленный альдегид без инициатора). Затем ее запаивают и помещают в термостат (50°С), где содержимое ампулы перемешивают в течение 8—10 *ч*. После окончания реакции ампулу охлаждают до —50°С, вскрывают и осторожно удаляют незаполимеризовавшийся В., а содержимое переносят в 400 *мл* метилового спирта. Осажденный П. фильтруют, растворяют в 80 *мл* горячего циклогексанона и переосаждают спиртом. Выход П. 10—20%. Необходимо помнить, что в ампулах высокое давление, и обращаться с ними следует осторожно, соблюдая правила техники безопасности.

К основным направлениям технич. прогресса в области производства и модификации П. можно отнести: 1) совершенствование технологич. процессов, в первую очередь путем повышения производительности единичных агрегатов и технологич. линий, интенсификации и максимальной автоматизации процессов от стадии полимеризации до переработки П. в изделия; 2) расширение ассортимента П. благодаря производству новых сортов, в том числе высокомолекулярного П. с $K_Ф$=80—100, модифицированного малыми добавками (менее 3—5%) др. мономеров, и теплостойкого П. (т. стекл. выше 100°).

Разрабатываются сорта П., способные сшиваться в процессе переработки композиций; 3) улучшение качества П. с целью значительного облегчения перерабатываемости его, а также удлинения сроков службы материалов на его основе.

Применение. Пластмассы на основе П. нашли самое широкое применение (см. *Поливинилхлоридные пластмассы*, *Поливинилхлоридные пленки*, *Винипласт*, *Пластикат*).

П. мало пригоден для изготовления лаков вследствие отсутствия дешевого растворителя для получения р-ров высокой концентрации. Нек-рое применение нашли 10—12%-ные р-ры П. в хлорбензоле для пропитки тканей и получения различных грунтов, содержащих в качестве наполнителей диабазовую муку, графит и др. порошки. Из р-ров П. в тетрагидрофуране или смеси сероуглерода и ацетона продавливанием через фильеры в осадительные ванны (вода, метанол), в к-рых удаляется растворитель, получают волокна. Особенно перспективен для этой цели П. повышенной теплостойкости (см. *Поливинилхлоридные волокна*). Отдельную группу представляют материалы на основе поливинилхлоридных паст — пластизоли, органозоли, пластигели и т. д. (см. *Пасты полимерные*).

Доля П. в мировом произ-ве полимеров в 1950 составляла 220 тыс. *т* (14,7%), в 1965—3100 тыс. *т* (22,3%); предполагается, что в 1980 произ-во П. возрастет до 15 100 тыс. *т* (20,7%). Число стран, производящих П., непрерывно возрастает, а стоимость его снижается. В табл. 2 указано произ-во П. в основных странах — производителях этого полимера.

Таблица 2. Объемы производства поливинилхлорида * (тыс. *т*)

Страна	1960	1965	1967	1970
США	424,4	833,5	950	1360
Япония	258,1	483	760	830
ФРГ	185,1	375,3	487	760
Италия	109,3	327	428	626
Франция	110,0	214	255	465
Великобритания	103,0	197	230	356
ГДР	59,0	104,2	150	200
СССР	25,0	84	150	165

* В статистич. данные об объеме произ-ва П обычно включают данные о сополимерах, содержащих более 50% В.

П. впервые синтезирован в 1872 Бауманном. Промышленное производство П. было начато в Германии в 1935.

Лит.: «Получение и свойства поливинилхлорида», под ред. Е. Н. Зильбермана, М., 1968. Barr J. T., Polyvinyl chloride, в кн. Advances in petroleum chemistry and refining, v. 7, N. Y.— L., 1963, Химия и технология полимеров, пер. с нем., т. 1, М.— Л , 1965, с. 248, т 2, ч. 1, М.— Л., 1965, с. 229, Хрулев М. В , Поливинилхлорид, М — Л., 1964, Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 1, М., 1959 (Итоги науки Хим. науки, 3), с. 260, Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Карбоцепные соединения, М., 1961 (Итоги науки. Хим. науки, 6), с. 360, Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 4 изд., М.— Л., 1966, с. 229; Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Карбоцепные полимеры, М., 1967 (Итоги науки. Хим. науки, 9), с. 461, Chevassus F, De Broutelles R., The stabilization of polyvinyl chloride, L., 1963, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 14, N. Y — L. [a.o.], 1971, p. 305

К. С. Минскер.

ВИНИЛХЛОРИДА СОПОЛИМЕРЫ (vinyl chloride copolymers, Vinylchloridkopolymere, copolymères de

chlorure de vinyl) — продукты, получаемые: а) сополимеризацией винилхлорида (В.) с одним или несколькими мономерами (статистич. сополимеры); б) прививкой одного или нескольких мономеров на макромолекулы поливинилхлорида либо прививкой В. на макромолекулы др. полимеров или сополимеров (привитые сополимеры); в) взаимодействием поливинилхлорида с полимерами различной химич. природы (привитые и блоксополимеры). В. с. синтезируют с целью модификации свойств поливинилхлорида (перерабатываемости, растворимости, теплостойкости, физико-механич. свойств и др.). Методы получения и переработки сополимеров В. аналогичны методам, используемым для синтеза и переработки поливинилхлорида (см. *Винилхлорида полимеры*, *Поливинилхлоридные пластмассы*, *Поливинилхлоридные пленки*, *Поливинилхлоридные волокна*): обычно применяют те же инициаторы полимеризации, пластификаторы и стабилизаторы, что и для поливинилхлорида.

Таблица 1. Константы сополимеризации винилхлорида (r_1) с различными мономерами (r_2)

Мономер	r_1	r_2	Темп-ра сополимеризации, °С
Акриламид	0	19,6	40
Акриловая к-та	0,027	8,2	40
Акриловая к-та	0,107	6,7	60
Акрилонитрил	0,02±0,02	3,28±0,06	60
Акрилонитрил	0,04±0,02	2,8±0,5	40
Акрилонитрил	0,074	3,7	50
Бутадиен	0,035	8,8	50
Бутен-1	3,4	0,21	60
цис-Бутен-2	8,8	0,00	60
транс-Бутен-2	7,3	0,02	60
Бутилакрилат	0,133±0,5	9,73±0,7	5
Бутилакрилат	0,07	4,4	45
Бутилметакрилат	0,05	13,5	45
Винилацетат	2,1	0,3	68
Винилацетат	1,68±0,08	0,23±0,02	60
Винилацетат	1,8±0,6	0,6±0,2	40
Винилацетат	3,74	0,033	−32
Винилизобутиловый эфир	2,0±0,2	0,02±0,01	50
Винилиденхлорид	0,3	3,2	60
Винилиденхлорид	0,2	4,5	50
Винилиденхлорид	0,5	0,001	25
Винилиденцианид	0,017±0,01	0,54±0,2	50
Винилизобутиловый эфир	2,0	0,02	—
N-Винилкарбазол	0,17	4,77	—
4-Винилпиридин	0,02	23,4	60
Глицидилметакрилат	0,04	8,84	—
Дибутилмалеинат	1,4	0,0	40
Диизобутилмалеинат	0,65±0,05	0,1	40
Дикетен	5,74	0,2	60
Диоктилмалеинат	0,5	0	68
Диэтилфумарат	0,12±0,01	0,47±0,05	60
Ди-2-этилгексилмалеинат	0,42	0	68
Диэтилмалеинат	0,8	0,0	40
Диэтилмалеинат	0,77±0,03	0,009±±0,003	60
Изобутилен	1,3	0,03	0
Изобутилен	2,05±0,3	0.8±0,1	60
Изобутилен	4,3	0	65
Малеиновый ангидрид	0,296±0,07	0,008	75
Метакриловая к-та	0,025	36	40
Метакриловая к-та	0,034	23,8	60
Метилакрилат	0,06	4	45
Метилакрилат	0,083	9,0	50
Метилакрилат	0	5	60
Метилвинилкетон	0,10	8,3	70
Метилметакрилат	0,02	15	45
Метилметакрилат	0	12,5	60
Метилметакрилат	0,10	8,3	70
Пропилен	2,27	—	50
Пропилен	2,27	0,3	60
Стирол	0,035	5,7	75
Стирол	0,02	17±3	60
Стирол	0,067	35	50
Этилен	3,60±0,30	0,24±0,07	90 *
Этилен	1,85±0,2	0,2±0,2	70 **
Этилен	0,0167	0,691	60 ***
Этилен	0,055	22,2	60 ***

* Давление при сополимеризации: 10 *Мн/м²* (100 *кгс/см²*).
** Давление при сополимеризации: 30 *Мн/м²* (300 *кгс/см²*).
*** Ионно-координационная полимеризация: r_1 и r_2 зависят от состава катализатора.

Получение. Статистич. сополимеры В. получают радикальной или (реже) ионной сополимеризацией, чаще всего в р-ре (30—60 °С, 20—70 *ч*) или в эмульсии (40—60 °С, 3—10 *ч*). В табл. 1 приведены нек-рые мономеры, применяемые для сополимеризации с В.

Если наряду с «нормальным» присоединением мономерных звеньев («голова к хвосту») происходит и «аномальное» присоединение («голова к голове»), r_1 и r_2 не характеризуют процесс сополимеризации.

Получены и в ряде случаев используются статистич. сополимеры В. из трех и более компонентов, напр. В.— винилиденхлорид — алкилакрилаты, бутадиен или трихлорэтилен; В.— винилацетат — малеиновый ангидрид, фумаровая к-та или алкилакрилаты; В.— алкилакрилаты — изобутилен, акрилонитрил или дивинилбензол; В.— акриловая к-та — стирол; В.— пропилен — стирол, акрилонитрил или алкилакрилаты.

Привитые и блоксополимеры синтезируют: 1) по реакции передачи цепи на полимер; 2) методом «активных точек»; 3) радиационным методом; 4) механохимич. методом.

При использовании реакции передачи цепи прививку осуществляют чаще всего в эмульсии при 30—60°С в присутствии полимерного продукта, на к-рый прививается мономер. Обычно наряду с привитым сополимером образуется гомополимер. В качестве регуляторов мол. массы используют CCl_4 или CHI_3. Таким образом получены привитые сополимеры В. с полимерами стирола, винилацетата, метилметакрилата, акрил- и метакриламида, этилена, пропилена, с различными каучуками и сополимерами (напр., бутилметакрилата с метакриловой к-той; акрил- или метакриламида с акрилонитрилом, метакрилатом или винилацетатом и др.). Степень прививки возрастает с повышением содержания полимера в реакционной массе. Напр., при увеличении содержания поливинилового спирта в дисперсной среде от 0,1 до 3% содержание винилхлорида в привитом сополимере возрастает от 0,7 до 12—13%. При получении же привитых сополимеров на основе поливинилхлорида и какого-либо мономера эффективность прививки возрастает при увеличении концентрации мономера и (или) инициатора, но уменьшается с понижением темп-ры процесса и (или) при введении регулятора полимеризации, напр. додецилмеркаптана.

Метод «активных точек» при получении привитых сополимеров надежнее метода с использованием реакции передачи цепи на полимер. Этот метод основан на инициировании полимеризации мономеров при 25—120 °С макромолекулами, содержащими очень реакционноспособные группы («активные точки»), напр. перекисные, гидроперекисные, азо- и эпоксигруппы и др. Наличие в поливинилхлориде до 60% полимерных цепей с ненасыщенными концевыми группами и (или) предварительное частичное дегидрохлорирование его (при этом возникают двойные связи) способствуют взаимодействию макромолекул с кислородом и озоном при нагревании или на свету; при этом образуются перекисные группы. Методом «активных точек» получены привитые сополимеры поливинилхлорида со стиролом, малеиновым ангидридом и др. соединениями, а также продукты прививки В. на полистирол, сополимер стирола и малеинового ангидрида, полиэтилен, полипропилен и др. Для подавления гомополимеризации В. используют специальные добавки, напр. смесь равных количеств $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ и Cu_2O, инактивирующие низкомолекулярные радикалы.

Обработкой частично дегидрохлорированного в присутствии щелочного агента поливинилхлорида надуксусной к-той при 20 °С в присутствии тригидратированного ацетата натрия в полимер вводят эпоксигруппы (на одну молекулу HCl, выделившуюся из поливинилхлорида при дегидрохлорировании, приходится одна активная эпоксигруппа). По эпоксигруппам к макро-

молекулам поливинилхлорида прививают различные мономеры, напр. этилгексилакрилат. Существуют способы создания активных точек (напр., групп — ONO или — ONO_2), не способных инициировать гомополимеризацию прививаемого мономера (напр., стирола, метилметакрилата, акрилонитрила, акриловой к-ты). Привитой сополимер, не загрязненный гомополимером, можно получить также прививкой к активным центрам полимера соединений, молекулы к-рых не способны к передаче цепи. При этом полимер, на к-рый осуществляется прививка, служит одним из компонентов окислительно-восстановительной системы, инициирующей полимеризацию прививаемых мономеров. Таким образом осуществлена прививка В., инициированная церийаммонийнитратом, на регенерированную целлюлозу и хлопковый пух в атмосфере CO_2 (целлюлоза служит восстановителем).

Для инициирования привитой радиационной сополимеризации (при темп-рах от —50 до 120 °С) применяют источники различных видов облучения (рентгеновские лучи, γ-лучи, нейтроны, протоны, ускоренные электроны, УФ-лучи). Обычно образуется смесь привитых сополимеров, блоксополимеров и интерполимеров, представляющих по структуре одновременно привитой и блоксополимер. Радиационным методом на поливинилхлорид привиты акрилонитрил, стирол и их смеси (при этом увеличивается теплостойкость), винилацетат, метилметакрилат (повышаются физико-механич. показатели), серу- и азотсодержащие гетероциклич. соединения, этилен- или пропиленсульфид, 4-винилпиридин (улучшается сродство к красителям), бутадиен, метакриловая к-та, виниловые эфиры жирных к-т и др. Мономер может быть привит на поливинилхлорид из газовой фазы и, наоборот, газообразный В. можно привить на различные полимеры (полиэтилен высокой и низкой плотности, полипропилен, полиизопрен, натуральный каучук, полиэфиры и др.). Эффективность прививки возрастает при введении в реагирующую систему растворителя, не растворяющего растущие цепи прививаемого мономера (*гель-эффект* Тромсдорфа).

При механич. воздействии на П. (перетирании, вальцевании и др.) образуются макрорадикалы, рекомбинация к-рых приводит к синтезу блоксополимеров, а при протекании реакции передачи цепи — привитых сополимеров и интерполимеров (механохимич. метод получения привитых и блоксополимеров). Если механич. разрыв макромолекул происходит в среде мономера, то возникающие макрорадикалы инициируют полимеризацию этого мономера. Эффективность механодеструкции П. возрастает при понижении темп-ры, особенно ниже темп-ры стеклования (70—80 °С). Процесс ингибируется кислородом и присутствующими в зоне реакции ингибиторами радикальных реакций. Получены смеси привитых сополимеров, блоксополимеров и интерполимеров поливинилхлорида с новолачными фенолоформальдегидными смолами, полиметилметакрилатом и полистиролом (вальцевание), с хлоропреновым каучуком (экструзия). При пластикации поливинилхлорида в смеси с малеиновым ангидридом и др. мономерами, а также при вибропомоле полиметилметакрилата или полиакрилонитрила с В. получены только привитые сополимеры, а при использовании электрогидравлич. эффекта (импульсы давления, возникающие при высоковольтных искровых разрядах в р-ре полимера) — привитые и блоксополимеры, напр. поливинилхлорида с метилметакрилатом или этилцеллюлозой (в р-ре циклогексанона).

Привитые сополимеры образуются также при молекулярном или ионном взаимодействии функциональных групп полимеров различной химич. природы. Так, при пластикации поливинилхлорида с бутадиен-нитрильным или метилвинилпиридиновым каучуком в области темп-р 140—230 °С прививка происходит в результате образования N-замещенных нитрилиевых солей или хлористых солей высокомолекулярных четвертичных аммониевых оснований. Получены также привитые сополимеры на основе поливинилхлорида и феноло-формальдегидной смолы, а также эпоксидных соединений. В последнем случае эффективность прививки повышается, если в макромолекулах поливинилхлорида имеются группы C=O или C=C.

Поливинилхлорид и статистич. сополимеры В. при взаимодействии с апротонными к-тами ($TiCl_4$, $AlCl_3$, $SnCl_4$) могут образовывать карбоцепные макроионы, инициирующие полимеризацию олефинов (напр., изобутилена, изопрена, стирола), виниловых эфиров и др. мономеров даже при очень низких темп-рах. Таким образом на поливинилхлорид были привиты мономеры с эпоксидными группами (окиси этилена и пропилена, тетрагидрофуран). При действии бутиллития на поливинилхлорид в его макромолекулах реализуются карбанионы, по к-рым может быть привит стирол при —78 °С (в р-ре тетрагидрофурана).

Идентификация привитых и блоксополимеров — сложная задача, основной метод — экстракция и переосаждение, а также турбодиметрич. титрование. См. об этом *Блоксополимеры*, *Привитые сополимеры*. В табл. 2 приведены нек-рые типичные примеры выделения привитых сополимеров.

Таблица 2. Растворители для экстракции и переосаждения нек-рых привитых сополимеров винилхлорида

Привитой сополимер	Экстрагирующий агент	Осадитель
На основе поливинилхлорида и глицидилметакрилата	Метилизопропилкетон	Изопропиловый спирт
метилметакрилата	Диоксан	Метиловый спирт
стирола	Бензол	» »
смеси стирола с малеиновым ангидридом	Бутанон	Аммонийгидроксид
винилацетата	Смесь ацетона с метиловым спиртом	Вода
На основе полиметилметакрилата и винилхлорида	Диоксан	Метиловый спирт

Наиболее важные сополимеры. Практически все сополимеры В.— твердые продукты белого цвета различной мол. массы. В отличие от поливинилхлорида — полимера общего назначения, сополимеры В. используют преимущественно для специальных целей, напр. для производства лаков, граммофонных пластинок, волокон, пленок и др. Сополимеры применяют обычно в непластифицированном виде.

К числу наиболее важных и широко применяемых в пром-сти статистич. сополимеров В. относятся продукты совместной полимеризации В. с винилиденхлоридом (см. *Винилиденхлорида сополимеры*), винилацетатом, акрилонитрилом, метилметакрилатом, бутилакрилатом.

Сополимеры В. с винилацетатом содержат обычно 3—20% (лишь в нек-рых случаях до 40%) винилацетата. Они обладают высокой пластичностью, растворяются в хлорированных углеводородах, сложных эфирах, кетонах и др.; легко перерабатываются экструзией, литьем, формованием, прессованием и каландрованием. Сополимеры выпускаются в пром-сти под названиями: люковил (Франция); сикрон виплавил (Италия); весторан, виннол (ФРГ); корвик (Англия); сольвик (Бельгия); ниполит (Япония); бакелит, марвинол, крин (США) и др.

Сополимеризацию обычно проводят в р-ре (напр., в гексане, ацетоне, диоксане) или эмульсии в присутствии перекисных инициаторов при 30—40 °С в течение 60 *ч*. Общая скорость реакции и мол. масса сополимера уменьшаются с увеличением содержания винилацетата. Состав и средняя мол. масса сополимера в значительной степени влияют на его физико-механич. свойства и способность к переработке в изделия (табл. 3).

Таблица 3. Свойства сополимеров винилхлорида с винилацетатом

Материал или изделие, к-рое получают из сополимера	Содержание винилхлорида в сополимере, %	Характеристич вязкость [η] (циклогексанон), *дл/г*	Плотность, *г/см³*	Средняя мол. масса (осмотич.), $M \cdot 10^{-3}$	Растворители
Лаки	60—62	0,28	1,30	—	Сложные эфиры, эфироспирты, кетоны, а также их смеси со спиртами или углеводородами
Граммофонные пластинки	86—87	0,24	1,34	10	Нек-рые сложные эфиры, кетоны часто в смеси с углеводородами
Лаки, пленки, волокна	86—87	0,53	1,36	30	То же
Листовой материал	88—90	—	—	15—16	Кетоны
Листовой материал, пленки	90	0,79	1,36	40	»
Органозоли, листовой материал	91	1,38	1,37	—	»
Волокно, лаки	95	1,25	1,38	69	»
Изоляционные материалы для проводов и кабелей	95	—	—	20—23	—
Органозоли и пластизоли *	96—97	1,53	1,39	—	—

* Исходные сополимеры диспергируются (но не растворяются) в углеводородах или пластификаторах.

С увеличением содержания винилацетата повышаются растворимость сополимеров и совместимость их с пластификаторами, полимерами и др. пленкообразующими веществами, уменьшаются водостойкость, темп-ра размягчения, жесткость и твердость. Сополимеры В. с винилацетатом, содержащие 38—40% винилацетата, хорошо совмещаются с нитроцеллюлозой. При изготовлении лаков в р-ры сополимера обычно вводят пластификаторы, пигменты, а иногда также модификаторы (нек-рые типы смол и восков). Сополимеры с высоким содержанием В. (более 95%) применяют для нанесения на подложки в виде дисперсий в пластификаторах (пластизоли) или в смесях пластификаторов с летучими растворителями (органозоли), что увеличивает твердость и стойкость покрытий (см. *Пасты полимерные*). Значительное улучшение совместимости с алкидными смолами, парафинами, нек-рыми маслами и олифами сополимеров на основе В. достигается введением в состав макромолекул сополимера гидроксильных групп (0,7—0,8% или 2,3%). Введение в сополимер до 1% малеинового ангидрида повышает его адгезию к твердым подложкам. Изделия из сополимеров В. с винилацетатом почти негорючи, высокоустойчивы к действию светопогоды, химич. агентов и к истиранию. Покрытия, образуемые лаками на основе сополимеров В. с винилацетатом, устойчивы также к действию нефтепродуктов и морской воды и легко удаляются растворителями. Для получения термореактивных покрытий сополимеры В. с винилацетатом часто совмещают с фенольными, мочевино- или меламино-формальдегидными смолами (10—20%). В результате повышаются твердость покрытий, их устойчивость к действию растворителей и повышенных темп-р.

Получен тройной сополимер В. с винилацетатом и винилиденхлоридом (к о к у н, США), к-рый используется для приготовления лаков в летучих растворителях. Применение этих лаков обеспечивает высокоэластичные, коррозионноустойчивые покрытия (от —20 до 80 °С).

Сополимеры В. с а к р и л о н и т р и л о м, содержащие обычно 20—60% В., получают эмульсионной сополимеризацией. Их плотность при 20°С 1,20—1,35 *г/см³*; т. размягч. 120—135 °С; диэлектрич. проницаемость при 60 *гц* 4,2 (25 °С, 50%-ная относительная влажность); тангенс угла диэлектрич. потерь 0,027 (при 60 *гц*); уд. объемное электрич. сопротивление 4,1 *Том·м* ($4{,}1 \cdot 10^{14}$ *ом·см*) при 50 °С. Сополимеры менее термостойки, чем поливинилхлорид; в нормальных условиях поглощают ~0,4% воды. Они хорошо растворяются в ацетоне, а также в кипящем циклогексаноне, пиридине, диметилформамиде; набухают или размягчаются в уксусном ангидриде, ацетальдегиде, анилине, дихлорэтане, метилэтилкетоне. При комнатной темп-ре эти сополимеры устойчивы к действию конц. растворов к-т и окисляющих агентов, при повышенных темп-рах — к действию р-ров щелочей и к-т средних концентраций. Сополимеры горят только непосредственно в пламени; обладают устойчивостью к действию плесени, гнилостных микроорганизмов и моли.

Сополимеры В. с акрилонитрилом применяют гл. обр. для производства волокна (прочность при растяжении 20—40 *гс/текс*; относительное удлинение 10—30%), как электроизоляционные материалы, для покрытия роликов печатных машин и др. В качестве пластификаторов в эти сополимеры вводят акриловые и метакриловые эфиры касторового масла, а в качестве стабилизаторов термич. старения — бариевые и свинцовые соли жирных к-т C_6—C_{20}. Известен тройной сополимер В. с акрилонитрилом и бутадиеном, выпускаемый под названием д ж е о н п о л и б л э н д (США).

Сополимеры В. с м е т и л м е т а к р и л а т о м, содержащие 20% последнего, предназначены гл. обр. для производства непластифицированных прозрачных эластичных листовых материалов (в и н и п р о з), используемых в картографии, геодезии, конструкторских работах и др., а сополимеры с 14% метилметакрилата — для производства шлангов, электроизоляции кабелей и др. Сополимеры В. с э ф и р а м и а к р и л о в о й к-ты типа а с т р а л о н и м и п о л а м (ФРГ) химически устойчивы в воде, спиртах, бензине, уксусной, серной, соляной и разб. азотной к-тах, щёлоке и р-рах соды; не растворяются в большинстве растворителей, набухают в метиленхлориде и циклогексаноне; не горят; плотность 1,34 *г/см³*; прочность при статич. изгибе ~100 *Мн/м²* (~1000 *кгс/см²*). Их используют для изготовления кристально прозрачных листов, труб, профилированных изделий; пластифицированные сорта — для изготовления изделий кабельной пром-сти, ленолеума и др.

Сополимеры В. с б у т и л а к р и л а т о м (20—25% последнего) используют для получения электроизоляционных пластикатов и др. материалов, характеризующихся повышенной морозостойкостью (на 15—20 °С ниже, чем у обычных пластифицированных материалов на основе поливинилхлорида, причем расход пластифи-

каторов при изготовлении материала из сополимера В. с бутилакрилатом в 1,5—2 раза меньше).

Эти сополимеры типа лютофан (ФРГ) в виде 25%-ного р-ра в ацетоне и толуоле, 30%-ного р-ра в этилацетате или 40%-ного р-ра в этиленгликольацетате и ксилоле в смеси с алкидными смолами на основе тунгового масла используют как лаки, образующие водо- и химстойкие покрытия.

Сополимеры В. с винилизобутиловым эфиром (винофлекс, ФРГ) растворяются в ароматич. и хлорированных углеводородах, кетонах; устойчивы к действию морской воды, химич. агентов; не омыляются; атмосферостойки; т. размягч. 80 °С. Их используют для приготовления лаков, образующих антикоррозионные и химстойкие покрытия.

Сополимер В. со стиролом (геполит, ФРГ) — термостойкий, устойчивый к старению материал, используемый для изготовления покрытий для полов и пр.

Нек-рые другие сополимеры В. с небольшим (до нескольких %) содержанием второго мономера (алкилвиниловые эфиры, винилстеарат, винилацетат, высшие алкилакрилаты и др.) получают с целью улучшения перерабатываемости поливинилхлорида. В этом случае сомономер не оказывает влияния на свойства поливинилхлорида, а служит внутренним пластификатором. Т. к. производные малеиновой и фумаровой к-т повышают темп-ру размягчения поливинилхлорида, небольшие количества этих к-т вводят как добавки при получении поливинилхлорида.

Привитые и блок-сополимеры на основе В. или поливинилхлорида, в зависимости от природы второго компонента, характеризуются различными свойствами: а) негорючестью (полистирол, полиметилметакрилат, триаллилфосфат); б) высокими физико-механич. свойствами (простые или сложные аллиловые или метакриловые эфиры, напр. диалкилфталат, диаллилмалеинат, триаллилцианурат); в) повышенной растворимостью в органич. растворителях, что особенно важно при формовании из сополимеров пленок и волокон (акриламиды); г) высокой гибкостью и эластичностью (полиакрилаты); д) высокой ударной вязкостью и низким водопоглощением (каучуки); е) высокой адгезией (пиперилен, бутадиен, изопрен, акрилонитрил, бутилакрилат). Волокна с хорошей накрашиваемостью получают при полимеризации 4-винилпиридина в р-ре сополимера В. с винилацетатом в метилэтилкетоне при 70 °С. Прививкой производных акролеина или моноокиси бутадиена на поливинилхлорид или статистич. сополимеры В. в среде кетонов, ароматич или галогенсодержащих углеводородов получены привитые сополимеры, обладающие клеющими свойствами. Выпуск сополимеров на основе В., в том числе и с винилиденхлоридом (см. *Винилиденхлорида сополимеры*), составляет 4—7% от общего количества выпускаемых полимерных продуктов на основе В., включая и поливинилхлорид (см. *Винилхлорида полимеры*). Наблюдается тенденция к постоянному увеличению производства сополимеров винилхлорида.

Лит. Polymer handbook, ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, N. Y — [a o], 1966, p. 11; Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 1, М., 1959 (Итоги науки Хим. науки, 3), с. 299, 475, 461, Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Карбоцепные соединения, М., 1961 (Итоги науки. Хим. науки, 6), с. 293, Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Карбоцепные полимеры, М., 1967 (Итоги науки. Хим. науки, 9), с. 511; Кронман А Г., Федосеев Б. И., в сб.: Получение и свойства поливинилхлорида, М., 1968, с. 369, Коршак В А, Прогресс полимерной химии, М., 1965 с. 136, Пэйн Г. Ф, Технология органических покрытий, пер с англ., т. 1, Л., 1959, с. 566, Takemoto K., Kunststoffe, 57, № 9, 697 (1967).

К. С. Минскер.

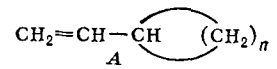
ВИНИЛЦИКЛОАЛКАНОВ ПОЛИМЕРЫ (polyvinylcycloalcanes, Polyvinylzykloalkane, polyvinylcycloalcanes).

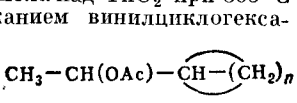
Винилциклоалканы (В.). Свойства нек-рых В. приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физические свойства винилциклоалканов (*1 мм рт ст.*=133,322 *н/м*)[2]

Винилциклоалкан	Темп-ра кипения, °С/*мм рт. ст.*	d_4^{20}	n_D^{20}
Винилциклопропан . . .	40,5—40,8/755	0,7157	1,4104
Винилциклобутан	68,0—68,5/753	0,7467	1,4210
Винилциклопентан . . .	98,8—99,0/755	0,7850	1,4336
Винилциклогексан . .	123/740; 85/15	0,8060—0,8090	1,4458—1,4470
Винилциклогептан . . .	160/762	—	1,4589
транс-1,2-Дивинил-1-метилциклобутан . .	39—40/38	—	1,4520
транс-1-Изопропенил-2-винилциклобутан . . .	40/33	—	1,4543
цис-1,3-Дивинилциклопентан	63—64/68	—	1,4532
цис-1,3-Дивинилциклогексан	98—100/85	—	1,4623

Моновинильные производные циклоалканов (*A*) получают дегидратацией метилциклоалкилкарбинолов или пиролизом их ацетатов; побочные продукты этих реакций — этилиденциклоалканы. Напр., при дегидратации метилциклогексилкарбинола над ThO_2 при 365 °С получают продукт с содержанием винилциклогексана 97,2%. При пиролизе ацетатов (n=4—6; Ac=CH_3CO) образуется смесь 56—67% В. и 44—33% этилиденциклоалканов, которую анализируют обычно газожидкостной хроматографией. Перспективный метод синтеза винилциклогексана — винилирование циклогексана ацетиленом в присутствии перекиси *трет* бутила под давлением 1,5 *Мн/м*² (15 *кгс/см*²) и 150 °С; выход 27%.

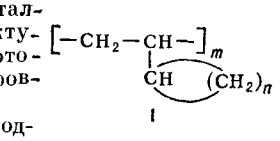




Бифункциональные производные (например, винилалкенилциклобутаны) синтезируют фотохимической димеризацией бутадиена или его смесей с изопреном, пипериленом или 2,3-диметилбутадиеном.

По химич. свойствам В. аналогичны α-олефинам. В. полимеризуются в присутствии катализаторов Циглера — Натта, а также радикальных и катионных инициаторов.

Полвинилциклоалканы (П.). В присутствии катализаторов Циглера — Натта В. полимеризуются с образованием кристаллизующихся полимеров структуры I высокой мол. массы; некоторые свойства таких полимеров приведены в таблице 2.



цис-1,3- Дивинильные производные циклопентана и циклогексана в присутствии катализатора Циглера — Натта полимеризуются по механизму циклополимеризации с образованием цепей, содержащих звенья бицикло-[3,2,1]-октана и бицикло-[3,3,1]-нонана соответственно.

Детальные данные о растворимости П., полученных на катализаторах Циглера — Натта, имеются только для поливинилциклогексана. Так, нефракционированный образец с [η]=1,0 *дл/г* [получен на системе $Al(C_2H_5)_3$—$TiCl_3$ (1,5 : 1)] растворим в кипящих бензоле и его алкил- и галогензамещенных, метилциклогексане, тетралине и декалине; нерастворим в кипящих метилэтилкетоне, нитробензоле, дихлорметане; образует 15%- и 25%-ные р-ры соответственно в кипящих *н*-гептане и *н*-нонане.

Таблица 2. Физические свойства поливинилциклоалканов

Поливинилциклоалкан	Характеристич. вязкость (растворитель и темп-ра), *дл/г*	Темп-ра плавления, °С	Степень кристалличности, %
Поливинилциклопропан, не растворимый в бензоле	—	230	Высококристаллич
Поливинилциклобутан, не растворимый в бензоле	—	228	То же
Поливинилциклопентан, не растворимый в эфире	0,56 (бензол, 30 °С)	260	То же
Поливинилциклогексан *,			
растворимый в гептане при 50 °С	0,20 (циклогексан, 30,4 °С)	280	45
растворимый в бензоле при 50 °С	0,30 (циклогексан, 30,4 °С)	320	43
не растворимый в бензоле при 75 °С	1,15 (циклогексан, 30 °С)	385	48
Поливинилциклогептан, не растворимый в эфире	0,39 (бензол, 30 °С)	300	Высококристаллич.

* Для поливинилциклогексана $[\eta]=1,18$ *дл/г* соответствует среднемассовой мол. массе $3\cdot10^{-5}$ (по данным светорассеяния)

Винилциклогексан в присутствии **катионных катализаторов** полимеризуется с образованием сравнительно низкомолекулярных аморфных полимеров структуры II, обусловленной гидридным сдвигом (см. *Изомеризационная полимеризация*). Напр., в присутствии $AlBr_3$ в среде C_2H_5Cl при —50 °С образуется полимер мол. массы 10 500 (т. размягч. 110 °С); в присутствии $AlCl_3$ при —100 °С получен продукт мол. массы 6500 (т. размягч. 112—116 °С). Винилциклопентан полимеризуется в р-ре (в C_2H_5Cl) в присутствии $AlBr_3$ при —110 °С с образованием олигомера мол. массы 950 (т. размягч. 58 °С), по структуре аналогичного продукту полимеризации на катализаторе Циглера (по ИК-спектру). При полимеризации винилциклопропана в присутствии $AlBr_3$ при —50 °С или $SnCl_4$ при —78 °С образуются олигомеры смешанной структуры.

$$[-CH_2-CH_2-\underset{\underset{(CH_2)_n}{|\!|}}{\underset{()}{C}}-]_m$$

На **окиснохромовом катализаторе** винилциклогексан полимеризуется так же, как и на катализаторе Циглера, образуя полимер с т. пл. 325 °С и т. стекл. 80 °С; $[\eta]=0,62$ *дл/г*. Процесс сопровождается изомеризацией винилциклогексана в этилиденциклогексан, к-рый инактивирует катализатор.

В присутствии **радикальных инициаторов** винилциклогексан сополимеризуется с малеиновым ангидридом; винилциклопропан полимеризуется с изомеризацией углеродного скелета и образованием полимера $[-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-]_n$ мол. массы $6\cdot10^3$.

Применение П. в настоящее время ограничено. 1,2-Дивинилциклобутан используют для получения аморфных вулканизуемых тройных сополимеров с этиленом и пропиленом в присутствии катализатов Циглера. Перспективны сополимеры винилциклогексана с этиленом, содержащие 5—10% последнего (с введением этилена снижается темп-ра стеклования полимера без существенного изменения темп-ры плавления). Благодаря хорошим диэлектрич. свойствам (диэлектрич. проницаемость и тангенс угла диэлектрич. потерь δ не изменяются от —180 до 160 °С) поливинилциклогексан перспективен в качестве высокочастотного термостойкого диэлектрика.

Лит. Клейнер В. И. [и др.], Пласт. массы, № 4, 3 (1967). Барсамян С. Т. [и др.], Пласт. массы, № 3, 13 (1968), Overberger C. G. [a. o.], J. Polymer Sci., pt A-1, 8, № 2, 359 (1970)

И. С. Лишанский.

ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА ПОЛИМЕРЫ — см. *Винилциклоалканов полимеры.*

ВИНИЛЦИКЛОПЕНТАНА ПОЛИМЕРЫ — см. *Винилциклоалканов полимеры.*

ВИНИЛЦИКЛОПРОПАНА ПОЛИМЕРЫ — см. *Винилциклоалканов полимеры.*

ВИНИПЛАСТ (viniplast) — жесткий термопластичный материал на основе поливинилхлорида. В состав винипласта входят поливинилхлорид, стабилизаторы (до 10% от массы полимера), смазывающие вещества (0,5—1,0%) и красители (до 10%); иногда в состав В. вводят также наполнители (до 200%), модификаторы (до 35%) и пластифицирующие агенты (до 5—10%). П. выпускается в виде заготовок (листы, стержни, трубы), полуфабриката (гранулят) или сухой смеси (порошок).

Состав. Для изготовления В. применяют **суспензионный или латексный поливинилхлорид** (см. *Винилхлорида полимеры*). На основе суспензионного полимера получают изделия более высокого качества и с меньшими затратами труда. В качестве **стабилизаторов** используют: 1) неорганич. и органич. соли свинца — для непрозрачных материалов; 2) органич. производные металлов II группы периодич. системы (производные Ba и Cd — для прозрачных материалов, Ca и Zn — для прозрачных нетоксичных материалов, Zn — для дешевых нетоксичных материалов, к-рые не подвергаются длительной переработке); 3) органич. производные четырехвалентного олова: дибутилоловокарбоксилаты — для прозрачных материалов с хорошей устойчивостью к действию света, диоктилоловокарбоксилаты — для прозрачных малотоксичных материалов, меркаптиды олова (преимущественно с диалкилоловокарбоксилатами) — для очень прозрачных материалов. Повышение атмосферо- и светостойкости В. достигается при использовании *антиоксидантов* (фенолы, бисфенолы с алифатич. заместителями в ядре), эпоксидов (эпоксидированные растительные масла и др.), хелатирующих агентов (органич. фосфиты) и светостабилизаторов (производные бензофенонов, бензотриазолов). Для материалов, соприкасающихся с пищевыми продуктами, стабилизаторами служат стеарат цинка, эпоксидированные растительные масла, меламин.

В качестве **смазывающих веществ** применяют алифатич. карбоновые к-ты и их кальциевые, кадмиевые, свинцовые и др. соли, низкомолекулярный полиэтилен, а также различные природные и синтетич. воска и минеральные масла.

Для получения окрашенных изделий используют **пигменты и красители** на основе фталоцианина. Белые изделия получают, применяя в качестве пигментов свинцовые стабилизаторы (свинцовые белила, трехосновный сульфат свинца, двухосновный фосфит свинца) и двуокись титана рутильной модификации.

Наполнители и модификаторы вводят в композицию для удешевления изделий и улучшения их эксплуатационных свойств. В качестве наполнителей применяют карбонат кальция, асбест, молотый кварц, древесную муку, активные глины, газовую сажу и др. Одни модификаторы (хлорированный полиэтилен, нек-рые виды каучуков, карбонат кальция, обработанный воском, и др.) значительно улучшают прочность В. на удар, но ухудшают его стойкость к химич. реагентам и атмосферным воздействиям, другие (изоцианаты вместе с полиэфирами или многоатомными спиртами) позволяют получать В. с более высокой темп-рой размягчения, большей твердостью и меньшей воздухопроницаемостью.

Пластификаторы вводят в очень незначительных количествах, гл. обр. для улучшения технологич. свойств и облегчения переработки материала.

Получение. В. получают в виде порошкообразной смеси путем смешения ингредиентов в быстроходных турбинных *смесителях* типа Хеншель, Папенмайер или Драйз, в смесителях с Z-образной мешалкой или в шнековых смесителях. Сухая порошкообразная смесь может быть непосредственно переработана в изделия или же из нее предварительно получают гранулы, таблетки или провальцованную массу. Последнюю перерабатывают в изделия сразу после снятия с вальцов, тогда как порошкообразную смесь, гранулы и таблетки можно нек-рое время хранить.

Гранулирование сухих смесей может осуществляться периодич. или непрерывным способом. В первом случае ингредиенты вначале смешивают в быстроходном смесителе (с разогревом и последующим охлаждением), а затем полученную смесь гранулируют в шнековом или дисковом грануляторе. По второму способу гранулирование проводят в одном аппарате — шнековом смесителе с двумя и более шнеками.

Таблетирование сухих смесей проводят на таблеточных машинах при давлении 40—100 *Мн/м²* (400—1000 *кгс/см²*), диаметр таблеток 20—60 *мм*, толщина 6—12 *мм*.

Для получения вальцованного В. смесь, приготовленную в смесителе с Z-образной мешалкой, подвергают термич. пластикации на двухвалковых вальцах при 160—175° С.

Свойства. В.— негорючий термопластичный материал; хорошо поддается механич. обработке на обычных станках; легко сваривается с помощью сварочного прутка горячим воздухом (230—250° С) и хорошо склеивается разнообразными видами клеев (в основном на основе поливинилхлорида и перхлорвиниловой смолы). Прочность сварных и клеевых соединений достигает 80—90% от прочности материала. В. устойчив к действию к-т, щелочей и алифатич. углеводородов; неустойчив к действию ароматич. и хлорированных углеводородов. Ниже приведены основные физич. свойства В.:

Прочность, *Мн/м²*(*кгс/см²*)	
при растяжении	40—60 (400—600)
при сжатии	80—160 (800—1600)
при изгибе	90—120 (900—1200)
Модуль упругости, *Гн/м²*(*кгс/см²*)	3—4 (30 000—40 000)
Относительное удлинение, %	10—25
Твердость по Бринеллю, *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	130—160 (13—16)
Теплостойкость по Мартенсу, °С	65—70
Темп-ра размягчения по Вика, °С	75—90
Темп-ра хрупкости, °С	75
Уд. теплоемкость, *кдж/(кг К)* [*кал/(г·°С)*]	— 1,13—2,14 [0,27—0,51]
Теплопроводность, *вт/(м К)*, [*ккал/(м ч °С)*]	0,15—0,16 [0,13—0,14]
Температурный коэфф. линейного расширения, $°C^{-1}$	$(65—80)\ 10^{-6}$
Водопоглощение за 24 *ч* (20 °С), %	0,4—0,6
Уд. электрич сопротивление	
объемное, *Том·м(ом см)*	1—10 (10^{14}—10^{15})
поверхностное, *Том(ом)*	100 (10^{14})
Электрич. прочность (20°С), *Мв/м*, или *кв/мм*	15—35
Диэлектрич. проницаемость при	
50 *гц*	4,1
800 *гц*	3,1—3,5
Тангенс угла диэлектрич. потерь,	
50 *гц*	0,04
1 *Мгц*	0,025

Переработка. Изделия из В. получают: 1) каландрованием; 2) прессованием; 3) экструзией; 4) литьем под давлением; 5) пневмо- и вакуумформованием.

Каландрованием провальцованной или гомогенизированной в двухшнековом экструдере массы получают пленочный В. (см. *Поливинилхлоридные пленки*).

Мелкие изделия (части вентилей, насосов, кранов и т. п.) прессуют из таблетированного В. (предварительно прогретого до 190°С) в горячей прессформе (120°С) или из холодной порошкообразной смеси в прессформе с темп-рой 170—180°С. Прессование проводят на гидравлич. прессах при давлении 40—80 *Мн/м²* (400—800 *кгс/см²*) и выдержке 0,5 *мин* на 1 *мм* толщины изделия. Листовой В. изготовляют горячим (170°С) прессованием пакетов, собранных из каландрованной пленки, на многоэтажных гидравлич. прессах при давлении 9 *Мн/м²* (90 *кгс/см²*) для получения листов толщиной до 10 *мм* и 5 *Мн/м²* (50 *кгс/см²*) — для листов толщиной от 10 до 20 *мм*. Из провальцованной массы штранг-прессованием получают трубы и профилированные изделия.

Экструзией гранул или порошкообразной смеси получают трубы, профилированные изделия, сварочный пруток и листовой материал, экструзией с раздувом — полые изделия. Гранулы перерабатывают на одношнековых экструдерах с переменной глубиной нарезки, имеющих степень сжатия 1,5—2,0 и отношение длины к диаметру шнека не меньше 15—20. При переработке порошкообразных смесей применяют экструдеры с зоной отсоса; отношение длины к диаметру шнека 20—24, степень сжатия до 3,5, темп-ра в корпусе экструдера 165—190°С, в головке 190—205°С; экструдат нуждается в интенсивном охлаждении. Экструзия В. осложняется близостью темп-р размягчения и разложения поливинилхлорида.

Литьем под давлением из гранул (в основном суспензионного поливинилхлорида) формуют разнообразные изделия различного профиля. При этом используют *литьевые машины* со шнековой предпластикацией [отношение длины шнека к диаметру 15—18, давление при впрыске 60—100 *Мн/м²* (600—1000 *кгс/см²*), темп-ра в материальном цилиндре 190—220°С, в форме 60—70°С].

Вакуумформованием из листов В. изготовляют крупные изделия различной конфигурации (ванны, раковины, барельефы, ящики и др.). Формование ведут при темп-ре материала 140—160°С.

Применение. В. применяют в качестве конструкционного коррозионностойкого материала в химич. пром-сти (для изготовления ванн, емкостей, трубопроводов, запорной арматуры, футеровки и т. п.); в системах водоснабжения, канализации, ирригации и мелиорации (трубы, фитинги и т. п.); в строительстве (отделочные материалы, кровельные листы, оконные переплеты и т. п.). В. используют также в качестве упаковочного материала для бытовых товаров (сосуды, контейнеры, флаконы и т. п.).

За рубежом В. известен под названием жесткий поливинилхлорид (rigid PVC, hart PVC, rigide PVC). В. выпускают во многих странах под торговыми названиями: бреон, корвик (Англия); децелит, хосталит, винидур (ФРГ); игелит (ГДР); винибан (Япония).

Производство В. впервые было организовано в Германии в 30-х годах XX в. (о структуре производства и потребления В. см. *Поливинилхлоридные пластмассы*).

Лит. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Е. Н. Зильбермана, М., 1968 Щупкий С. В., Пуркин В. С, Винипласт, М — Л., 1953, Николаев А Ф, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 2 изд., М.— Л., 1966, Пик И. Ш., Прессовочные, литьевые и поделочные пластические массы, М.— Л., 1964, Химия и технология полимеров, пер. с нем., т. 1—2, М.— Л, 1965—66, Справочник по пластическим массам, под ред. М. И. Гарбара [и др.], т. 1—2, М., 1967—69.

М. Л. Кербер.

ВИНОЛ — см. *Поливинилспиртовые волокна.*

ВИСКОЗА (viscose) — р-р ксантогената целлюлозы в разб. водном р-ре NaOH. Получение В.— сложный процесс (рис.), состоящий из след. основных стадий: 1) обработки исходной целлюлозы (Ц.) водным р-ром NaOH с целью получения так наз. щелочной Ц. (мерсеризация Ц.); 2) измельчения щелочной Ц. для увеличения ее уд. поверхности; 3) предсозревания щелочной Ц., во время к-рой она подвергается окислительной деструкции для снижения ее мол. массы; 4) взаимодействия щелочной Ц. с CS_2 (ксантогенирование); 5) растворения ксантогената Ц. с образованием В. и 6) подготовки В. к формованию (фильтрация, удаление воздуха). Все стадии, за исключением 4-й и 5-й, про-

водят в аппаратах непрерывного действия. В перспективе предполагается осуществление полностью непрерывного метода получения В.

Мерсеризация. В зависимости от аппаратурного оформления процесса концентрация р-ра NaOH составляет 220—280 *г/л*, темп-ра процесса 20—60°С, продолжительность 30—60 *мин*, модуль ванны (отношение объема щелочи к массе обрабатываемой целлюлозы) 3—50 *л/кг* При мерсеризации Ц. сильно набухает, ее низкомолекулярные фракции (гемицеллюлозы) растворяются и образуется щелочная Ц.:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + NaOH \rightleftarrows [C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n \quad I$$
$$\rightleftarrows [C_6H_7O_2(OH)_3\ NaOH]_n \quad II$$

В соответствии с различной реакционной способностью гидроксильных групп Ц. наиболее вероятно одновременное образование алкоголятов I и аддитивного соединения II. Степень замещения γ (число гидроксильных групп Ц., вступивших в реакцию, в расчете на 100 элементарных звеньев) составляет 100—110.

Мерсеризацию Ц. осуществляют в аппаратах периодич. (ванны-прессы) или непрерывного действия. Ванна-пресс представляет из себя металлич. емкость, в к-рой стоящие вертикально листы целлюлозы после обработки щелочью подвергаются отжиму с помощью горизонтально движущегося поршня. Аппарат рассчитан на загрузку 250—500 *кг* Ц.; цикл его работы ок. 2 *ч*. Более перспективны установки непрерывной мерсеризации, отжима и измельчения, производительность к-рых составляет 25 *т/сут*, степень отжима (отношение массы отжатой щелочной Ц. к массе исходной) — 2,8—3,2.

Измельчение. Степень измельчения щелочной Ц. характеризуется насыпной массой, оптимальные значения к-рой равны 100—200 *г/л*. Процесс осуществляют в аппаратах периодич. и непрерывного действия.

Предсозревание. Степень полимеризации исходной Ц. 1000—1200, в готовом волокне — 350—5500. Степень полимеризации снижается при мерсеризации, а также при предсозревании вследствие окислительной деструкции Ц. под действием кислорода воздуха. Продолжительность предсозревания в значительной степени определяется темп-рой: 8—10 *ч* при 35—40°С и 1,5—2 *ч* при 50—60°С. Добавки к щелочной Ц. катализаторов окислительной деструкции (солей Co, Mn, Fe, перекиси водорода и др.) приводят к сокращению времени предсозревания. Снижение мол. массы Ц. можно совместить с непрерывной мерсеризацией путем добавки к мерсеризационному р-ру щелочи H_2O_2. Измельчение в аппаратах периодич. действия при повышенных темп-рах также позволяет исключить предсозревание из технологич. цикла или свести его к минимуму. Предсозревание чаще всего осуществляют на ленточных транспортерах, в бункерах, в двухтрубных аппаратах с планетарно-вращающимися шнеками; возможно также проведение процесса во вращающихся трубах. Производительность этих аппаратов составляет 12—25 *т/сут*.

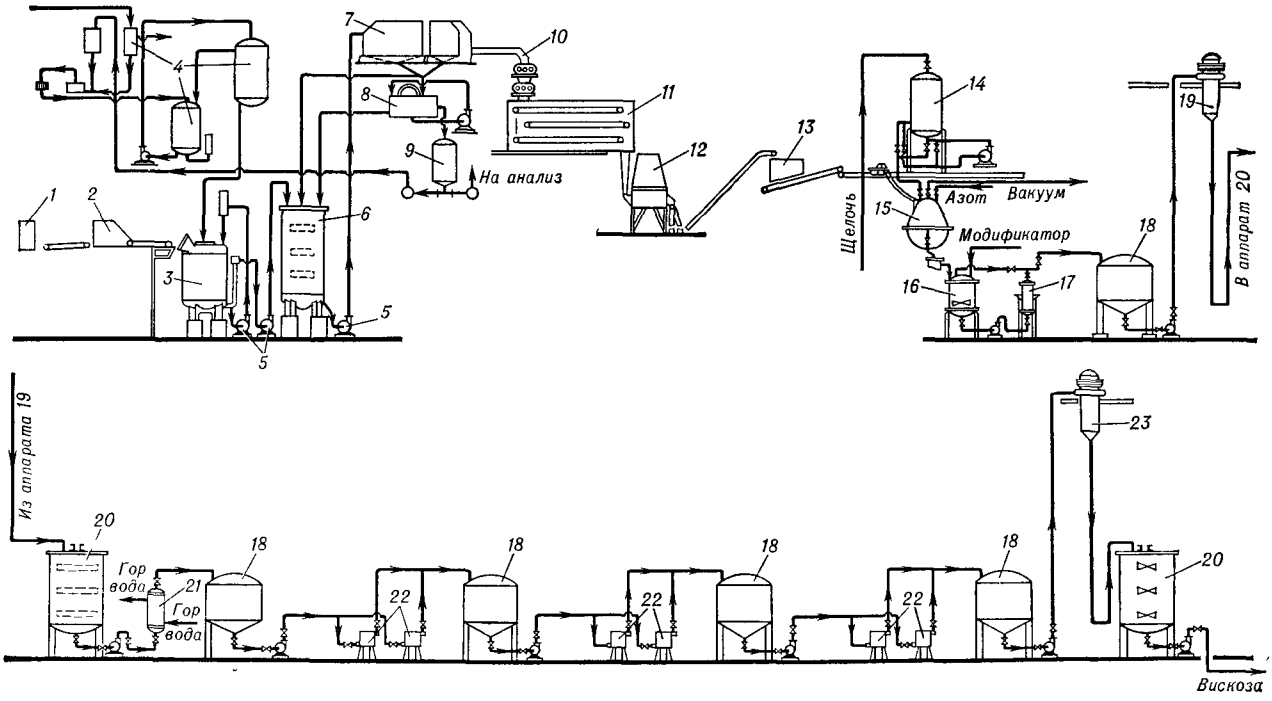
Ксантогенирование. Образование ксантогената происходит по реакции:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3\ NaOH]_n + nCS_2 \rightleftarrows \left[C\begin{matrix} \diagup O(OH)_2O_2H_7C_6 \\ =S \\ \diagdown SNa \end{matrix} \right]_n + nH_2O$$

При ксантогенировании наряду с основной протекает побочная реакция взаимодействия NaOH и CS_2:

$$6NaOH + 3CS_2 \longrightarrow 2Na_2CS_3 + Na_2CO_3 + 3H_2O$$

Ксантогенат Ц.— Na-соль целлюлозоксантогеновой к-ты; он имеет оранжевую окраску, обусловленную примесями побочных продуктов (свободный от примесей



Принципиальная технологическая схема получения вискозы *1* — весы, *2* — питатель, *3* — аппарат непрерывной мерсеризации, *4* — бачки для подготовки и дозировки щелочи, *5* — насосы, *6* — гомогенизатор, *7* — отжимной ситовый пресс, *8* — барабанный фильтр для отжимной щелочи, *9* — сборный бак для щелочи, *10* — измельчитель, *11* — аппарат для предсозревания щелочной целлюлозы, *12* — аппарат для охлаждения, *13* — весы, *14* — бак для щелочи (растворителя), *15* — ксантогенатор, *16* — растворитель, *17* — теплообменник (холодильник), *18* — промежуточные баки, *19* — установка для предварительного обезвоздушивания, *20* — гомогенизатор, *21* — теплообменник, *22* — рамные фильтры, *23* — установка для окончательного обезвоздушивания.

ксантогенат — светло-желтый). Расход CS_2 при ксантогенировании составляет 32—40% от массы α-целлюлозы; ок. 20—30% CS_2 расходуется на образование побочных продуктов.

В производственных условиях получают ксантогенат с γ=50—70. Такой продукт растворяется в разб. р-ре NaOH. Ксантогенат Ц.— неустойчивое соединение; под действием водного р-ра NaOH он распадается с образованием Ц., а выделившийся CS_2 реагирует с NaOH. Отдельные фракции ксантогената Ц. могут отличаться по γ и внутримолекулярному распределению тиокарбоновых групп. Полнота растворения ксантогената Ц. и качество В. в значительной степени зависят от равномерности распределения тиокарбоновых групп по длине макромолекулы.

Известно несколько типов конструкций аппаратов для ксантогенирования. Наиболее распространены ксантогенаторы емкостью 700—2000 *кг* (в расчете на Ц.). Общий цикл ксантогенирования составляет 2,5—3 *ч*; начальная темп-ра 20—25°С, конечная 28—32°С.

Растворение ксантогената. После окончания процесса в ксантогенаторах проводится начальная стадия растворения, для чего в аппарат добавляют водный р-р NaOH или воду. Для ускорения растворения массу после ксантогенатора пропускают через растирательную центрифугу. Растворяют ксантогенат в специальных аппаратах (растворителях) при 10—12°С в течение 1,5—5 *ч*.

Широко внедрен в промышленность метод получения В. в одном аппарате, т. н. ВА-аппарате, где осуществляются все стадии процесса получения В., вплоть до частичного растворения ксантогената. Характерная особенность процесса в ВА-аппарате — отсутствие отжима щелочной Ц. после мерсеризации; поэтому щелочь применяют в строго расчетных количествах, необходимых для получения вискозы заданного состава. Модуль ванны при мерсеризации обычно 3—3,6 *л/кг*. Для равномерного пропитывания Ц. щелочью при таком малом модуле темп-ру мерсеризации повышают до 50—60°С. Концентрация NaOH в р-ре составляет 250—280 *г/л*, длительность предсозревания — 2—2,5 *ч* (в случае введения катализаторов окислительной деструкции Ц. еще меньше). Т. к. при проведении процесса в ВА-аппарате отсутствует операция удаления низкомолекулярных фракций Ц., в этом случае необходимо применение облагороженной Ц. Общий цикл получения вискозы в ВА-аппарате 6—8 *ч*. Т. о., при использовании ВА-аппаратов резко ускоряется приготовление В. и соответственно уменьшаются капиталовложения и размеры производственных площадей. ВА-аппараты рассчитаны на загрузку 1000—1300 *кг* Ц.

Подготовка к формованию. В. подвергается 2—3-кратной фильтрации для очистки от загрязнений, затрудняющих последующее формование волокна, тщательно освобождается от пузырьков воздуха, к-рые попадают в В. при растворении ксантогената (пузырьки воздуха при формовании вызывают обрывы волокон). Типовое оборудование для фильтрации В.— рамные фильтрпрессы с поверхностью фильтрации 52—100 $м^2$; основные фильтровальные материалы — хлопчатобумажные, а также хлориновые ткани (с начесом или без него) различной плотности и крутки исходных нитей. Скорость фильтрации 15—40 *л* ($ч \cdot м^2$). Разрабатываются способы фильтрации В. через керамич. свечи, намывные слои. Удаление пузырьков воздуха из В. проводят в вакуум-аппаратах как непрерывного (15—25 $м^3$/*ч*), так и периодич. действия.

Подготовка В. к формованию занимает 20—40 *ч*. В этот период происходят изменения химич. состава В., к-рые наз. созреванием В. В водных р-рах ксантогенат постепенно омыляется, что приводит к понижению его γ. Кроме того, уменьшается содержание в В. свободного NaOH и CS_2 и повышается количество побочных продуктов. В результате изменения химич. состава ксантогената понижается устойчивость В. к действию коагулирующих реагентов. Вязкость В. в начале созревания понижается, а затем постепенно повышается и к концу процесса резко возрастает. Зрелость В. непрерывно повышается с увеличением времени созревания. Существенное влияние на скорость созревания оказывает темп-ра: с повышением ее на 1°С время созревания уменьшается на 8—10 *ч*.

Качество В. определяется ее составом, вязкостью, зрелостью, фильтруемостью и прозрачностью. Обычно в В. содержится 6,5—9% α-целлюлозы (в виде ксантогената) и 6,5—7,5% NaOH; остальное приходится на долю воды и небольшого количества примесей. Динамич. вязкость В. колеблется в пределах 3—10 $н \cdot сек/м^2$ (30—100 *пз*). Зрелость В. характеризует ее устойчивость к действию электролитов, к-рая зависит от степени сольватации ксантогената. Уменьшение γ ксантогената обусловливает частичную десольватацию макромолекул и приводит к понижению устойчивости р-ра.

Часто в В. добавляют различные вещества, напр. матирующие агенты (чаще всего TiO_2 в количестве 0,5—2% от массы Ц.), красители, модификаторы, поверхностно-активные вещества. Вискозное волокно, сформованное без матирующих агентов, обладает неприятным стеклянным блеском. В качестве модификаторов, оказывающих существенное влияние на условия формования волокна, его структуру и свойства, предложены различные классы соединений, растворимых в В.: четвертичные аммониевые основания, полиэтиленгликоли, алифатич. моноамины и полиамины и др.

При введении в В. красителей получают волокна с равномерной и устойчивой окраской. Крашение В. в массе менее трудоемко, чем крашение готового вискозного волокна. Для крашения В. в массе применяют стойкие к щелочам и к-там растворимые красители (сернистые, кубовые) и пигменты (кубовые, фталоциановые).

В. используют для получения *вискозных волокон* и пленок (целлофана — см. *Гидратцеллюлозные пленки*).

Лит. Роговин З. А., Основы химии и технологии производства химических волокон, т. 1, 3 изд., М.— Л., 1964, Конкин А. А. [и др.], Производство шинного корда, М.— Л., 1964; Конкин А. А., Панков С. П., Хим. волокна, № 5 (1967), Зозулина З. А., Конкин А. А., Основы технологии химических волокон, М., 1969. *А. А. Конкин.*

ВИСКОЗИМЕТРИЯ полимеров (viscometry, Viskosimetrie, viscosimétrie).

Содержание:

Капиллярная вискозиметрия 471
Ротационная вискозиметрия 478
Метод падающего шарика 483
Метод сдвига параллельных плоскостей (пластин) 484

Вискозиметрия полимеров — совокупность методов измерений вязкостных свойств полимерных систем. В общем случае эти свойства характеризуются зависимостью напряжения сдвига τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при различных темп-рах. Коэфф. пропорциональности, связывающий эти величины в ур-нии Ньютона ($\tau=\eta\dot{\gamma}$), наз. вязкостью η. Если зависимость τ от $\dot{\gamma}$ нелинейная (неньютоновские системы), то задачей В. является определение функции течения $\dot{\gamma}=f(\tau)$. В этом случае величина $\tau/\dot{\gamma}$ наз. эффективной вязкостью; она зависит от значений τ или $\dot{\gamma}$ (см. также *Вязкотекучее состояние* и *Реология*). Основными условиями измерения вязкости жидкостей и пластичных тел являются: 1) ламинарность потока; 2) прилипание жидкости к поверхности твердого тела, относительно к-рого она движется (относительная скорость на этой поверхности равна нулю); 3) пренебрежимо малое влияние инерционного фактора или возможность исключить его при обработке экспериментальных данных.

Для жидкостей и пластичных тел, для к-рых типична низкая сжимаемость, влиянием давления [до 20—30

*Мн/м*² (до 200—300 *кгс/см*²)] на вязкость или функцию течения обычно можно пренебречь. Измерения вязкости стремятся проводить в изотермич. условиях, т. к. надежный учет влияния темп-ры жидкости на результаты измерений затруднителен. Развитие профиля ламинарного потока всегда совершается в результате конечного деформирования среды. Это особенно важно для полимерных систем, проявляющих высокую эластичность.

Вязкость полимерных систем (от разб. р-ров до полимеров вблизи темп-ры стеклования) может различаться в 10^{15} раз. Кроме того, для многих систем η в зависимости от скорости и напряжения сдвига может изменяться более чем в 10^3 раз. Поэтому для измерения вязкости полимерных систем применяют обширный набор приборов — вискозиметров, к-рые позволяют определять η при изменении $\dot{\gamma}$ в 10^{10} раз. Практически для полимерных систем удается измерять η при ее измении в 10^6 раз. Дифференциальное ур-ние $dv/dx = -\tau/\eta$ (v — скорость, dv/dx — градиент скорости) для многих видов одномерных течений (плоские задачи) интегрируется в предположении неограниченности измеряемой среды и поверхностей, относительно к-рых она движется. Расчет поля напряжений сдвига в потоке осуществляется для ряда важнейших случаев одномерных течений достаточно просто. Также просто (только при условии $\eta = \text{const}$) производится в этих случаях расчет поля скоростей сдвига. В более общем случае нелинейной функции течения это выполнимо только для нескольких частных случаев одномерных течений. Экспериментально вязкость определяют абсолютными или относительными методами. В первом случае η рассчитывают на основании прямых измерений напряжений и скоростей сдвига. Такие измерения всегда связаны с многочисленными поправками (ограниченность поверхностей, относительно к-рых движется жидкость, и т. д.). Абсолютные измерения вязкости простых жидкостей с погрешностью порядка 0,1% являются образцовыми (обычно погрешность составляет более 0,5%).

По относительным методам η находят на основе сравнительных измерений — вискозиметры калибруются по жидкостям с известными вязкостями. Тогда во многих случаях можно избежать введения различных поправок и находить вязкость по простой формуле $\eta = k\theta$, где θ — величина, измеряемая в данном эксперименте (время истечения определенного объема жидкости, время перемещения шарика в жидкости на определенном пути и т. д.); k — константа вискозиметра, находимая по θ при опыте с калибровочной жидкостью, для к-рой известно значение η. При В. неньютоновских систем всегда следует пользоваться абсолютными измерениями вязкости.

Вязкость в основном определяют след. методами: капиллярной В., ротационной В., методом падающего шарика и методом сдвига параллельных плоскостей.

Капиллярная вискозиметрия — наиболее широко используемый и гибкий метод. При абсолютных измерениях непосредственно определяемыми величинами являются: радиус R и длина L капилляра, перепад давления на концах капилляра Δp и объемная скорость истечения (расход в единицу времени Q). Течение принимают установившимся ($\dot{\gamma} = \text{const}$) с развившимся профилем.

Для капилляров достаточно большой длины, полагая величину $\Delta p/L$ независящей от L, для любого цилиндрич. слоя радиуса r получают, что $\tau = r\Delta p/2L$. С другой стороны:

$$Q = \int_0^R 2\pi r v(r)\, dr$$

где v — линейная скорость на расстоянии r от оси капилляра. При интегрировании этого ур-ния для ньютоновских жидкостей получают $Q = \frac{\pi}{8}\frac{R^4 \Delta p}{\eta L}$ (закон Пуазейля). Т. к. напряжение сдвига на стенке капилляра $\tau_R = R\Delta p/2L$, то для ньютоновских жидкостей скорость сдвига на стенке капилляра $4Q/\pi R^3 = 4\bar{D}$, где $\bar{D}$ — средняя скорость сдвига.

В общем случае, когда функция течения нелинейная, монотонно возрастающая, скорость сдвига на стенке капилляра при тех же измеряемых параметрах (Δp и Q) выше, чем для ньютоновской жидкости, и определяется выражением $D_R = (3+b)\,\bar{D}$, где $b = d\lg\bar{D}/d\lg\tau_R$.

Поскольку зависимость $D_R(\tau_R)$ справедлива при любом значении R, она представляет функцию течения, описывающую вязкостные свойства среды при установившихся режимах ее деформирования. Для определения этой функции необходимо: 1) измерить совокупность соответствующих значений Δp и Q, внести нужные поправки (см. ниже), рассчитать τ_R и $\bar{D}$; 2) построить в двойных логарифмич. координатах зависимость $\bar{D}$ (τ_R); 3) отыскать графич. дифференцированием величины $d\lg\bar{D}/d\lg\tau_R$; 4) построить (или задать в табличном виде) функцию D_R (τ_R). Аналогично м. б. найдена зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига в каждом слое текущей среды, а именно $\eta^{-1} = \eta_к^{-1}(4-c)$, где $\eta_к$ — кажущаяся вязкость, равная $\tau_R/\bar{D}$; $c = d\lg\eta_к/d\lg\tau_R$.

Поправки к абсолютным измерениям вязкости. Абсолютные измерения вязкости на капиллярных вискозиметрах требуют оценки эффектов, характер влияния к-рых качественно показан на рис. 1. Для маловязких жидкостей при высоких скоростях их истечения из капилляра существенной м. б. поправка на кинетич. энергию струи (см. рис. 1, кривая *1*). Эта поправка обусловлена тем, что часть измеряемого перепада давления (Δp) расходуется на придание струе, выходящей из капилляра, конечной скорости. Поэтому «исправленный» перепад давления $\Delta p_{исп} = \Delta p - \rho\bar{v}^2/\alpha = \Delta p - \rho Q^2/\alpha\pi^2 R^4$, где $\bar{v}$ — средняя скорость истечения, ρ — плотность жидкости, α — поправочный коэфф., зависящий от распределения скоростей по радиусу капилляра; для ньютоновских жидкостей $\alpha \approx 1$. Отклонения от этого приближенного значения α (в пределах 0,7—2,0) обусловлены нецилиндричностью капилляра и концевыми эффектами (влиянием входного и выходного отверстий). Для неньютоновских сред, у к-рых напряжение сдвига зависит от скорости сдвига так, что $\tau = A\dot{\gamma}^n$ (A и n — константы), поправочный коэфф. $\alpha = (4n+2)(5n+3)[3-(3n+1)^2]^{-1}$ быстро возрастает с уменьшением n.

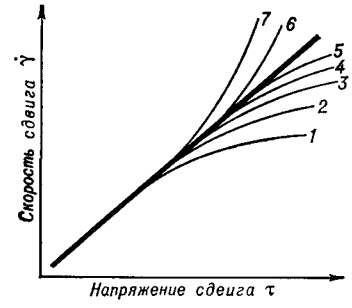


Рис. 1 Качественная характеристика влияния различных эффектов на кривую течения: *1* — изменения кинетич. энергии струи; *2* — потерь давления на формирование профиля потока, *3* — потерь давления на развитие высокоэластич. деформаций, *4* — инерционной турбулентности, *5* — сопротивления движению в резервуаре, *6* — эластич. турбулентности; *7* — тепловыделений.

Жидкость поступает в капилляр из вискозиметрич. резервуара. Поэтому линии тока сходятся к входу в капилляр, что обусловливает определенные потери давления в самом резервуаре. В капилляре тормозящее действие стенки передается на внутренние слои так, что профиль скоростей потока формируется на определенном расстоянии от входа. Т. к. формирование профиля

связано с определенными затратами энергии, перепад давления на входовом участке больше, чем на той же длине капилляра в зоне развившегося профиля скоростей. У ньютоновских жидкостей длина входового участка $L_{вх} \simeq 0{,}06$ Re, где Re — число Рейнольдса. Для неньютоновских жидкостей, не проявляющих высокой эластичности, функция течения которых м. б. аппроксимирована степенной зависимостью, предложен метод учета потерь на входовом участке капилляра (см. рис. 1, кривая *2*) и поправки на кинетическую энергию.

У полимерных систем, проявляющих высокую эластичность, на входе в капилляр могут развиваться большие обратимые деформации. Поэтому величина $L_{вх}$ и потери давления на входовом участке могут иметь очень большие значения. Без учета этого измерения вязкости полимерных систем часто оказываются некорректными (см. рис. 1, кривая *3*). Надежных методов расчета потерь давления на входе в капилляр и на входовом его участке, обусловленных высокой эластичностью, пока нет.

При экспериментальном определении потери оценивают длиной капилляра, на к-рой в зоне установившегося потока с развившимся профилем скоростей происходит перепад давления, равный этим потерям (при том же объемном расходе). Такую эффективную длину $L_э$ выражают в радиусах капилляра $L_э/R = m$. У полимерных систем, обнаруживающих высокую эластичность даже при низких значениях Re, значение m может составлять от нескольких единиц до десятков и даже сотен. Величина m всегда возрастает с увеличением скорости сдвига.

Наличие входовых эффектов равносильно тому, что эффективная длина капилляра как бы увеличивается на mR, поэтому $\tau_R = R\Delta p/2\,(L + mR) = \Delta p/2\,(L/R + m)$. Если принять, что определяемая т. обр. величина τ_R однозначно связана с $\overline{D}$, то при $\overline{D} = \text{const}$ должна выполняться линейная зависимость Δp от L/R. Поэтому значение m можно определить, построив график зависимости Δp от L/R. Этот метод определения m предполагает проведение измерений на нескольких капиллярах с различными отношениями L/R. Простейший прием учета входовых потерь требует использования двух капилляров разной длины (L_1 и L_2), но одинакового радиуса, причем длина более короткого из них должна быть больше $L_э$. Измерения на обоих капиллярах должны производиться при одинаковых расходах или пересчитываться на одинаковые расходы. Тогда

$$\tau_R = \frac{R}{2}\,\frac{\Delta p_1 - \Delta p_2}{L_1 - L_2}$$

Возникновение инерционной турбулентности вызывает повышение сопротивления (см. рис. 1, кривая *4*) и кладет предел измерениям вязкости. Для ньютоновских жидкостей при течении их в цилиндрич. капиллярах критич. значение числа Рейнольдса $\mathrm{Re}_{кр} = 2R\bar{v}/\nu$, где ν — кинематич. вязкость, равная η/ρ. Для неньютоновских сред, функция течения к-рых аппроксимируется степенной зависимостью $\tau = A'\overline{D}^{n'}$ (где A' и n' — эмпирич. параметры), критич. значение Re м. б. принято равным 2100, но для этих жидкостей Re вычисляют по ф-ле

$$\mathrm{Re} = (2A')^{n'}\,\bar{v}^{2-n'}\rho A' 8^{n'-1}$$

Однако известно, что с уменьшением n' турбулентность наступает при возрастающих критич. значениях Re. Более общий критерий наступления инерционной турбулентности дан Н. Рианом и Н. Джонсоном. Он оправдывается и для пластичных сред.

В разб. р-рах нек-рых полимеров резкое повышение сопротивления течению, типичное для перехода от ламинарного к турбулентному режиму при высоких значениях Re, может оказаться сдвинутым в сторону более высоких скоростей, чем для чистого растворителя.

Для высоковязких сред следует учитывать сопротивление их перемещению в резервуаре, к-рое зависит от его заполненности, а если в эксперименте используется поршень, выталкивающий среду в капилляр, то и сопротивление его перемещению в резервуаре. Это приводит к отклонению от прямой на рис. 1 (кривая *5*).

Эластическая турбулентность. У полимерных систем, отличающихся высокой эластичностью, при больших напряжениях сдвига [для многих полимеров в конденсированном состоянии при $\tau > 0{,}1$ *Мн/м*^{2} (10^6 *дин/см*^{2})] возникает эластич. турбулентность. Она проявляется в нарушениях установившегося течения (пульсации потока) и профиля скоростей, а также в различных искажениях формы струи, вытекающей из капилляра. Последнее обычно используется в капиллярной В. для визуальной регистрации наступления эластич. турбулентности.

В зависимости от природы полимерной системы переход от установившегося ламинарного режима течения к сильной эластич. турбулентности совершается в интервалах изменения напряжений и скоростей сдвига различной протяженности. Эластич. турбулентность приводит к увеличению эффективной скорости сдвига (см. рис. 1, кривая *6*). При очень резко выраженной эластич. турбулентности $d\,\lg\dot{\gamma}/d\,\lg\tau \to \infty$.

Предложены различные критерии наступления эластич. турбулентности, однако ни один из них не м. б. использован для установления предельных режимов течения, при к-рых в условиях эластич. турбулентности еще допустимы измерения вязкости. Достижение эластич. турбулентности, оцениваемое по нарушению цилиндричности струи полимера, вытекающей из капилляра, м. б. сдвинуто в сторону более высоких напряжений и скоростей сдвига использованием плавного перехода от резервуара к капилляру, т. е. насадки перед капилляром с острым углом на входе (порядка 15°).

Основные причины неинвариантности функции течения. Неинвариантность функции течения относительно размеров капилляров, исключающая возможность непосредственной оценки вязкости по результатам замеров Δp и Q, чаще всего бывает связана со след. причинами.

1. При течении среды происходит тиксотропное разрушение (изменение) ее структуры. Это особенно существенно для конц. дисперсных систем, у к-рых при постоянной скорости сдвига стационарное состояние иногда достигается только после огромной деформации (большие длительности деформирования). Исключение этого эффекта, как и исключение входовых эффектов, в принципе производится применением капилляров достаточно большой длины и использованием для расчета вязкости перепада давления на тех участках, где градиент давления по длине канала м. б. принят постоянным. Исходя только из опытов с капиллярами разной длины, эффекты входовых потерь и тиксотропного разрушения структуры системы различить практически невозможно. Предварительное деформирование системы на высоких скоростях сдвига может существенно облегчить достижение стационарного состояния при ее течении в капилляре.

2. В конц. дисперсных системах с маловязкой дисперсионной средой часто обнаруживается неинвариантность кривых течения относительно радиусов капилляров, особенно резкая при низких значениях скоростей и напряжений сдвига. Это обусловлено обогащением пристенного слоя дисперсионной средой, что снижает сопротивление системы деформированию. Этот пристенный эффект внешне проявляется как пристенное скольжение. С увеличением скоростей и напряжений сдвига концентрация дисперсной фазы в различных слоях системы выравнивается, что приводит к снижению или полному исчезновению пристенного эффекта. При оценке влияния пристенного скольжения на результаты

измерений в капиллярных вискозиметрах исходят из предположения, что скорость движения среды относительно стенки капилляра определяется скачком скорости в пристенном слое (скорость «скольжения» —σ), а также скоростью сдвига ламинарно перемещающихся слоев в объеме. Если σ — однозначная функция напряжения сдвига, то $\overline{D}=D_{об}+\sigma\ (\tau_R)/R$. Измерение $\overline{D}$ для капилляров с различными R при нескольких постоянных значениях τ_R позволяет определить функции течения $D_{об}(\tau_R)$ и скольжения $\sigma\ (\tau_R)$. Этот метод (М. Муни) прекрасно оправдывается для дисперсных систем.

3. У полимерных сред, проявляющих высокую эластичность в сочетании с большой вязкостью, при повышении скоростей и напряжений сдвига обнаруживается неинвариантность функции течения относительно радиусов капилляров так, что с уменьшением R значение $\overline{D}$, отвечающее заданному τ_R, возрастает. Это приписывается скольжению полимера относительно стенки капилляра и связывается с изменением структуры полимера в зоне действия наивысших напряжений — ориентацией макромолекул и приближением граничного слоя к твердообразному состоянию. Это явление иногда предшествует развитию эластич. турбулентности. Метод Муни для расчета скорости пристенного скольжения полимерных систем имеет ограниченное значение.

При течении вязких сред с высокими скоростями сдвига возможны значительные тепловыделения, что приводит к разогреву среды и повышению эффективной скорости сдвига (см. рис. 1, кривая 7). Капиллярные вискозиметры в этом отношении наиболее удобные приборы, т. к. тепло отводится из капилляра вместе с потоком среды. Учитывая трудность введения поправок, связанных с тепловыделением, необходимо следить за темп-рой среды, выходящей из капилляра.

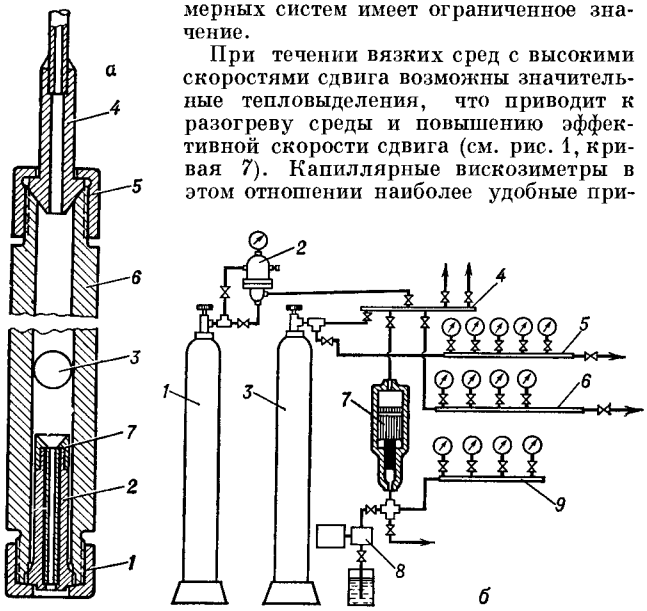


Рис 2 Капиллярный вискозиметр постоянных давлений (КВПД) *а* — вискозиметрический резервуар *1* — накидная гайка, *2* — стальная оправка капилляра, *3* — шарик, выполняющий роль плавающего поршня, *4* — штуцер для подвода газа или жидкости, *5* — накидная гайка, *6* — корпус, *7* — сменные насадки. *б* — система задания и поддержания постоянного давления *1* — баллон с инертным газом, *2* — автоматич. регулятор давления газа, *3* — баллон-маностат, *4* — линия откачки газа из полимерной системы, загруженной в резервуар, и подачи в него газа из баллонов *1* или *3*, *5* и *6* — манометрич. пульт замера давления газа или вакуума, *7* — гидравлич мультипликатор, *8* — насос, питающий мультипликатор полисилоксановой жидкостью, *9* — манометрич. пульт измерения давления.

Известны три типа капиллярных вискозиметров для абсолютных измерений, работающих при: 1) постоянных перепадах давления (Δp=const); 2) постоянных расходах (Q=const); 3) непрерывно изменяющихся режимах истечения; в последнем случае кривую течения можно определить в ходе одного опыта. Конструктивно проще приборы, работающие при Δp=const. Метод непрерывно изменяющихся режимов течения можно использовать для систем с достаточно быстро устанавливающимися режимами течения. Он рекомендуется для массовых измерений и всегда требует проверки правильности полученных результатов (применительно к системам определенной природы) на основе измерений при Δp=const или Q=const.

Важнейшие капиллярные вискозиметры для абсолютных измерений. Удобным вискозиметром постоянных давлений, пригодным для измерений вязкости в очень широких ее пределах, является капиллярный вискозиметр постоянных давлений КВПД (рис. 2). Он рекомендуется для расплавов термопластов, эластомеров и конц. р-ров полимеров, вязкость к-рых может изменяться от 10^2 до 10^7 *н·сек/м²* (от 10^3 до 10^8 *пз*). Вискозиметрич. резервуар (рис. 2, *а*) заполняется полимерной системой (10—80 *г*) и помещается в кольцевую электрич. печь или жидкостной термостат. В зависимости от вязкости вещества и задаваемых напряжений сдвига выбирается давление, к-рое может изменяться от долей *Мн/м²* до 60 *Мн/м²* (от долей *кгс/см²* до 600 *кгс/см²*). При постоянном давлении измеряется расход (массовый). Усовершенствованный вариант прибора (КВПД-2) позволяет автоматически регистрировать перемещения плавающего поршня и тем самым объемный расход вещества.

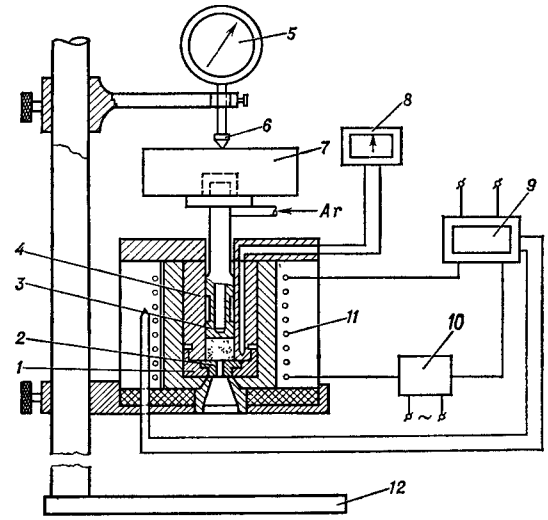


Рис. 3. Микровискозиметр МВ-2 *1* — накидная гайка, *2* — капиллярная насадка, *3* — шток, *4* — вискозиметрич. резервуар, *5* — микрометр; *6* — игла микрометра, *7* — груз; *8* — милливольтметр, *9* — терморегулирующий потенциометр, *10* — автотрансформатор, *11* — нагревательная спираль, *12* — стойка.

Для измерения вязкости [от 10^3 до 10^6 *н·сек/м²* (от 10^4 до 10^7 *пз*)] малых количеств высоковязких полимерных материалов при повышенных темп-рах может служить микровискозиметр МВ-2 (рис. 3). Объемный расход полимера определяется визуально по перемещению стрелки индикатора часового типа, игла к-рого следует за движением поршня, выталкивающего полимер под действием лежащего на поршне груза.

Удобный вискозиметр постоянных расходов, наз. экструзионным реометром MCER (рис. 4), основан на использовании установки «Инстрон» (США) для испытания материалов на растяжение и сжатие с различными заданными скоростями. Он м. б. использован примерно в том же диапазоне вязкостей, что и вискозиметр КВПД. Движущейся крестовине установки задается постоянная

скорость перемещения вниз, что приводит к выталкиванию полимерной системы штоком, закрепленным в нижней части крестовины. Сопротивление перемещению штока автоматически регистрируется по нагрузке на балку и записывается на потенциометре. Для измерений требуется примерно столько же вещества, что и для вискозиметра КВПД.

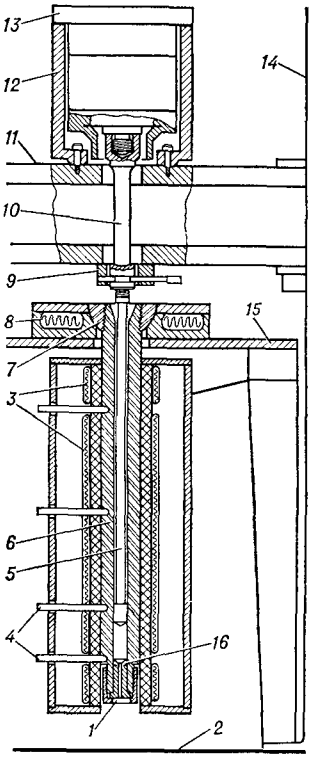


Рис. 4. Вискозиметрич. измерительный узел экструзионного реометра (MCER) *1* — капилляр, *2* — опорная плита, *3* — нагревательные спирали, *4* — термопары (4 шт.), *5* — шток; *6* — вискозиметрич. резервуар, *7* — посадочное гнездо, *8* — кольцевой обогреватель, *9* — щеколда, *10* — растягиваемый стержень, *11* — перемещающаяся крестовина, *12* — цилиндр, *13* — крышка; *14* — опорная колонна, *15* — кронштейн; *16* — уплотнение капилляра.

В СССР широко распространен капиллярный вискозиметр с непрерывно изменяющимся режимом течения (рис. 5), наз. автоматич. капиллярным вискозиметром АКВ-2. При расслаблении пружины шток выталкивает из вискозиметрич. резервуара вещество (ок. 1 *мл*) через капилляр с непрерывно уменьшающейся скоростью. Ординаты на барабане самописца определяют перепады давления в капилляре; наклон касательных к записанной на нем кривой дает скорость истечения вещества. Вискозиметр АКВ-2 удобен для р-ров полимеров с диапазоном вязкости от неск. *н·сек/м²* до неск. тысяч *н·сек/м²* (от десятков до десятков тысяч пуаз). В пром-сти изготовляются также усовершенствованные модификации этого прибора.

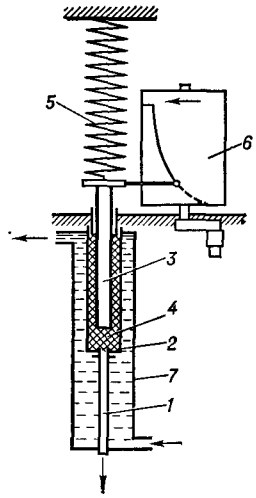


Рис. 5. Автоматич. капиллярный вискозиметр (АКВ-2): *1* — капилляр; *2* — вискозиметрич. резервуар; *3* — шток; *4* — испытуемое вещество, *5* — пружина; *6* — барабан самописца, *7* — термостатный сосуд.

Стеклянные вискозиметры для относительных измерений вязкости. В лабораторной практике наиболее распространены стеклянные вискозиметры, используемые для относительных измерений вязкости маловязких жидкостей. Все они основаны на измерениях времени истечения определенного объема жидкости через калиброванный капилляр. Для ньютоновских жидкостей обычно используют простейшую возможность — течение под действием собственного веса. При этом должна соблюдаться определенная средняя высота гидростатич. столба, зависящая прежде всего от объемного заполнения вискозиметра жидкостью. Высота гидростатич. столба жидкости изменяется во время ее истечения. Поэтому форму и размеры резервуара, из к-рого вытекает жидкость, подбирают такими, чтобы большую часть времени высота гидростатич. столба была близка к средней. Для неньютоновских жидкостей измерения проводятся при постоянном давлении газа [до 40 *кн/м²* (300 *мм рт. ст.*)], по сравнению с к-рым изменением высоты столба жидкости можно пренебречь.

Если используется метод измерения вязкости при движении жидкости только под действием собственного веса, то на выпускаемых промышленностью вискозиметрах м. б. измерены вязкости в пределах примерно от 0,3 до 10^5 *сст* (1 *сст* = 1 *мм²/сек*). При задании внешнего давления газа верхний предел измерений вязкости повышается в десятки раз. Напряжения сдвига в этих вискозиметрах могут изменяться соответственно от 1 до 15 и 500 *н/м²* (от 10 до 150 и 5000 *дин/см²*), скорости сдвига (при времени истечения от 3 до 10 *мин*) — от $1\cdot10^{-4}$ до $1{,}5\cdot10^4$ *сек*$^{-1}$. Погрешность измерения вязкости обычно ок. 1%.

В зависимости от тех или иных задач измерений используют вискозиметры различной конструкции. Обычно для измерений требуется от 1 до 10 *мл* жидкости. Наиболее совершенны вискозиметры с висящим уровнем жидкости (рис. 6). Вытекающая из капилляра жидкость растекается по стенкам резервуара-приемника так, что поддерживается постоянный ее уровень у выхода из капилляра. Это исключает необходимость регулировки объемного заполнения вискозиметра и учета его изменения под влиянием колебаний темп-ры.

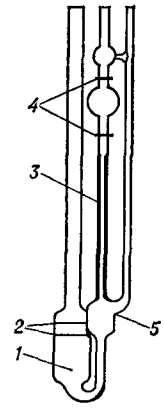


Рис. 6. Капиллярный вискозиметр Уббелоде с висящим уровнем *1* — приемный резервуар, *2* — зона уровней наполнения, *3* — капилляр, *4* — метки, ограничивающие рабочий объем, *5* — зона висящего уровня.

На измерение относительной вязкости могут влиять след. факторы: 1) кинетич. энергия струи жидкости, вытекающей из капилляра; 2) различие поверхностного натяжения у испытуемого образца и у жидкости, к-рая использовалась для калибровки вискозиметра; 3) замедленное стекание вязкой жидкости со стенок резервуара. Наиболее существен первый из них. Для капилляров с плавным расширением на конце $\nu=\eta/\rho=\theta(k+k'p)-k''/\theta^2$, где ν — кинематич. вязкость; p — внешнее давление; ρ — плотность жидкости; θ — время ее истечения, k, k' и k'' — константы, определяемые на основе измерений с тремя жидкостями, имеющими известные вязкости. Если необходимо определить только постоянные k и k'', используются жидкости, вязкости к-рых должны различаться примерно в пять раз. При правильном выборе вискозиметров (по времени истечения) поправкой на кинетич. энергию можно пренебречь.

Капиллярные вискозиметры, на к-рых измеряют относительную вязкость, имеют очень большое значение при определении характеристич. вязкости. Отличительная особенность этих приборов — необходимость измерений при последовательных разбавлениях р-ра одного и того же образца полимера. Для трудно растворимых полимеров измерения проводят при повышенных темп-рах в атмосфере инертного газа. Обычно для этого используют стеклянные вискозиметры (типа вискозиметра Менчика), недостатком к-рых является хрупкость и сложность в обращении.

Ротационная вискозиметрия. В ротационных приборах наиболее широко применяют два сочетания измерительных поверхностей: концентрич. цилиндры и плос-

кость с конусом, ось к-рого 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).

Для цилиндрич. кольцевого зазора достаточно большой высоты напряжение сдвига в слое радиусом r равно $M/2\pi r^2 H$. Скорость сдвига $\dot{\gamma} = r d\omega/dr$, где ω — угловая скорость ламинарно перемещающихся слоев среды. Для ньютоновских жидкостей при вращении внутреннего цилиндра

$$\int_0^{\Omega} -d\omega = \Omega = \frac{M}{2\pi\eta H} \int_{R_в}^{R_н} \frac{dr}{r^3}$$

откуда

$$\eta = \frac{M}{4\pi H\Omega}\left(R_в^{-2} - R_н^{-2}\right)$$

В более общем случае при установившемся течении жидкостей

$$-d\omega = \frac{dr}{r} f\,(M/2\pi r^2 H) = \frac{d\tau_R}{2\tau_R} f\,(\tau_R)$$

и

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_в}^{\tau_н} f\,(\tau)\,\tau^{-1}\,d\tau$$

Это ур-ние просто решается в двух случаях:

1) Для узкого зазора между цилиндрами оно аппроксимируется выражением

$$\Omega = f\,(\tau_в)\ln a, \text{ где } a = \frac{R_н}{R_в} = \frac{\tau_в^{-2}}{\tau_н^{-2}}$$

Тогда

$$\dot{\gamma} = f\,(\tau_в) \simeq \Omega/\ln a \simeq \Omega/\ln\,(1 + \Delta R/R_в) \simeq \frac{\Omega R_в}{\Delta R}$$

где $\Delta R = R_н - R_в$. 2) Если $R_н \gg R_в$, то после дифференцирования интегрального уравнения

$$f\,(\tau_в) = \dot{\gamma}_в = -2d\Omega_в/d\ln\tau_в$$

непосредственно из опыта получают совокупность значений $\Omega_в$ и M (и соответственно $\tau_в$), строят график $\Omega_в$ в функции $\ln\tau_в$ и находят производные этой функции для разных значений $\tau_в$, что дает в конечном счете функцию $\dot{\gamma} = f(\tau)$.

Если зазор между цилиндрами нельзя принять пренебрежимо малым по сравнению с радиусами цилиндров, отыскание функции течения осложняется. Удобнее всего след. решение:

$$\dot{\gamma}_в = f(\tau_в) = \frac{\Omega}{m}\left[1 + m\ln a + \frac{(m\ln a)^2}{3} + \frac{(\ln a)^2}{3}\left(dm/d\ln\tau_в\right)\right]$$

где $m = d\ln\Omega/d\ln\tau_в$. Если $m\ln a < 0{,}2$, то с погрешностью меньше 1% можно ограничиться первыми двумя членами суммы; при $m\ln a$ от 0,2 до 1 следует учитывать все члены приведенного выше выражения. Практически определение функции течения складывается из след. операций: 1) находят совокупность значений Ω и M (а следовательно, и $\tau_в$), строят в двойных логарифмич. координатах зависимость $\Omega(\tau_в)$ и определяют графич. дифференцированием соответствующие производные; 2) сообразуясь со значениями $m\ln a$, пользуются одним из указанных приближений для вычисления $\dot{\gamma}_в$. Рассмотренный метод расчета важен также для оценки приближения, с к-рым находят функцию течения, когда для узких зазоров принимают $\dot{\gamma} = \Omega R_в/\Delta R$.

Важнейшая поправка, к-рую приходится вносить в результаты измерений вязкости в приборах с коаксиальными цилиндрами, определяется влиянием дна. Ее находят, проводя серию измерений M и Ω при разных значениях H. Если M/Ω линейная функция H, то экстраполяцией ее к значению $M/\Omega = 0$ находят величину $H = H_0$. Для вычисления константы вискозиметра пользуются эффективной высотой $H + H_0$. Иногда для исключения концевых эффектов применяют охранные кольца.

В приборах с коаксиальными цилиндрами сильное влияние на развитие инерционной турбулентности оказывает центробежная сила. Поэтому критич. значение Re зависит от того, какой из цилиндров вращается. Оно значительно выше, если вращается внешний цилиндр.

У вискозиметров типа конус — плоскость угол α обычно не превосходит нескольких градусов, и поля напряжений и скоростей сдвига в зазоре между измерительными поверхностями м. б. приняты с высоким приближением однородными. В этом простейшем и чаще всего встречающемся случае $\dot{\gamma} = \Omega/\alpha$; $\tau = 3M/2\pi R^3$ и соответственно $\eta = 3\alpha M/2\pi R^3\Omega$. Развитие инерционной турбулентности для приборов типа конус — плоскость несущественно, т. к. из-за возможности выброса исследуемой жидкости из зазора между конусом и плоскостью под действием центробежной силы они не могут применяться при таких же высоких скоростях, как и приборы с коаксиальными цилиндрами. Встречаются ротационные приборы комбинированного типа с сочетанием цилиндрич. и конич. измерительных поверхностей.

Некоторые особенности измерений на ротационных приборах. Скорость сдвига, к-рая входит в ф-лу 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 м. б. найдена зависимость необратимой деформации от времени и значение ее производной для каждого заданного момента времени.

Эластич. турбулентность в ротационных приборах проявляется в разрывах среды и ее локальных отрывах от измерительных поверхностей при заданной Ω и, как следствие этого, в колебаниях измеряемого крутящего момента. Этот эффект ограничивает предел измерений вязкости при высоких напряжениях и скоростях сдвига.

Измерения вязкости на ротационных приборах для сред, проявляющих высокую эластичность, м. б. связаны с большими трудностями. При высоких напряжениях и скоростях сдвига они м. б. практически непреодолимыми из-за проявления *Вайссенберга эффекта*, обусловливающего выползание среды из зазора между измерительными поверхностями, что сопровождается снижением измеряемого крутящего момента. Во избежание этого требуется герметизация рабочего зазора между измерительными поверхностями.

Для сильно структурированных сред, проявляющих *тиксотропию*, режимы установившегося течения, когда справедливы приведенные выше методы расчета η по данным измерений Ω и M, обычно достигаются только после длительного деформирования на заданном режиме. Если продолжительность его недостаточна, то зависимости Ω (M), получаемые при возрастающих и снижающихся значениях переменных, не совпадают — возни-

кают петли гистерезиса. Это следует учитывать при использовании вискозиметров с программированным изменением режимов течения. Кроме того, для этих сред результаты измерений вязкости на ротационных и капиллярных приборах могут расходиться таким образом, что вязкости на установившемся режиме в ротационном приборе оказываются ниже, чем замеренные на капиллярном вискозиметре.

Пристенный эффект у конц. дисперсных систем м. б. ослаблен использованием рифленых измерительных поверхностей. Однако при этом, во избежание сильного возмущения потока даже при низких скоростях сдвига, необходимо использовать достаточно широкие зазоры между этими поверхностями. Размер зазора определяется по расстоянию между противостоящими выступами. Оценка предельно допустимых скоростей, при к-рых на приборах с рифлеными поверхностями появляются значительные погрешности измерений, представляет сложную, пока не решенную задачу.

Рифленые измерительные поверхности используют также в приборах, предназначаемых для В. высоковязких полимерных материалов (резиновые смеси и т. д.). Однако нет никаких данных о том, как влияют рифления

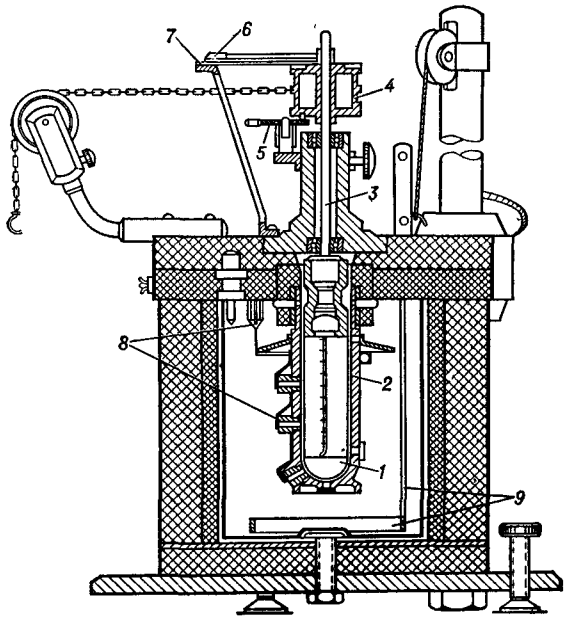


Рис. 7. Вискозиметр РВ-7: *1* — внутренний, вращающийся цилиндр, *2* — наружный цилиндр, *3* — вращающийся вал, *4* — шкив; *5* — фиксатор шкива; *6* — стрелка; *7* — неподвижный циферблат, *8* — отверстия для термопар, *9* — ручная мешалка.

на поток высокоэластичных сред, проявляющих большие обратимые деформации. Метод учета пристенного эффекта в приборах с коаксиальными цилиндрами не получил распространения, т. к. требует проведения опытов с внутренними цилиндрами различных радиусов.

В вязких средах при высоких напряжениях и скоростях сдвига возможно значительное тепловыделение (пропорциональное $\tau\dot{\gamma}$), что особенно существенно для ротационных приборов. Теоретич. вычисление поправок на тепловыделение затруднительно. Улучшение теплоотвода и снижение изменения темп-ры в зазоре между измерительными поверхностями достигается прежде всего сужением зазора. Эффективно также контролируемое снижение темп-ры термостатирующей жидкости.

Использование ротационных приборов для относительных измерений вязкости очень удобно в случае ньютоновских жидкостей. Приборы рекомендуется калибровать по жидкостям с вязкостями, близкими к измеряемым.

Важнейшие ротационные вискозиметры для полимерных систем. Ротационные вискозиметры различаются формой измерительных поверхностей, способами приведения их во вращение и измерения крутящих моментов. Для установившихся режимов деформирования, на к-рых обычно измеряют вязкость, способ задания и измерения крутящих моментов и скоростей движения измерительных поверхностей не имеет значения. На нестационарных режимах деформирования чаще всего используются след. методы: постоянной скорости сдвига (постоянной скорости движения измерительных поверхностей) и постоянного напряжения сдвига (постоянного крутящего момента); непрерывно изменяющихся скоростей и напряжений сдвига.

В СССР наиболее широко распространен вискозиметр РВ-7 (рис. 7), в к-ром вращающийся внутренний цилиндр приводится в движение падающими грузами; этот прибор наиболее пригоден для вязких ньютоновских жидко-

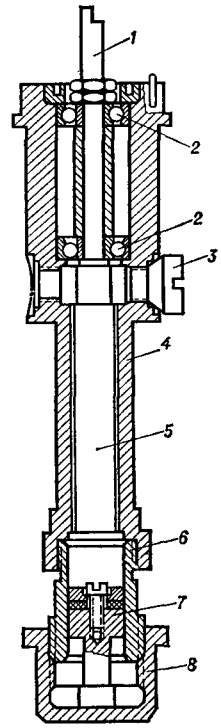


Рис. 8. Рабочий узел пластовискозиметра ПВР-2: *1* — хвостовик ротора, *2* — прецизионные радиально-упорные подшипники; *3* — пробка; *4* — корпус, *5* — внутренний цилиндр, *6* — корпус винтового пресса, *7* — поршень, *8* — накидной колпачок.

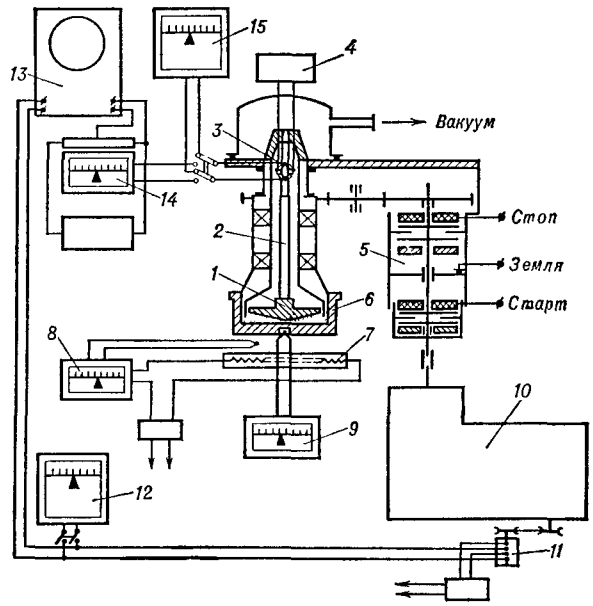


Рис. 9. Эластовискозиметр РЭВ-1: *1* — конус; *2* — труба; *3* — тензометрич. датчики, *4* — источник питания тензометрич. датчиков; *5* — электромагнитная муфта, *6* — чашка с плоским дном; *7* — электронагреватель; *8* и *9* — потенциометры (регулирующий и регистрирующий темп-ру); *10* — привод с бесступенчатым регулированием скоростей, *11* — тахометр, *12* — электронный потенциометр для регистрации скорости вращения, *13* — катодный осциллограф; *14* — потенциометр, *15* — электронный потенциометр для регистрации крутящих моментов.

стей с диапазоном вязкости от нескольких *н·сек/м²* до нескольких тысяч *н·сек/м²* (от десятков до десятков тысяч пуаз).

Для малых количеств (ок. 1 *мл*) вязких жидкостей и пластичных сред удобен пластовискозиметр ПВР-2 (рис. 8). Он пригоден для измерений в диапазоне вязкости от неск. *н·сек/м²* до десятков тысяч *н·сек/м²* (от десятков до сотен тысяч пуаз).

Для высоковязких полимерных систем [от 10^2 до 10^6 *н·сек/м²* (от 10^3 до 10^7 *пз*)] удобен вискозиметр РЭВ-1 (рис. 9).

За рубежом наиболее распространены вискозиметры «Ротовиско» (рис. 10) и «Ферранти — Шарли» (рис. 11). В последнем приборе возможно автоматич. изменение скорости вращения одной из измерит. поверхностей по заданной программе.

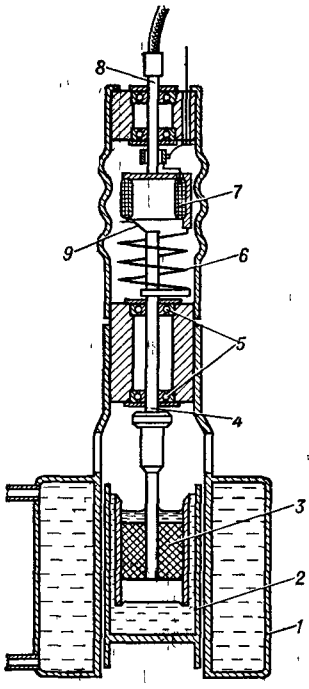


Рис. 10. Измерительный узел вискозиметра «Ротовиско»: *1* — корпус, *2* — наружный неподвижный цилиндр, *3* — внутренний вращающийся цилиндр; *4* — ведущий вал, *5* — прецизионные подшипники; *6* — спиральная пружина; *7* — реостатный датчик измерителя моментов; *8* — ведомый вал, *9* — движок, закрепленный на валу *4*.

Ротационная В. имеет большое значение, т. к. при соответствующем выполнении ротационные приборы для измерений вязкости могут одновременно с этим использоваться для широкого круга реологич. исследований.

Метод падающего шарика. Этот метод пригоден только для измерений ньютоновской вязкости и используется обычно для вязких жидкостей. При измерениях η по этому методу требуется значительное количество вещества (десятки *мл*). В случае систем, проявляющих неньютоновское поведение, необходимы контрольные измерения η др. методами, гарантирующими, что по методу падающего шарика действительно определяется ньютоновская вязкость. Вязкость определяют по установившейся скорости v падения шарика радиуса R из материала плотностью ρ в жидкости плотностью ρ_0. Если падение происходит по оси цилиндра радиуса $R_ц$, то, согласно Факсену и Ладенбургу:

$$\eta_{исп} = \eta\,[1 + 2{,}104\,(R/R_ц) + 2{,}09\,(R/R_ц)^2 - 0{,}95\,(R/R_ц)^5]\,c^{-1}$$

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 ур-ние позволяет находить вязкость при $R/R_ц \leqslant 0{,}32$. Если $R/R_ц < 0{,}06$, 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 условие удовлетворяется при $v < 1$ *см/сек*.

В простейшем случае вискозиметры с падающим шариком представляют собой градуированный цилиндр с пробкой, имеющей центрально расположенную по оси трубку, направляющую падение шарика.

Метод сдвига параллельных плоскостей (пластин). Этот метод применяется для измерений вязкости при низких скоростях сдвига как ньютоновских, так и неньютоновских систем. Наряду с вязкостью этот способ позволяет определить широкий круг реологич. параметров; используется для высоковязких систем [$\eta = 10 - 10^9$ *н·сек/м²* ($10^2 - 10^{10}$ *пз*)]. При измерениях по этому методу необходимы очень небольшие количества вещества. Пренебрегая краевыми эффектами, принимают, что при движении плоских пластин параллельно друг другу осуществляется простой сдвиг. Тогда $\eta = \frac{h}{S}\frac{F}{v}$, где h — расстояние между плоскостями; S — поверхность контакта образца с пластинами; F — действующая сила; v — скорость движения одной пластины относительно другой. В современном виде этот метод допускает автоматич. регистрацию с высокой точностью перемещений движущейся пластины при действии постоянной силы или измерение силы при постоянной скорости движения одной из пластин. Заполнение высоковязким веществом зазора между пластинами производится при повышенных темп-рах. 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 к-рого обычно составляет от десятков до сотен *мкм*. Наибольшие трудности использования этого метода встречаются при работе с эластомерами. При должном оформлении метод сдвига параллельных пластин позволяет производить измерения η с погрешностью, не превышающей нескольких %.

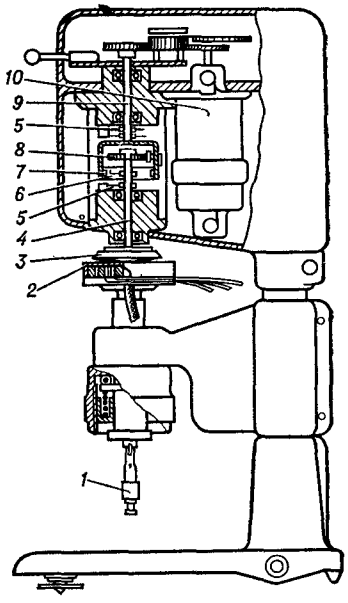


Рис. 11. Вискозиметр «Ферранти — Шарли»: *1* — микрометрич винт, *2* — диск, *3* — конус, *4* — ведомый вал, *5*, *6* — щетки, *7* — прецизионный реостатный датчик; *8* — спиральная пружина; *9* — ведущий вал, *10* — электродвигатель.

Лит. Белкин И. М., Виноградов Г. В., Леонов А. И., Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов, М., 1968, Van Wazer J. K. [a. o.], Viscosity and flow measurement, N. Y.— L., 1963; Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И., Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, М., 1963, Хатчек Э., Вязкость жидкостей, пер с англ., М.— Л., 1932, Шлихтинг Г., Возникновение турбулентности, пер. с нем., М., 1962.

Г. В. Виноградов.

ВИСКОЗНЫЕ ВОЛОКНА (viscose fibres, Viskosefasern, fibres de viscose) — искусственные волокна, получаемые из природной целлюлозы по вискозному способу. В зависимости от назначения В. в. производят в виде непрерывных нитей (текстильных и технических, преимущественно кордных) и штапельного волокна. Последнее выпускают различных типов — обычной прочности, высокопрочные, извитые, полинозные (хлопкоподобные — см. *Полинозные волокна*); вырабатывают их в виде нарезанных на штапельки волокон (длиной 40—120 *мм*) или в форме жгута. Производство В. в. складывается из ряда технологич. стадий, к главнейшим из к-рых относятся получение прядильного р-ра — *вис-*

Условия формования и свойства вискозных волокон

Тип волокна	Содержание компонентов осадительной ванны, *г/л* или *кг/м³*			Скорость формования, *м/мин* (*м/сек*)	Число отверстий в фильтре	Прочность, *гс/текс* (1 *гс/текс* = 10 *мн/текс*)	Относит. удлинение, %	Линейная плотность (толщина), *текс*
	H_2SO_4	Na_2SO_4	$ZnSO_4$					
Непрерывные текстильные нити	120—150	260—320	15—20	70—100 (1,17—1,67)	15—100	16—18	18—27	0,278—0,167
Высокопрочные технич. нити (корд) . . .	70—115	150—220	80—100	35—55 (0,6—1)	800—1500	38—55 *	12—16	0,167—0,101
Штапельное волокно обычное . . .	110—140	300—340	6—20	60—80 (1—1,33)	3200—50 000	16—18	20—30	0,167—0,101
извитое .	100—105	280—300	15—20	—	»	»	»	»
высокопрочное	85—90	140—170	55—70	35—40 (0,6—0,67)	»	35—45	14—16	»
полинозное . .	25—80	40—50	0,3—0,6	20 (0,33)	»	40—70 (80—100) **	10—12	»

* Прочность для волокна супер II составляет 38—40 *гс/текс*, супер III—44—46 *гс/текс*, супер IV—50—55 *гс/текс* ** При добавлении в осадительную ванну 10 *г/л* (10 *кг/м³*) формальдегида и пластификационной вытяжке 300—600%

козы, формование нитей, их отделка и сушка, а для непрерывных нитей и текстильная подготовка (кручение и перемотка).

При формовании нитей вискозу с помощью шестеренчатого дозирующего насосика подают через фильтр-палец (для дополнительной фильтрации) и червяк к фильере с диаметром отверстий 50—80 *мкм*, погруженной в р-р осадительной ванны (рис.).

Наиболее широкое распространение получил одновалентный способ формования (см. *Формование химических волокон*). Под влиянием компонентов осадительной ванны ксантогенат целлюлозы высаживается из р-ра в виде нитей и разлагается до гидратцеллюлозы. Важная стадия формования — вытягивание волокна, в результате чего повышается его прочность. Пластификатором при вытягивании служит горячая вода (90—95 °С), содержащая небольшое количество компонентов осадительной ванны. Степень вытягивания определяется видом вырабатываемого волокна и составляет от 20 до 100%, а при производстве полинозного волокна 200—600%. Условия формования и основные показатели различных В. в. приведены в таблице.

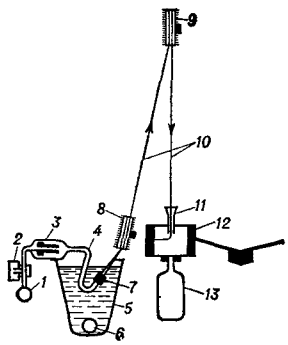


Схема формования вискозной нити на двухсторонней центрифугальной прядильной машине (показана одна сторона машины) *1* — вискозопровод, *2* — дозирующий насосик; *3*—фильтр-палец, *4* — червяк; *5* — корыто для осадительной ванны; *6* — трубопровод для осадительной ванны, *7* — фильера, *8* и *9* — нижний и верхний диски, *10* — нить; *11* — воронка, *12* — центрифугальная кружка, *13* — электроверетено.

Состав осадительной ванны. Основной компонент осадительной ванны — H_2SO_4 нейтрализует NaOH, содержащуюся в вискозе, разлагает ксантогенат целлюлозы и побочные продукты:

$$[C_6H_9O_4OC{=}S]_n + nH_2SO_4 \longrightarrow nNaHSO_4 + nCS_2 + (C_6H_9O_4OH)_n$$
$$\quad\quad\quad

гается без участия Zn^{2+}, вследствие чего образуется структура ядра.

Для увеличения в волокне доли структуры оболочки необходимо увеличить концентрацию $ZnSO_4$, снизить концентрацию H_2SO_4 и повысить устойчивость вискозы. Повышению структурной однородности способствует ориентация элементов структуры вдоль оси волокна при его вытягивании. Для получения полностью структурно однородного волокна в вискозу необходимо добавлять т. наз. модификаторы, механизм действия к-рых еще не выяснен. Однако известно, что в их присутствии замедляется нейтрализация NaOH и, как следствие, Zn^{2+} до разложения ксантогената проникает на всю глубину нити. Активное действие модификаторов проявляется при высокой концентрации $ZnSO_4$ (60—90 *г/л*, или *кг/м*^{3}) в осадительной ванне и при наличии в вискозе Na_2CS_3. Благодаря применению модификаторов удалось повысить прочность технических нитей (до 55 *гс/текс*) и значительно улучшить их динамич. свойства. Технология приготовления прядильного р-ра при производстве всех видов В. в. почти одинакова, существенные различия в технологич. схеме начинаются лишь со стадии формования волокон.

Текстильные нити. Эти нити формуют по бобинному, центрифугальному и непрерывному способам. Бобинный способ, заключающийся в приеме некрученой свежесформованной нити на жесткую вращающуюся бобину, имеет ряд недостатков и постепенно утрачивает свое значение. Наиболее широкое распространение получил центрифугальный способ, при к-ром нить по выходе из осадительной ванны вначале вытягивается (20—30%) между двумя вращающимися дисками и затем поступает в центрифугальную кружку, насаженную на электроверетено (~ 9000 *об/мин*). На пути между вторым диском и кружкой нить подвергается кручению. В кружке нить укладывается в виде кулича массой не менее 500 *г*. Прядильные центрифугальные машины м. б. одно- и двухсторонними. После формования, вытягивания и кручения нить в форме кулича подвергают на специальном «проходном» аппарате отделке, к-рая состоит из следующих операций: 1) промывка водой для удаления компонентов осадительной ванны; 2) десульфурация (удаление серы) с помощью Na_2SO_3, NaOH и др. (см. *Отделка химических волокон*); 3) отбеливание (для нитей, используемых в производстве тканей, окрашиваемых в светлые тона) под действием H_2O_2 или NaClO; 4) *авиважная обработка* для придания нитям мягкости, эластичности и снижения их электризуемости.

После отделки кулич отжимают и сушат в сушилках тоннельного типа горячим воздухом. Предложен способ сушки токами высокой частоты, при к-ром резко сокращается время сушки и улучшаются свойства нитей. Высушенные нити перематывают и в виде бобин или шпуль массой 1,5—2,0 *кг* отправляют потребителю. Возможен выпуск текстильных нитей на сновальных валиках массой до 240 *кг* или отправка нитей потребителю в виде куличей.

В СССР разработан непрерывный способ формования и отделки текстильных нитей на машинах ПНШ-180-И, отличающихся от зарубежных машин подобного типа большей производительностью и конструкцией основных узлов. На этих машинах отделочные операции производятся на двух вращающихся продольных цилиндрах, нижний из к-рых погружен в отделочный р-р. Текстильные нити, полученные по непрерывному способу, обладают более однородными физико-механич. свойствами; ткани из таких нитей имеют равномерную окраску.

Кордные нити. Эти нити производят непрерывным способом на машинах вертикального или горизонтального типа, где одновременно осуществляются формование, вытягивание, промывка, сушка, замасливание и предварительное кручение волокна. После этого кордную нить подвергают дополнительному кручению и ткачеству. Вначале крутится одиночная нить, затем скручиваются две или три нити в обратном направлении; соответственно получается двух- или трехстренговый корд. Кордным нитям придают высокие крутки: первая — порядка 480 витков на 1 *м*, вторая (трощение) — 360—400 витков на 1 *м*. При кручении прочность волокна несколько падает, но одновременно возрастает относительное удлинение и улучшаются динамич. свойства. Кордные нити должны иметь повышенную по сравнению с текстильными нитями прочность, высокие термостойкость и теплостойкость. Благодаря регулированию тонкой физич. структуры волокна путем подбора специальных сортов целлюлозы, составов вискозы, осадительных ванн и модификаторов в последние годы созданы новые типы кордов (супер II, III, IV — см. таблицу). Кордные ткани выпускают в виде рулонов массой 400—750 *кг*. См. также *Кордные нити и ткани*.

Штапельное волокно. Особенность производства этого вида В. в. — применение фильер с большим числом отверстий, причем производительность прядильных машин составляет до 30 *т/сут* (разрабатываются машины производительностью 50 *т/сут*). К осн. оборудованию, помимо прядильных машин, относятся отделочная машина и сушилка. Все эти аппараты, связанные транспортными приспособлениями, составляют единый агрегат, работающий по поточному методу.

Пучок волокон (жгутик) с каждого прядильного места или нескольких мест может в зависимости от конструкции машины подвергаться вытягиванию непосредственно на прядильной машине между двумя вращающимися дисками или же на отдельном устройстве по выходе из машины после объединения всех жгутиков в один общий жгут. После формования и вытягивания жгут режется на отдельные пучки волокон (штапельки) на специальных резальных машинах, являющихся частью агрегата, и направляются на отделку или же отделываются в виде жгута. Преимущественно вырабатывается резаное штапельное волокно. Отделка его осуществляется на машинах, состоящих из большого числа секций, между к-рыми располагаются отжимные вальцы. Операции при отделке аналогичны тем, к-рые применяют при отделке текстильных нитей.

Применение вискозных волокон. Ткани из В. в. обладают хорошим внешним видом, легко окрашиваются в различные цвета; штапельные В. в. смешивают с натуральными и синтетич. волокнами и с успехом перерабатывают на оборудовании, применяемом в хлопчатобумажной и шерстяной пром-сти. По сравнению с большинством синтетич. волокон В. в. имеют более высокие гигиенич. свойства вследствие высокого влагопоглощения, что особенно важно для многих изделий широкого потребления. Хорошие прочностные и усталостные характеристики дают возможность использовать В. в. в ассортименте технич. изделий. Так, при замене хлопкового корда, выполняющего роль силового каркаса в шинах, высокопрочным вискозным кордом резко повышается ходимость шин и уменьшается расход каучука на их производство.

Лит. Роговин З. А., Основы химии и технологии производства химических волокон, т. 1, 3 изд., М.— Л., 1964; Конкин А. А. [и др.], Производство шинного корда, М.— Л., 1964, Конкин А. А., Папков С. П., Хим. волокна, № 5 (1967); Зазулина З. А., Конкин А. А., Основы технологии химических волокон, М., 1969. *А. А. Конкин.*

ВИСКОЗНЫЕ ПЛЕНКИ — см. *Гидратцеллюлозные пленки*.

ВЛАГОПРОНИЦАЕМОСТЬ полимеров (moisture permeability, Feuchtigkeitspermeabilität, perméabilité à l'humidité) — способность полимерных материалов пропускать водяные пары при наличии градиентов давления водяных паров или темп-ры. В. характеризуется коэффициентом влагопроницаемости, значение к-рого зависит от состава и струк-

туры полимера, градиента концентрации воды в полимере и темп-ры. Коэфф. В. определяется из общего ур-ния диффузионной проницаемости (см. *Газопроницаемость*) и выражается массой паров воды, прошедшей в единицу времени через единицу площади при единичном градиенте концентрации или давления [обычно *кг/(м·сек·н/м²)* и *г/(см·ч·мм рт. ст.)*]. Допустимые значения коэфф. В. полимерных материалов для конкретных условий эксплуатации устанавливаются соответствующими стандартами [1 *г/(см·ч·мм рт. ст.)* = $= 208 \cdot 10^{-9}$ *кг/(м·сек·н/м²)*].

Механизм переноса водяных паров через полимеры зависит от размера и характера влагопоглощения. 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 ряда систем полимер — вода диффузия может рассматриваться как «условно-фиковская» в случае применения закона Фика в форме

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right) \qquad (1)$$

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

Для описания концентрационной зависимости применяют полуэмпирич. выражение вида

$$D = D_{c=0}e^{\alpha c} \qquad (2)$$

где α — константа; $D_{c=0}$ — коэфф. диффузии, экстраполированный к нулевой концентрации влаги. Коэфф. D наиболее резко меняется в области малых концентраций влаги.

Диффузия паров воды через полимерные стекла иногда не подчиняется закону Фика даже с учетом концентрационной зависимости коэфф. D. Эти случаи наз. аномальной или «нефиковской» диффузией. Коэфф. В. при аномальной диффузии зависит от времени и напряженного состояния полимера. Достаточно ясных представлений о причинах аномальных явлений при диффузии в застеклованных полимерах пока нет. Предполагают, что изменение коэфф. В. во времени может быть вызвано медленным изменением структуры полимера или внутренними напряжениями, возникающими при набухании на одной из сторон мембраны и влияющими на свойства другой стороны. Коэфф. В. уменьшается с понижением гидрофильности, увеличением степени кристалличности и числа поперечных связей в полимере. Темп-рная зависимость коэфф. В. (W) выражается ур-нием вида

$$W = W_0 e^{-E/RT} \qquad (3)$$

где W_0, E и R — константы (при c=const); T — абсолютная темп-ра. Коэфф. В. [$W \cdot 10^{-8}$, *г/(см·ч·мм рт. ст.)*] полимерных пленок при 20—25 °С приведены ниже:

Полидиметилсилоксан	20
Полиизопрен (*цис*-изомер)	5—10
Поли-ε-капроамид (капрон)	4—8
Полиметилметакрилат (органич. стекло)	3—4
Полиэтилентерефталат (лавсан)	2—5
Полистирол	2—4
Поливинилхлорид	1,3
Полиизобутилен	0,4
Полиэтилен низкой плотности	0,2—0,4
Поливинилиденхлорид	0,06
Политетрафторэтилен (фторопласт-4)	0,01—0,04
Политрифторхлорэтилен (фторопласт-3)	0,006—0,015

Коэфф. В. может быть определен манометрическим, весовым, радиоизотопным и др. методами. В манометрич. методе измеряется скорость падения разрежения в соединенной с манометром эвакуированной камере, «замкнутой» испытуемой пленкой. Весовые методы очень просты и получили широкое распространение при технич. определениях коэфф. В. Один из них заключается в периодич. взвешивании содержащего воду стаканчика, «замкнутого» испытуемой пленкой и помещенного в эксикатор с осушителем. В последнее время большое значение получило определение коэфф. В. полимерных материалов с помощью водяных паров, меченных радиоактивными изотопами, напр. тритием.

Лит.: Long F. A., Watt J., J. Polymer Sci., 21, № 99, 554 (1956); Frisch H. L., J. Chem. Phys., 37, № 10, 2408 (1962) Fujita H., Fortschr. Hochpolymeren-Forsch., 3, H. 1, 1 (1961); Morgan P. W., Ind. Eng. Chem., 45, № 10, 2296 (1953); Роджерс К., в сб.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, М., 1968, с. 229; Михайлов М. М., Влагопроницаемость органических диэлектриков, М.— Л., 1960.

С. А. Рейтлингер.

ВЛАЖНОСТЬ полимеров (humidity, Feuchtigkeit, humidité) — содержание свободной влаги в полимере, выраженное в % к его массе. Влага поглощается полимером в результате сорбции, первоначально накапливаясь в поверхностном слое, а затем распределяясь в объеме материала путем диффузии. Поэтому В. полимеров определяется относительной влажностью среды, продолжительностью пребывания полимера во влажной атмосфере и размерами его частиц; равновесное содержание влаги и время его достижения м. б. найдены из изотермы сорбции.

Решающие факторы, влияющие на В. полимеров,— химич. состав и строение макромолекул, упорядоченность структуры полимера и др. Способность полимерного материала сорбировать влагу зависит также от типа применявшихся при получении полимера эмульгаторов и катализаторов, полноты их отмывки, режима сушки полимера, а также от способности каждого из ингредиентов полимерного материала поглощать влагу.

Количество влаги в т. наз. воздушно-сухом продукте (равновесное содержание влаги в полимере при данной влажности воздуха) м. б. весьма значительным (до 4% у поликапролактама, 1,5% у полиамида П-68, до 2% у фенопластов, до 0,2% у полиформальдегида).

Известно несколько методов определения В. полимеров. Простейший из них — сушка навески до постоянной массы в сушильном шкафу (105±3 °С) или с помощью инфракрасного нагревателя. В. жидких и низкоплавких полимеров часто определяют методом азеотропной дистилляции — удалением влаги в виде азеотропа с последующим измерением ее объема в ловушке Дина — Старка. Наиболее точные результаты дает определение влаги с помощью реактива Фишера (иодпиридин-метанольный р-р, в состав которого входит SO_2; в присутствии влаги выделяется молекулярный иод). Этот метод неприменим при наличии в полимере меркаптанов, перекисей, карбоновых к-т, тиосульфатов и др.; кроме того, он более сложен.

В. существенно влияет на поведение полимеров при переработке и качество готовых изделий (прочностные показатели, диэлектрич. свойства, прозрачность и др.). Повышенная В.— одна из основных причин брака (пористость, вздутия, пузыри и раковины, отслоение поверхностного слоя и др.) при формовании изделий различными методами. Поэтому В. для большинства полимерных материалов является нормативным показателем. Ниже приводится нормируемая В. (в %) нек-рых полимерных материалов:

Полиэтилен	0,1
Полипропилен	0,1
Полистирол	0,02—0,05
Полиформальдегид	0,2
Поликарбонат	0,2
Поликапролактам	0,4
Полиамид П-68	0,4
Полиамид АК-7	0,4
Аминопласты	2—4
Поливинилхлорид эмульсионный *	0,3—0,5

* В связи с термич. нестойкостью поливинилхлорида его В. определяют по потере массы за 2 *мин* при 100—110 °С.

Поливинилхлорид суспензионный	0,8—1,0
Натуральный каучук (смокед-шит, светлый креп)	0,2—0,9
Бутадиен-стирольный каучук, Бутадиен-нитрильный каучук	до 1,0
Хлоропреновый каучук	0,8—1,0

Для снижения В. до требуемых пределов полимерные материалы перед переработкой необходимо сушить.

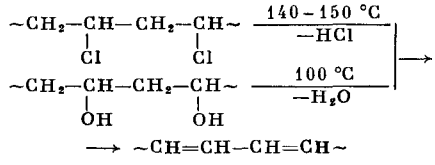
Лит.. Анализ полимеризационных пластмасс, под ред. В. Д. Безуглого, М.— Л., 1965, Пик Н. Ш. [сост.], Прессовочные, литьевые и поделочные пластические массы, М.— Л., 1964. Накамура А., Хим. и технол полимеров, № 9, 70 (1964); Проворов В. Н. [и др.], Методы анализа сырья и материалов резиновой промышленности, М., 1960, Кастерина Т. Н., Калинина Л. С., Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс, М., 1963; Бородина И. В., Никитин А. К., Технические свойства советских синтетических каучуков, Л.— М., 1952.

М. Л. Кербер.

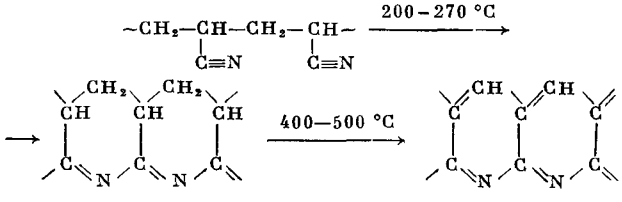
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ полимеров (intramolecular reactions, intramolekulare Reaktionen, réactions intramoléculaires) — химич. реакции, обусловленные внутримолекулярными перегруппировками или взаимодействием между собой атомов или функциональных групп одной макромолекулы и не приводящие к существенному изменению степени полимеризации исходного полимера. В. п. происходят под действием физич. факторов (тепло, свет, излучения высокой энергии) и (или) разнообразных химич. реагентов; последние, как правило, не входят в состав цепи.

Типы внутримолекулярных превращений. В зависимости от строения полимерных цепей, образующихся при В. п., можно выделить 4 различных типа процессов, приводящих соответственно к 1) образованию макромолекул с ненасыщенными связями, сопровождаемому выделением низкомолекулярных соединений, 2) образованию макромолекул с циклич. группировками, 3) отщеплению боковых групп макромолекул без образования двойных связей и циклич. звеньев, 4) изомеризации макромолекул (см. *Изомеризация каучуков*).

Образование макромолекул с ненасыщенными связями, сопровождающееся выделением низкомолекулярных соединений. В. п. подобного типа обычно протекают под действием тепла, света, излучений высокой энергии и ускоряются в присутствии катализаторов — к-т, оснований, солей (напр., HCl, $FeCl_3$, $AlCl_3$). Так, при термич. обработке или облучении УФ-светом поливинилхлорида и поливинилового спирта происходят соответственно дегидрохлорирование и дегидратация с образованием полимеров с системой сопряженных связей — поливиниленов:

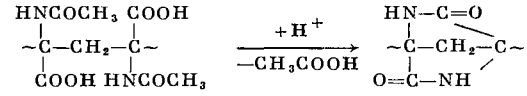


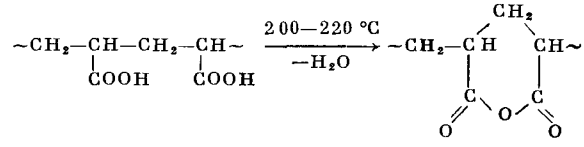
Образование макромолекул с циклич. группировками. Такие В. п. характерны для полимеров, содержащих в боковых заместителях кратные связи, раскрытие к-рых приводит к возникновению новых химич. связей между соседними по цепи группами без выделения низкомолекулярных соединений. Примером может служить взаимодействие нитрильных групп в молекулах полиакрилонитрила при повышенных темп-рах в отсутствие воздуха:



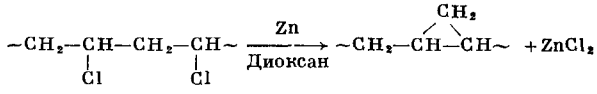
Внутримолекулярная циклизация, обусловленная переходом группы C≡N в C=N за счет инициирующего влияния α-водородного атома, заканчивается в основном на ранних стадиях превращения (до 270 °C). При более высоких темп-рах происходит дегидрирование (первый тип В. п.), приводящее к образованию сопряженных C=C-связей в нафтиридиновых циклах. Такие циклич. полимеры обладают высокой термостойкостью.

Образование циклич. группировок в полимерных цепях, сопровождающееся выделением низкомолекулярных соединений, происходит за счет В. п. соседних функциональных групп при различного рода реакциях (конденсация, декарбоксилирование, дезаминирование и т. д.). Как правило, катализаторы при таких В. п. такие же, как и при аналогичных реакциях низкомолекулярных соединений. Циклич. группировки могут образовываться как в результате внутримолекулярного взаимодействия соседних заместителей в полимерных цепях



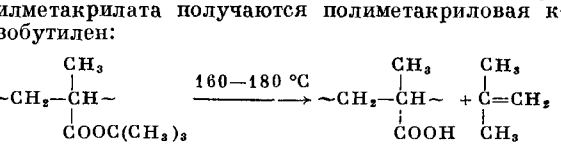


так и при взаимодействии различных химич. реагентов с функциональными группами макромолекул



Существенно, что химич. реагенты, вызывающие В. п. данного типа, не входят в состав полимерной цепи, в отличие от *полимераналогичных превращений*, сопровождающихся образованием циклов (напр., при образовании полиацеталей).

Отщепление боковых групп макромолекул без образования двойных связей и циклич. звеньев (внутримолекулярные перегруппировки). Эти реакции характерны для полиметакрилатов, содержащих разветвленные боковые группы. Так, при пиролизе поли-*трет*-бутилметакрилата получаются полиметакриловая к-та и изобутилен:



В. п. различного типа могут протекать и совместно, напр. при термич. обработке полиакрилонитрила (400—500 °C), когда одновременно происходят циклизация и дегидрирование.

Влияние различных факторов на внутримолекулярные превращения. Химич. строение продуктов, образующихся при В. п., в значительной степени определяется реакционной способностью и характером распределения в макромолекуле атомов, групп атомов или функциональных групп, участвующих в реакции. Не все даже близко расположенные группы способны попарно вступать в реакции. При равной реакционной способности всех заместителей и постоянстве константы скорости В. п. количество изолированных боковых групп после завершения реакции составляет 13,5% для полимеров винилового ряда, имеющих заместители в поло-

жении 1,3 (по типу «голова к хвосту»), и 18,4% для полимеров, содержащих статистически распределенные звенья, связанные друг с другом в положениях 1,2; 1,3 и 1,4 (теоретич. расчет). В действительности реакционная способность заместителей в процессе реакции не остается постоянной, а определяется характером распределения прореагировавших и не вступивших в реакцию заместителей, их пространственным расположением и конформацией макромолекул.

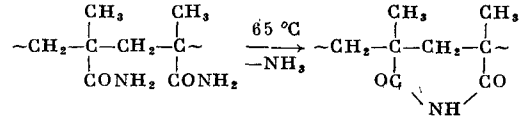
Появление разнородных по химич. строению звеньев в результате В. п. существенно изменяет скорость этого процесса, поскольку прореагировавшая группа может играть роль катализатора или ингибитора по отношению к соседней группе, еще не вступившей в реакцию. Наиболее сильно проявляется взаимное влияние соседних заместителей при В. п., приводящих к появлению цепи сопряжения или циклич. группировок. Изучение кинетики дегидрогалогенирования и дегидратации показало, что процесс последовательного отщепления замещающей группы от углеродного атома с образованием двойной связи характеризуется гораздо большей константой скорости, чем возникновение изолированной двойной связи, происходящее по закону случая. Так, при отщеплении HCl от поливинилхлорида или уксусной к-ты от поливинилацетата появление полисопряженных участков вызывает резкое ускорение реакции; наличие небольшого числа звеньев иной химич. природы замедляет автокаталитич. процесс. Изменение скорости В. п. зависит в общем случае от каталитич. активности соседних по цепи групп, как, напр., при внутримолекулярной циклизации полиметакрилонитрила, содержащего незначительное количество звеньев акриловой к-ты, ускоряющей этот процесс. Т. обр., при В. п. реакционная способность макромолекулы изменяется, что не учитывалось ранее в теоретич. расчетах.

Существенное влияние на химич. строение и скорость образования продуктов, получающихся при В. п., оказывает микроструктура исходных полимеров. Так, при дехлорировании поливинилхлорида (под действием металлич. цинка), построенного по типу «голова к хвосту», образуются циклич. группировки. Если же звенья в полимере соединены по схеме «голова к голове», дехлорирование приводит в основном к образованию в макромолекулах двойных связей.

Особенно заметно влияние микротактичности. Так, образование ангидридов из полиакриловой к-ты разной микроструктуры облегчено для изотактического полимера и затруднено для синдиотактического. Дегидрохлорирование поливинилхлорида и циклизация полиакрилонитрила осуществляются значительно легче и с большей степенью превращения в полимерах синдиотактич. конфигурации.

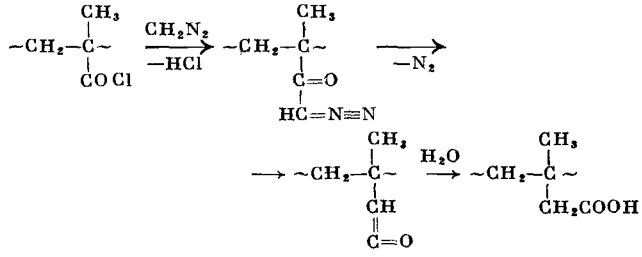
Существенное влияние на В. п. должны оказывать также конформационные особенности макромолекул и степень надмолекулярной организации полимеров. Изменение, напр., конформации макромолекул может приводить к тому, что далекие друг от друга по цепи звенья будут располагаться в непосредственной близости, инициируя В. п., к-рые в противном случае были бы невозможны для полимера исходной структуры. Однако исследование влияния конформации макромолекул и надмолекулярной структуры полимеров на кинетику В. п. довольно сложная задача. Причина этого — трудность учета изменения конформации макромолекул в процессе В. п. и существенная роль диффузионных факторов, связанных с наличием различных уровней надмолекулярной организации полимеров не только в твердой фазе, но и в разб. р-рах. Сведения о влиянии типа структурных образований на В. п. полимеров почти полностью отсутствуют. Вместе с тем только учет взаимного влияния соседних заместителей, конфигурации и конформации макромолекул, а также надмолекулярной организации полимеров является условием направленного использования В. п. для синтеза полимеров.

Внутримолекулярные превращения как побочные реакции. Возможность В. п. необходимо учитывать как при получении полимеров, так и при проведении с ними различных реакций, особенно при повышенных темп-рах. Так, внутримолекулярная циклизация вследствие взаимодействия соседних функциональных групп может реализоваться уже при полимеризации, напр. при получении полиметакриламида:

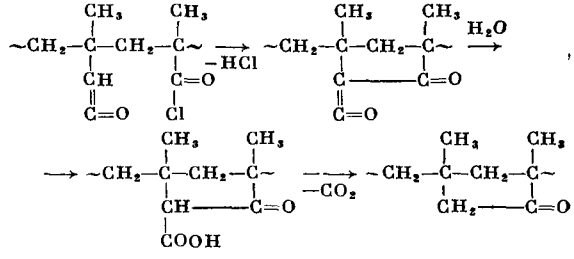


В присутствии к-т скорость отщепления NH_3 увеличивается и степень имидизации может достигать 70%. При полимеризации α-хлоракриловой к-ты в результате В. п. могут образовываться лактонные группы.

В. п. могут оказывать существенное влияние и на характер полимераналогичных превращений. В результате внутримолекулярной циклизации может измениться даже механизм реакции, вследствие чего при взаимодействии соседних функциональных групп появятся новые группировки. Примером может служить реакция между полиметакрилилхлоридом и диазометаном, к-рая должна была бы протекать с образованием полиизопропенилуксусной к-ты:



Однако при взаимодействии промежуточно образующейся кетенной группировки с соседней непрореагировавшей хлорангидридной группой образуется β-кетокетеновый цикл, к-рый при гидролизе и последующем декарбоксилировании дает пятичленный циклич. кетон:

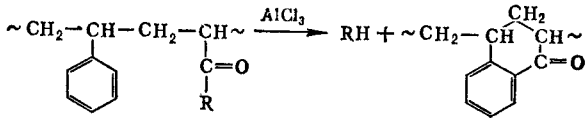


В. п. могут осуществляться также в процессах переработки и эксплуатации полимеров под влиянием тепла, света и т. п., что оказывает существенное влияние на физико-механич. свойства материалов и изделий. Несомненно, что учет В. п. при любых операциях с полимерами — необходимое условие получения макромолекул заданного строения.

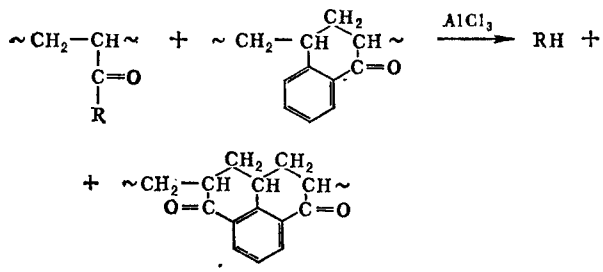
Использование внутримолекулярных превращений. В. п. широко используют для синтеза термостойких (полиимидазолов, полиоксадиазолов, полиимидов) и обладающих полупроводниковыми свойствами полимеров, к-рые не м. б. получены непосредственно полимеризацией или поликонденсацией. Способность галогенсодержащих полимеров к образованию при В. п. хромофорных полиеновых структур используют при

приготовлении светочувствительных пластмасс и покрытий, позволяющих получать фотографич. изображение непосредственно на поверхности изделий. Преимущество В. п. по сравнению с многими другими типами реакций полимеров — возможность их проведения на уже готовых изделиях — пленках или волокнах. О синтезе термостойких полимеров см. *Полициклоконденсация.*

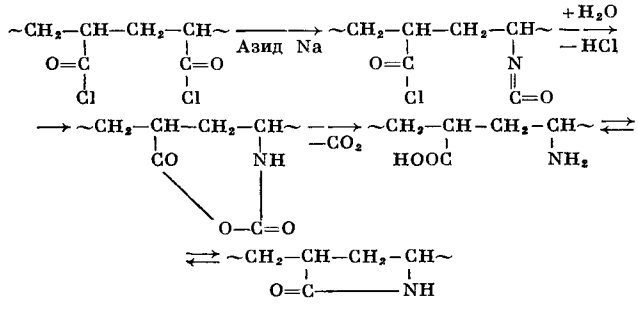
Широкие перспективы для проведения В. п. открывает использование сополимеров, содержащих функциональные группы, способные к внутримолекулярному химич. взаимодействию. Варьируя состав сополимера и порядок чередования звеньев в макромолекуле, можно при В. п. получать соединения, синтез к-рых другим способом невозможен. Примером может служить внутримолекулярная конденсация сополимера стирола с акриловой к-той, акрилхлоридом или метилакрилатом в присутствии $AlCl_3$, приводящая к появлению в цепи метилентетралоновых звеньев:



где R= — Cl, —OH, —OCH_3. Далее в цепи могут образовываться конденсированные тетралоновые циклы:



Большой теоретический и практический интерес представляют реакции внутримолекулярной циклизации, приводящие к образованию полимеров, содержащих лактонные и лактамные звенья. В качестве исходных соединений можно применять производные полиакриловой к-ты или сополимеры стирола и имида малеиновой к-ты. Реакции протекают через промежуточную стадию образования высокореакционноспособных изоциановых групп. Так, в результате реакции Курциуса — Лоссеня из полимера хлорангидрида акриловой к-ты можно получить продукт, содержащий звенья виниламина, акриловой к-ты, а также лактамные группы (62—63%):



Полимеры, содержащие макромолекулы с частично «циклизованными» последовательностями звеньев или кратными связями, образованными вследствие неполного протекания В. п., могут быть использованы в качестве ингибиторов деструкционных процессов, а также каталитически активных соединений.

Использование В. п. открывает широкие возможности для синтеза и модификации полимеров, однако отсутствие систематических исследований механизма и кинетики этих процессов затрудняет разработку теории реакционной способности макромолекул, лежащей в основе В. п.

Лит : Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, пер. с англ., т. 1, М., 1967, Грасси Н., Химия процессов деструкции полимеров, пер. с англ., М., 1959, Органические полупроводники, под ред. А. В. Топчиева, М., 1963, гл. 13, § 14; Каргин В. А., Платэ Н. А. Журн. ВХО, 9, № 6, 654 (1964); Платэ Н. А., в сб.: Успехи химии и технологии полимеров, М., 1970. *Н. А. Платэ, В. П. Шибаев.*

ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ полимеров — см. *Водостойкость.*

ВОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ полимеров — см. *Влагопроницаемость.*

ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫЕ ГРУНТОВКИ И ЭМАЛИ (water-thinnable primers and enamels, wasserverdünnbare Grunschichten und Emaillen, couches de fond et émaux diluables à l'eau) — лакокрасочные материалы на основе синтетич. смол, способных разбавляться водой с образованием коллоидных р-ров. В отличие от В. г. и э., водоразбавляемые краски (см. *Эмульсионные краски*) изготовляют на основе не коллоидных р-ров, а дисперсий полимеров в воде.

В качестве пленкообразующего для В. г. и э. применяют низкомолекулярные полимеры и олигомеры, содержащие карбоксильные и гидроксильные группы. Выбор пленкообразующего в большой степени зависит от метода нанесения лакокрасочного материала на окрашиваемую поверхность. Для В. г. и э., наносимых распылением, окунанием или струйным обливом, в качестве пленкообразующих применяют системы из нескольких водоразбавляемых смол (напр., смесь алкидной смолы с карбамидной или малеинизированных масел с фенолоформальдегидной смолой). При нанесении методом электрофореза применяют только однокомпонентные пленкообразующие (полиакрилаты, эпоксиэфиры или продукты конденсации водоразбавляемых смол, напр. алкидных или малеинизированных масел, с обычными нерастворимыми в воде амино- и феноло-формальдегидными смолами), т. к. скорость осаждения отдельных смол при электрофорезе различна и применение многокомпонентных систем не позволяет получать лакокрасочные пленки заданного состава.

В связи с тем, что пленкообразующие в рабочих р-рах В. г. и э. представляют собой мыла (pH>7), склонные к образованию пены (особенно при интенсивном перемешивании), в эти лакокрасочные материалы вводят пеногасители, напр. кремнийорганич. соединения. Для интенсификации отверждения маслосодержащих смол в В. г. и э. добавляют сиккативы (0,01% от массы смолы), из к-рых наиболее эффективны нафтенаты и октоаты железа.

Пигменты и наполнители для В. г. и э. не должны растворяться в воде и содержать примеси водорастворимых солей. Кроме того, эти ингредиенты должны быть высокодисперсными, а также химически инертными по отношению к «кислым» водоразбавляемым смолам. В качестве пигментов наиболее часто применяют двуокись титана рутильной модификации, железоокисные соединения (природные и синтетические), сажу, окись хрома, хромат стронция, фталоцианины, в качестве наполнителей — различные силикаты с pH<7.

В. г. и э. получают, диспергируя пигменты и наполнители в 60—80%-ных р-рах пленкообразующего в смеси спиртов и целлозольвов. Процесс проводят в шаровых, бисерных и песочных мельницах или на краскотерочных машинах (подробно о методах диспергирования пигментов см. *Краски*). В. г. и э., предназначенные для нанесения методами окунания, струйного облива или распыления, выпускают нейтрализованными

(pH 7,5—8,5) с условной вязкостью 45—150 *сек* (по ВЗ-4 при 20 °С), а «электрофорезные» В. г. и э.— частично нейтрализованными (pH 6,3—6,7) с консистенцией густовязких паст. Приготовленные такими способами В. г. и э. являются горючими продуктами и должны храниться и транспортироваться так же, как и обычные лакокрасочные материалы.

Перед нанесением на окрашиваемую поверхность В. г. и э. разбавляют деминерализованной водой (в 1—7 раз по массе) и нейтрализуют аммиаком или аминами до требуемого значения pH. При этом получают негорючие рабочие растворы В. г. и э., применение к-рых исключает возможность возникновения пожаров в окрасочных цехах и позволяет промывать оборудование, к-рое используют для нанесения краски, водой (для промывки оборудования от других лакокрасочных материалов применяют сравнительно дорогостоящие органич. растворители). После нанесения покрытие вначале сушат при темп-рах до 100 °С (кипящая вода вызывает образование пузырей и кратеров, снижающих защитные свойства пленки), в результате чего из покрытия удаляется основная масса воды, а затем при 170—180 °С. При темп-рах выше 140 °С аммонийные или аминные соли в смолах разлагаются с образованием карбоксильных групп. При темп-рах выше 170 °С происходит взаимодействие (поликонденсация) между гидроксильными, алкоксильными или метилольными группами смол с одной стороны и карбоксильными — с другой. В результате образуется необратимая (трехмерная) полимерная пленка. При нанесении В. г. и э. методом электрофореза первые две стадии сушки и пленкообразования исключаются, т. к. в этом случае из рабочего р-ра сразу же удаляется 95% влаги (в результате электроосмоса) и высаживаются смолы, содержащие свободные карбоксильные группы.

Водорастворимые грунтовки по антикоррозионным свойствам аналогичны грунтовкам на основе органич. растворителей. Водоразбавляемые эмали отличаются от обычных пониженным блеском (образуют только матовые или полуглянцевые покрытия).

Наибольшее распространение нашли водорастворимые грунтовки, в первую очередь в автомобильной пром-сти (для окраски кузовов легковых и кабин грузовых автомобилей). Водорастворимые эмали черного цвета применяют для окраски деталей шасси. Негорючесть В. г. и э., возможность нанесения их наиболее экономичным и эффективным методом — электрофорезом открывает широкие перспективы для их применения в различных отраслях пром-сти, несмотря на высокую стоимость по сравнению с обычными лаками и эмалями.

Перспективы развития лакокрасочных материалов предусматривают создание грунтовок и эмалей, к-рые можно наносить методом электрофореза не только на черные, но и на цветные металлы, включая магний, алюминиевые и медные сплавы. Кроме того, предполагается разработка водоразбавляемых грунтовок, дающих токопроводящие покрытия; на такие грунтовки можно будет наносить слой водоразбавляемых эмалей методом электрофореза.

Лит.: Водоразбавляемые лакокрасочные материалы, М., 1967. с. 3; Rieze W., Farbe u. Lack, 72, № 6, 542, № 7, 632 (1966).

К. П. Беляева.

ВОДОСТОЙКИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ (water-resistant paint and varnish coatings, wasserbeständige Anstriche, revêtements de peinture et vernis résistants à l'eau) — покрытия, не разрушающиеся при длительной эксплуатации в воде. Водостойкость лакокрасочного покрытия определяется как степенью его набухания, так и значением водопроницаемости. Следует отметить, однако, что нек-рые покрытия (напр., масляные) набухают в воде, но не пропускают ее, другие же, наоборот, практически не набухая, легко пропускают воду (напр., нитроцеллюлозные).

Степень набухания зависит гл. обр. от природы пленкообразующего и повышается с увеличением содержания в нем гидроксильных или др. полярных групп.

Водопроницаемость лаковой пленки, т. е. способность воды диффундировать через покрытия, определяется ее физико-химич. свойствами, а также условиями нанесения, режимом сушки и методом подготовки поверхности под окраску. Водопроницаемость покрытия Q в *кг* или *г* может быть определена из ур-ния:

$$Q = \frac{Pft\,\Delta p}{l}$$

где P — коэфф. водопроницаемости пленкообразующего, *кг*/ (*м·сек·н/м*^{2}) или *г*/(*см·ч·кгс/см*^{2}); f — площадь пленки, *м*^{2} или *см*^{2}; l — толщина пленки, *м* или *см*; t — время, *сек* или *ч*; Δp — разность давлений пара, *н/м*^{2} или *кгс/см*^{2}.

Лакокрасочные покрытия с хорошей водостойкостью получают на основе полимеров, к-рые имеют низкий коэфф. водопроницаемости (напр., поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида, хлоркаучук).

На водопроницаемость покрытий существенное влияние оказывают вид и количество пигмента; обычно пигменты в той или иной степени снижают водопроницаемость пленкообразующего. Наилучшие результаты получают, применяя пигменты так наз. всплывающего типа, напр. алюминиевую пудру. Ниже приведены относительные коэффициенты водопроницаемости льномасляных, алкидных и фенольных пленок с различными пигментами (коэффициент водопроницаемости этих пленок без пигмента принят за единицу):

Тетраоксихромат цинка	0,343
Свинцовый сурик	0,419
Окись цинка	0,482
Свинцовая пыль	0,466
Окись железа	0,556
Цинковый крон	0,695
Кремнезем	0,896

С увеличением концентрации пигмента в пленке до определенного предела (так наз. критич. объемной концентрации — см. *Пигменты лакокрасочных материалов*) водопроницаемость покрытия снижается. Превышение критич. объемной концентрации пигмента приводит к быстрому росту водопроницаемости покрытия, т. к. пленкообразующего «не хватает», чтобы заполнить пустоты между частицами пигмента.

Заметное влияние на водопроницаемость покрытия оказывают также пластификаторы. Напр., при введении в поливинилхлоридные пленки до 30% пластификаторов их водопроницаемость значительно повышается.

Выбор лакокрасочного материала для получения водостойких покрытий определяется видом защищаемой поверхности (сталь, алюминий, цинк, дерево, бетон и т. п.), темп-рой и степенью минерализации воды (водопроводная, морская и т. п.), в к-рой эксплуатируется окрашенный объект.

Практическое применение для получения В. л. п. нашли следующие краски и эмали (по типу пленкообразующего): масляные, дивинилацетиленовые, битумно-дивинилацетиленовые, перхлорвиниловые, на основе каменноугольного пека, сополимеров винилхлорида с винилацетатом, хлоркаучуковые.

Масляные краски, к-рые применяют для получения В. л. п., готовят на основе натуральной олифы (85%) и пигментируют свинцовым суриком (15%). Последний образует с олифой водостойкие свинцовые мыла. Масляные краски применяют для окрашивания изделий и конструкций из черных металлов и дерева (см. также *Масляные краски*).

Дивинилацетиленовые краски (вт. ч. эмали), к-рые образуют покрытия с высокой водостойкостью, пигментируют железным суриком, алюминиевой пудрой и др. При введении в такие краски пластификатора, напр. хлорпарафина (для улучшения ма-

лярных свойств), или повышенного количества антиоксиданта (для большей устойчивости при хранении) их водостойкость несколько снижается.

При использовании битумно-дивинилацетиленовых лаков получают дешевые покрытия, обладающие удовлетворительной водостойкостью. Наиболее высокими защитными свойствами обладают покрытия холодной сушки, полученные на основе 20%-ного р-ра битума в дивинилацетиленовом лаке.

Дешевые В. л. п. для стали и дерева получают на основе каменноугольного лака (в СССР — так наз. кузбасслака). В. л. п. на основе кузбасслака в атмосферных условиях недолговечны (6—8 *мес*). Их применяют для окраски подводной части судов, а также конструкций, эксплуатируемых в воде. Эти покрытия под действием солнечных лучей размягчаются и стекают с вертикальных поверхностей. Поэтому окрашенные конструкции до погружения в воду защищают тентами, навесами и др. Эпокси-пековые лакокрасочные материалы, наносимые на металлы по цинкопротекторным грунтам или без них, образуют В. л. п. хорошего качества (см. также *Дивинилацетиленовые лаки и эмали*, *Битумные лаки*).

На основе перхлорвиниловых лаков и эмалей получают покрытия для защиты оборудования и конструкций, эксплуатируемых в холодной воде или подвергающихся попеременному воздействию воды и воздуха.

Лакокрасочные материалы на основе поливинилбутираля применяют для защиты стальных конструкций от воздействия горячей воды (в том числе высокоминерализованной). Эмаль наносят непосредственно на металл или по грунту (в 4 слоя) кистью, распылением, окунанием, обливом. Лучшие результаты получают при нанесении подогретой (60 °С) эмали методом распыления. Покрытие сушат в течение 24 *ч* при ~ 20 °С или 1 *ч* при 120 °С.

Для получения водостойких покрытий широко применяются эпоксидные (напр., шпатлевки, лаки) и полиуретановые лакокрасочные материалы. Долговечность В. л. п. существенно зависит от их общей толщины. Так, для защиты металлов в морской воде в течение 2—3 лет толщина эпокси-пекового покрытия должна быть не менее 375 *мкм*, перхлорвинилового или на основе сополимера винилхлорида с винилацетатом — 250—300 *мкм*, полиуретанового — 250—275 *мкм*.

Лит.: Дринберг А. Я., Гуревич Е. С., Тихомиров А. В., Технология неметаллических покрытий, Л., 1957; Пэйн Г. Ф., Технология органических покрытий, т. 2, Л., 1963, Kittelberger J., Ind. Engng. Chem., 44, 326 (1952). Органические защитные покрытия, пер. с англ., М.—Л., 1959; Искра Е. В., Этинолевые краски, Л., 1960; Рейбман А. И., Защитные лакокрасочные покрытия в химических производствах, 2 изд., М.— Л., 1968. Drisko R. W., Brouillette, Material protective, 5, № 4, 32 (1966).

Е. С. Гуревич.

ВОДОСТОЙКОСТЬ полимеров (water-resistance, Wasserbeständigkeit, resistance à l'eau) — способность полимеров сохранять свои свойства при длительном воздействии воды. Вода при контакте с полимером диффундирует через поверхность вглубь материала изделия; при этом происходит *набухание* полимеров (поропласты могут поглощать воду без набухания). Поглощение воды иногда приводит к искажению формы изделия, падению его прочностных показателей, диэлектрич. свойств и др. Структура и свойства полимерных материалов могут изменяться в результате экстракции водой водорастворимых ингредиентов (пластификаторов, стабилизаторов и др.).

Помимо водостойкости полимерные материалы характеризуются также влагостойкостью — способностью сохранять свои свойства при длительном воздействии влажного воздуха. Пары воды, как и жидкая влага, могут вызывать набухание гидрофильных материалов в результате абсорбции. Чаще, однако, наблюдается накопление воды в поверхностном слое (адсорбция). В этом случае влага может проникать в микротрещины материала и способствовать его разрушению под действием расклинивающих сил.

Поглощение воды иногда сопровождается гидролитич. расщеплением связей в молекулах полимера. Этот процесс протекает с заметной скоростью лишь при повышенных темп-рах, преимущественно в полимерах поликонденсационного типа.

В. полимеров и их влагостойкость могут быть оценены по изменению диэлектрич. характеристик, степени набухания, водопоглощению, влагопоглощению или по изменению одного из механич. показателей под действием воды. В. часто оценивают также по условной шкале, принятой для оценки химич. стойкости полимеров.

В большинстве случаев В. характеризуют водопоглощением — количеством воды, к-рое поглощает материал за 24 *ч* пребывания в воде при 18—22 °С. Чаще всего водопоглощение выражается в % от массы образца. Процесс поглощения воды имеет диффузионный характер и зависит от отношения поверхности изделия к его объему. Поэтому в ряде случаев водопоглощение определяется по массе поглощенной воды, отнесенной к поверхности. Ниже приводятся значения водопоглощения нек-рых полимерных материалов:

	Водопоглощение	
	кг/м²(г/дм²)	%
Полиэтилен		
высокой плотности	0,01(0,1)	—
низкой плотности	0,0003(0,003)	—
Пенополистирол	0,3(3,0)	—
Прессопорошки на фенольных связующих		
общего назначения	0,01—0,02(0,1—0,2)	—
ударопрочные	0,04—0,05(0,4—0,5)	—
влагохимстойкие	0,003—0,006(0,03—0,06)	—
Полистирол блочный	Не поглощает воду	—
Полиформальдегид	—	0,2
Поликарбонат	—	0,16—0,3
Поливинилхлорид		
винипласт	—	0,4 —0,6
пластикат	—	0,3 —1,0
Стеклотекстолит	—	0,6 —2,5
Аминопласты	—	0,45—0,7
Полифениленоксид	—	0,1

При длительном пребывании материала в воде водопоглощение достигает состояния насыщения; у древесных пластиков оно составляет 15%, у поликапролактама 12%, у текстолита 10%, у поликарбоната 0,6% от начальной массы.

Влагостойкость иногда характеризуют влагопоглощением — количеством воды, к-рое материал поглощает после пребывания в течение определенного времени в атмосфере с относительной влажностью 95—98% при 20 или 40 °С. При длительном пребывании во влажной атмосфере влагопоглощение также достигает равновесного значения (см. *Влажность*).

В. полимеров и их влагостойкость зависят от природы полимера, его структуры, состава полимерной композиции, от степени отверждения связующего, способа переработки, толщины и пористости изделия.

Для снижения водопоглощения и повышения В. готовых полимерных изделий их подвергают термич. обработке или наносят на них водостойкие покрытия. В. слоистых пластиков повышается при применении аппретированных наполнителей.

Лит.: Справочник по пластическим массам, под ред. М Л. Гарбара [и др.], т. 1—2, М., 1967—69; Молчанов Ю. М., Физические и механические свойства полиэтилена, полипропилена и полиизобутилена. Справочник, Рига, 1966.

М. Л. Кербер.

ВОДОЭМУЛЬСИОННЫЕ КРАСКИ — см. *Эмульсионные краски.*

ВОЛОКНА ИСКУССТВЕННЫЕ (artificial fibres, Kunstfasern, fibres artificielles) — волокна, получаемые химич. переработкой природных полимеров. В. и. вклю-

чают *вискозные волокна*, *медноаммиачные волокна*, *ацетатные волокна*, *белковые волокна* и *альгинатные волокна*. Вискозные и медноаммиачные волокна, состоящие из *гидратцеллюлозы*, наз. также гидратцеллюлозными волокнами.

Сырьем для производства вискозных, медноаммиачных и ацетатных волокон служит сульфитная или сульфатная древесная *целлюлоза*. Медноаммиачные и ацетатные волокна часто получают из хлопковой целлюлозы (хлопкового пуха и подпушка).

Общая схема производства В. и. включает следующие стадии: 1) подготовку сырья; 2) получение прядильного р-ра; 3) очистку прядильного р-ра, удаление из него воздуха, введение добавок; 4) формование волокна мокрым или сухим способом; 5) отделку и сушку. Сформованные нити подвергают кручению, перемотке и упаковке.

В. и. выпускают в виде текстильной (для производства изделий народного потребления) и кордной (для изготовления автомобильных шин) нитей, а также в виде штапельного волокна. Последнее перерабатывают в чистом виде или в смеси с шерстью или другими волокнами при производстве различных тканей. К недостаткам гидратцеллюлозных и белковых волокон следует отнести недостаточную водостойкость и легкую сминаемость. Однако производство гидратцеллюлозных волокон продолжает развиваться благодаря ряду ценных качеств (напр., хорошим гигиеническим свойствам вискозного волокна), дешевизне, доступности исходного сырья и химикатов. Отмечается также рост производства ацетатных волокон. Другие В. и. вырабатывают в небольших количествах, и выпуск их постоянно уменьшается.

Мировое производство В. и. в 1970 составило 3400 тыс. *т* (около 41% от общего выпуска *волокон химических*). *А. И. Меос.*

ВОЛОКНА ПРИРОДНЫЕ, волокна натуральные (natural fibres, Naturfasern, fibres naturelles) — образующиеся в природных условиях протяженные гибкие и прочные тела с малыми поперечными размерами, ограниченной длины, пригодные для изготовления пряжи и текстильных изделий. В. п. в основном состоят из *высокомолекулярных соединений*. Их классифицируют по происхождению, к-рое также определяет и их химич. состав, на волокна растительного, животного и минерального происхождения.

В. п. растительного происхождения, объем производства к-рых превышает 70% (по массе) всех вырабатываемых в мире текстильных волокон, формируются: а) на поверхности семян — хлопок; б) в стеблях растений — лен, пенька (из конопли), джут, кенаф, рами и др.; в) в листьях растений — абака (манильская пенька), сизаль, генекен и др.; г) в оболочках плодов — койр (из орехов кокосовой пальмы). Эти В. п. состоят из *целлюлозы*, к-рой в небольших количествах сопутствуют *гемицеллюлозы* и др. полиозы, а также *лигнин* и др. Важнейшее текстильное волокно — хлопок. Семена хлопчатника, покрытые волокнами, наз. хлопком-сырцом. В процессе первичной обработки от семян последовательно отделяют хлопок-волокно, имеющее в основной массе длину более 20 *мм*, пух (линт) — более короткое волокно и подпушек (делинт) длиной до 5 *мм*. Хлопок-волокно используют для производства разнообразных тканей, трикотажа, нетканых изделий, швейных ниток и др. Его перерабатывают в пряжу в чистом виде или в смеси с другими волокнами (льном, шерстью, химич. волокнами). Пух используют для выработки ваты, как сырье для получения искусственных волокон и в других химич. производствах, напр. пластмасс, пленок, взрывчатых веществ и др., где перерабатывают и подпушек.

Существуют различные виды хлопчатника; среди них наиболее важны дающие средневолокнистый (средняя длина волокон 26—35 *мм*) и тонковолокнистый (35—50 *мм*) хлопок. Хлопковое волокно представляет собой сплюснутую и скрученную трубочку, толщина стенок к-рой зависит от зрелости. Оно отличается хорошими механич. свойствами, умеренной гигроскопичностью, термостабильностью (таблица), хорошими диэлектрич. свойствами. Механизация и химизация современного хлопководства (в особенности в СССР) обеспечивают хорошие урожаи и относительно небольшие трудозатраты, что делает хлопок самым дешевым из В. п. Хлопководческие страны — СССР, США, КНР, Индия, АРЕ и др.

Почти все стеблевые и листовые В. п. при первичной обработке выделяют из растений в виде длинных технических волокон, состоящих из последовательно расположенных по длине пучков одиночных (элементарных) целлюлозных волокон, склеенных между собой пектиновыми веществами. Наиболее важными среди стеблевых волокон являются тонкостебельные — лен и грубостебельные — пенька и джут. Льноводство развито в основном в СССР (преимущественно в нечерноземной зоне европейской части), Польше и странах Центральной и Западной Европы. Из льна изготовляют бельевые и другие полотна, костюмно-платьевые, декоративные, тарные и др. ткани; лен нередко перерабатывают в смеси с хлопком и полиэфирными волокнами.

Коноплеводство развито в СССР и ряде стран Южной Европы. Пеньку используют преимущественно для тарных тканей и в веревочно-канатном производстве. Джут, поставляемый в основном Пакистаном и Индией, широко используют для мешочных тканей. Листовые В. п. применяют гл. обр. в веревочно-канатном производстве; в последние годы их с успехом заменяют синтетич. волокнами.

В. п. животного происхождения: шерсть — волокна волосяного покрова овец (96—97%), коз, верблюдов и др. животных и шелк — волокна, выделяемые шелкоотделительными железами гусениц тутового и др. шелкопрядов. Тонкие шерстяные волокна

Свойства природных волокон

Волокно	Основное вещество	Плотность, *г/см³*	Влажность *, %	Темп-ра разложения, °С (на воздухе)	Длина (средняя), *мм*	Толщина (средняя), *мкм*	Прочность *, *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	Относительное удлинение, %
Хлопок	Целлюлоза	1,52	7—9	150—160	25—45	20—25	250—400 (25—40)	6—8
Лен (техническое волокно)	Целлюлоза	1,50	12	150	400—1250	40—85	500—600 (50—60)	2—3
Шерсть	Кератин	—	—	—	—	—	—	—
тонкая		1,32	15—17	130—140	50—100	16—35	200—250 (20—25)	30—50
грубая		1,32	15—17	130—140	50—200	35—63	150—200 (15—20)	20—35
Шелк (коконная нить)	Фиброин	1,35	10,5	160—170	$6\cdot10^5$—$8\cdot10^5$	20—30	350—400 (35—40)	18—22
Асбест (хризотил)	Силикат магния	2,50	0,5	1500 **	9—20	***	700—800 (70—80)	1—2

* При темп-ре окружающего воздуха 20° С и его относительной влажности 65%. ** Температура плавления. *** Дробится до одиночных кристаллов с поперечником 20 *нм* ($2\cdot10^{-5}$ *мм*).

(пух) слагаются из наружного слоя в виде чешуек-пластиночек, одной стороной прикрепленных к стволику волокна, а другой — накладывающихся друг на друга; коркового слоя (стволика волокна) содержащего веретенообразные клетки, прочно склеенные межклеточным веществом. В более грубых волокнах (переходный волос, ость, «мертвый волос») в центре волокна, кроме того, располагается рыхлый сердцевинный слой, заполненный пластинчатыми клетками, перпендикулярными оси волокна, и воздушными прослойками. Все части волокна состоят из белка — кератина. Одни породы овец дают наиболее ценную однородную шерсть, содержащую волокна преимущественно одного вида (пух, переходный волос), другие — неоднородную (из смеси волокон всех видов). Основными овцеводческими странами являются Австралия, СССР, Аргентина, США.

Шерстяное волокно характеризуется невысокой прочностью, большой эластичностью, высокой гигроскопичностью, малой теплопроводностью. Используется для производства костюмных, платьевых, пальтовых, технич. тканей, верхнего и др. трикотажа, валяльно-войлочных изделий.

К В. п. часто относят и натуральные нити шелка. Шелк выделяется гусеницами в виде непрерывной нити, слагающейся из двух элементарных нитей (шелковин), состоящих из фиброина, имеющего фибриллярное строение, и склеенных белковым веществом — серицином. Гусеницы завивают нить вокруг себя, образуя плотную оболочку — кокон. Поскольку коконные нити слишком тонки для переработки, при размотке коконов их соединяют по 5—7 и более; они склеиваются между собой серицином и образуют нить шелка-сырца. Отходы шелка разрывают на собственно волокна и перерабатывают в пряжу. Шелк обладает высокой прочностью, эластичностью, большим влагопоглощением, легкой накрашиваемостью, приятным матовым блеском. Вследствие больших трудозатрат при его получении шелк — самое дорогое природное волокно.

К В. п. минерального происхождения относятся асбесты. В основном используют хризотил-асбест, состоящий из силикатов магния. Асбесты можно расщеплять на тонкие гибкие и очень прочные волокна кристаллич. строения. Лучшие сорта используют для выработки (обычно в смеси с 10—15% хлопка) огнезащитных, химически стойких, электроизоляционных и др. тканей.

Лит: Кукин Г. Н., Соловьев А. Н., Текстильное материаловедение, ч. 1—2, М., 1961—64; Херл Д., Петерс Р., Структура волокон, пер. с англ., [М., 1969]. Hearle J. W. S., Physical properties of textile fibres, L., 1962; Zylinski T., Fiber science, transl. from Polish, Warsaw, 1964.

Г. Н. Кукин.

ВОЛОКНА СИНТЕТИЧЕСКИЕ (synthetic fibres, Synthesefasern, fibres synthétiques) — химич. волокна, формуемые из синтетич. полимеров. В пром-сти для получения В. с. применяют полиамиды, полиэфиры, полиакрилонитрил, полиолефины, поливинилхлорид, поливиниловый спирт.

Производство В. с. складывается из следующих стадий: 1) приготовление прядильного расплава (полиамиды, полиэфиры, полиолефины) или р-ра (полиакрилонитрил, поливинилхлорид, поливиниловый спирт) с последующим удалением из них примесей и пузырьков воздуха; 2) формование волокна из р-ра (расплава) с последующим вытягиванием в пластичном состоянии и термофиксацией; 3) отделка сформованных волокон (обработка различными реагентами, замасливание, сушка, кручение, упаковка).

Разнообразие свойств исходных полимеров и наличие в них различных реакционноспособных групп позволяет методами модификации получать В. с. с самыми различными свойствами (подробно см. *Модификация химических волокон*).

В. с. выпускают в виде *моноволокон*, текстильных или технич. нитей и штапельного волокна. Прочность В. с. может достигать 1,2 *Гн/м*^{2} (120 *кгс/мм*^{2}), высокоэластич. деформация составляет от 2 до 1000%. Текстильные и физико-химич. показатели В. с. гораздо разнообразнее, чем у *волокон искусственных*. Производство В. с. развивается быстрее производства искусственных волокон, что объясняется доступностью исходного сырья, быстрым развитием производства разнообразных полимеров и, особенно, разнообразием свойств и высоким качеством В. с. В 1970 мировое производство В. с. составило ок. 4900 тыс. *т*, в СССР — ок. 160 тыс. *т*; причем в СССР ок. 80% всех В. с. вырабатывают из полиамидов. В ближайшие годы намечается быстрое развитие в нашей стране производства полиэфирных и полиакрилонитрильных волокон.

Об отдельных видах В. с. см. *Полиакрилонитрильные волокна*, *Полиамидные волокна*, *Поливинилспиртовые волокна*, *Поливинилхлоридные волокна*, *Полиолефиновые волокна*, *Полиуретановые волокна*, *Полиформальдегидные волокна*, *Полиэфирные волокна*, *Углеродные нити*, *Фторволокна*. *А. Б. Пакшвер.*

ВОЛОКНА ТЕКСТИЛЬНЫЕ (textile fibres, Textilfasern, fibres textiles) — протяженные тела, гибкие и прочие, с малыми поперечными размерами (от единиц до сотен *мкм*; чаще всего 20—30 *мкм*), ограниченной длины (от десятка *мм* до нескольких *м*; чаще всего 30—60 *мм*). Основная масса В. т. перерабатывается в пряжу, из к-рой изготовляют ткани, трикотаж, крученые и др. текстильные изделия. Непосредственно из В. т. вырабатывают валяльно-войлочные, ватные и значительную часть нетканых изделий. Наряду с натуральными В. т., образующимися в растениях, на коже животных, в минералах и т. д. (см. *Волокна природные*), широко применяют В. т., изготовляемые заводским путем (см. *Волокна химические*). Мировое производство В. т. в 1970 составило 26,6 млн. *т* (хлопок—43%, химич. волокна — 32%, лубяные — 18%, шерсть — 7%).

Лит.: Кукин Г. Н., Соловьев А. Н., Текстильное материаловедение, ч. 1—2, М., 1961—64. *Г. Н. Кукин.*

ВОЛОКНА ХИМИЧЕСКИЕ (chemical fibres, Chemiefasern, fibres chimiques) — волокна, формуемые из органич. природных или синтетич. полимеров. В зависимости от типа исходного сырья В. х. делят на: 1) синтетические (из синтетич. полимеров), 2) искусственные (из природных полимеров). Иногда к В. х. относят также волокна, получаемые из неорганич. соединений (стеклянные, металлические, базальтовые, кварцевые).

В. х. выпускают в пром-сти в виде: 1) моноволокна (одиночное волокно большой длины); 2) штапельного волокна (короткие отрезки одиночных тонких волокон); 3) филаментных нитей (пучок, состоящий из большого числа одиночных тонких и очень длинных волокон, соединенных посредством крутки). Филаментные нити, в зависимости от назначения, разделяют на текстильные и технические (более толстые нити повышенной прочности и крутки).

В. х. имеют в основном текстильное назначение и должны характеризоваться очень большим отношением длины к диаметру (>10 000), а также своеобразными механич. свойствами: 1) высокой прочностью [до 1 *Гн/м*^{2} (100 *кгс/мм*^{2})]; 2) большим относительным удлинением (>5%); 3) эластичностью и быстрым исчезновением деформаций, возникающих под воздействием внешних сил; 4) минимальными пластическими (остаточными) деформациями после снятия нагрузки; 5) максимальной устойчивостью к многократным и знакопеременным нагрузкам. Поэтому для производства В. х. в качестве сырья используют лишь волокнообразующие полимеры, к-рые состоят из гибких макромолекул линейной или слаборазветвленной формы, обладающих большой молекулярной когезией. Мол. масса этих полимеров должна быть более 15 000, а молекулярно-массовое распределе-

ние достаточно узким. Кроме того, эти полимеры должны плавиться без разложения, растворяться в доступных растворителях или переводиться в вязкотекучее состояние какими-либо другими способами (подробно см. *Волокнообразующие полимеры*).

Производство. Получение В. х. складывается из след. стадий: 1) приготовление прядильных р-ров или расплавов; 2) формование волокон и 3) их отделка.

Приготовление прядильных р-ров (расплавов). Р-р (расплав) полимера очищают от примесей, пузырьков воздуха и вводят туда добавки для термо- или светостабилизации волокон, их матирования, крашения (в массе) и т. п. Затем раствор (расплав) подают на *прядильную машину* для формования волокон.

Формование волокон. Процесс заключается в продавливании прядильного р-ра (расплава) через мелкие отверстия *фильеры* в среду, вызывающую затвердевание полимера в виде тонких волокон. В зависимости от назначения и толщины формуемого волокна количество отверстий в фильере составляет: 1) 1—4 — для моноволокна; 2) 10—60 — для текстильных нитей; 3) 800—1200 — для кордных нитей; 4) 3 000—80 000 — для штапельного волокна. При формовании В. х. из расплава полимера (напр., *полиамидных волокон*) средой, вызывающей затвердевание полимера, служит холодный воздух. Если формование проводят из р-ра полимера в летучем растворителе (напр., *ацетатных волокон*), такой средой является горячий воздух, в к-ром растворитель испаряется («сухой» способ формования). При формовании из р-ра полимера в нелетучем растворителе (напр., *вискозных волокон*) для осаждения полимера и формования волокна служит р-р, содержащий различные реагенты, т. наз. осадительная ванна («мокрый» способ формования).

Скорость формования зависит от толщины и назначения волокон, а также от метода формования: при формовании из расплава — 10—20 *м/сек*, из р-ра по «сухому» способу — 5—10 *м/сек*, по «мокрому» способу — 0,5—2 *м/сек*.

Прядильный р-р (расплав) в процессе превращения струек вязкой жидкости в волокна одновременно вытягивается (фильерная вытяжка); в нек-рых случаях волокно дополнительно вытягивается в прядильной шахте (осадительной ванне) или непосредственно после выхода с прядильной машины в пластичном состоянии (пластификационная вытяжка). Вытягивание волокон в пластичном состоянии (ориентирование) приводит к увеличению их прочности. После формования жгуты, содержащие от нескольких до 360 000 волокон, направляют на отделку или дополнительно вытягивают в холодном или нагретом (до 100—160 °С) виде в 3—10 раз.

Таблица 1. Свойства химических волокон

Волокно	Линейная плотность (толщина), *текс*	Плотность, *г/см³*	Прочность: сухого волокна, *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	Прочность: мокрого волокна, % от прочности сухого волокна	Прочность: волокна в петле, % от прочности сухого волокна	Относит. удлинение, %: сухого волокна	Относит. удлинение, %: мокрого волокна	Набухание в воде, %	Водопоглощение при 20°С и 65%-ной относит. влажности, %
Искусственные волокна									
Ацетатное (нить)	6,7—17	1,32	160—180 (16—18)	65	85	25—35	35—45	20—25	5,2
Триацетатное штапельное	0,33—0,67	1,30	140—160 (14—16)	70	85	22—28	30—40	12—18	2,5
Вискозное штапельное обычное	0,17—0,67	1,52	320—370 (32—37)	55	35	15—23	19—28	95—120	12,0
штапельное высокопрочное	0,17—0,33	1,52	500—620 (50—62)	75	40	19—28	25—29	62—65	12,0
штапельное высокомодульное	0,11—0,25	1,52	500—820 (50—82)	65	25	5—15	7—20	55—90	12,0
нить обычная	6,7—27,7	1,52	320—370 (32—37)	55	45	15—23	19—28	95—120	12,0
нить высокопрочная	180; 250	1,52	450—820 (45—82)	80	35	12—16	20—27	62—70	12,0
Медиоаммиачное штапельное	0,17—0,67	1,52	210—260 (21—26)	65	70	30—40	35—50	100	12,5
нить	5—13	1,52	230—320 (23—32)	65	75	10—17	15—30	—	12,5
Синтетические волокна									
Полиамидное (капрон)									
нить обычная	1,7; 5; 16	1,14	460—640 (46—64)	85—90	85	30—45	30—45	10—12	4,5
нить высокопрочная	93	1,14	740—860 (74—86)	85—90	80	15—20	15—20	9—10	4,5
штапельное	0,18—0,48	1,14	410—620 (41—62)	80—90	75	40—70	40—70	10—12	4,5
Полиэфирное (лавсан)									
нить обычная	11	1,38	520—620 (52—62)	100	90	18—30	18—30	3—5	0,35
нить высокопрочная	29	1,38	800—1000 (80—100)	100	80	8—15	8—15	3—5	0,35
штапельяое	0,17—0,83	1,38	400—580 (40—58)	100	40—80	20—30	20—30	3—5	0,35
Полиакрилонитрильное (нитрон)									
нить технич	29	1,17	460—560 (46—56)	95	72	16—17	16—17	2	0,9
штапельное	0,17—0,83	1,17	210—320 (21—32)	90	70	20—60	20—60	5—6	1,0
Поливинилспиртовое (штапельное)	0,17—0,33	1,30	470—700 (47—70)	80	35	20—25	20—25	25	3,4
Поливинилхлоридное (штапельное)	0,17—0,33	1,38	110—160 (11—16)	100	60—90	23—180	23—180	0	0
Полипропиленовое									
нить	6,7—17	0,90	300—650 (30—65)	100	80	15—30	15—30	0	0
штапельное	0,4—1	0,90	300—490 (30—49)	100	90	20—40	20—40	0	0
Полиуретановое (нить, спандекс)	—	1,0	50—100 (5—10)	100	100	500—1000	500—1000	—	1,0
Природные волокна									
Хлопковое	0,11—0,2	1,52	330—400 (33—40)	110	—	10	11	22—34	7,5
Шерстяное	0,21—5	1,32	330—400 (20—25)	85	100	22—25	25—30	20	14,0

Дополнительное вытягивание значительно повышает прочность волокон при растяжении и снижает их относительное удлинение; одновременно улучшаются многие ценные текстильные свойства волокон (увеличивается модуль упругости, снижается доля пластич. деформации, растет устойчивость при многократных деформациях). Условия формования (скорость затвердевания полимера, равномерность его выделения из р-ра или расплава, натяжение и степень вытягивания) определяют качество формуемых волокон и их физико-механич. свойства (подробно см. *Формование волокон*).

Отделка. После формования моноволокна, текстильные и кордные нити подвергают обработке различными реагентами, сушке, кручению, перемотке и выпускают в виде шпуль, копсов, навоев и др.; жгуты штапельных волокон режут на отрезки (штапельки) длиной 30—100 *мм* и подвергают обработке реагентами и сушке. В нек-рых случаях жгуты, предназначенные для производства штапельных волокон, подвергают обработке реагентами и сушат до резки. Характер обработки волокон различными реагентами зависит от условий формования. При этом из волокон удаляются низкомолекулярные соединения (напр., из полиамидных волокон), растворители (напр., из полиакрилонитрильных волокон), отмываются к-ты, соли и др. примеси, увлекаемые волокнами из осадительной ванны (напр., для вискозных волокон). Для придания волокнам мягкости, способности склеиваться друг с другом, антистатич. свойств, а также для понижения коэфф. трения после промывки и очистки их подвергают *авиважной обработке*, а затем сушат на сушильных роликах, цилиндрах или в сушильных камерах. Обработка реагентами и сушка В. х. производится в натянутом (при этом волокна не изменяют физико-механич. показателей) или свободном состоянии. В последнем случае волокна усаживаются; при этом незначительно снижается прочность при растяжении, но сильно возрастает относительное удлинение и улучшаются эластические свойства (прочность в петле или узелке, «усталостная» прочность).

После отделки и сушки многие В. х. подвергают тепловой обработке — фиксации (обычно в натянутом состоянии при 100—180°С), в результате к-рой увеличивается число межмолекулярных связей в полимере, стабилизируется форма извитка, объемность пряжи и т. п., а также снижается последующая усадка как самих волокон, так и изделий из них во время обработки при повышенных темп-рах (подробно см. *Отделка химических волокон*).

Свойства. Большое разнообразие волокнообразующих полимеров, а также методов модификации как самих полимеров, так и волокон из них, позволяют производить В. х. с самыми различными текстильными (табл. 1) и другими свойствами (см., напр., *Антимикробные волокна*, *Медицинские нити*, *Термостойкие волокна*). О методах модификации свойств В. х. см. *Модификация химических волокон*.

Таблица 3. Производство химических волокон в СССР

Виды волокон	Производство, тыс. *т*		Прирост за 1966—1970, %
	1965	1970	
Искусственные волокна			
Вискозные	312,8	424,2	35,6
текстильная непрерывная нить	61,6	62,7	1,8
кордная нить	86,0	129,0	50,0
штапельные волокна	165,2	232,5	40,7
Ацетатные (текстильная нить)	17,5	30,3	73,1
Синтетические волокна	77,6	166,5	114,6
непрерывная нить	54,1	115,1	112,8
штапельные волокна	23,5	51,4	118,7

Перспективы производства. Производство В. х. развивается быстрыми темпами (табл. 2, 3). Это объясняется, в первую очередь, экономическими причинами и высоким качеством В. х. В нек-рых отраслях В. х. в значительной степени вытеснили натуральный шелк, лен и даже шерсть. Предполагается, что к 1980 мировое производство В. х. достигнет 12—15 млн. *т*, а к 2000—25—30 млн. *т* в год и станет равным объему производства природных волокон. Структура производства текстильных волокон в СССР значительно отличается от структуры производства этих волокон в США и особенно в странах Западной Европы. Это объясняется тем, что в СССР производятся значительные количества природных волокон — хлопка и льна. Доля В. х. в мировом производстве текстильных волокон в 1970 составляла 39% (без учета лубяных волокон). Подробно об этом см. *Экономика промышленности химических волокон*.

Историческая справка. Возможность получения В. х. из различных веществ (клей, смóлы) предсказывалась еще в 17—18 вв., но только в 1853 англичанин Аудермас впервые предложил формовать бесконечные тонкие нити из р-ра нитроцеллюлозы в смеси спирта с эфиром, а в 1884 француз Шардонне организовал выпуск подобных нитей в производственном масштабе. Первые нитроцеллюлозные волокна из денитрованного (омыленного) нитрата целлюлозы были получены в 1891. С этого времени началось быстрое развитие производства различных видов искусственных волокон. В 1896 было освоено производство медноаммиачных волокон из р-ра целлюлозы в смеси водного аммиака и гидроокиси меди. В 1893 англичане Кросс, Бивен и Бидл предложили способ получения вискозных волокон из воднощелочных р-ров ксантогената целлюлозы. Этот способ был осуществлен в промышленном масштабе в 1905. В 1918—20 был разработан способ производства ацетатного волокна из р-ра частично омыленной ацетилцеллюлозы в ацетоне, а в 1935 организовано получение белковых волокон из молочного казеина.

Промышленное производство первого синтетич. волокна (поливинилхлоридного) было освоено в 1932. В 1940 было выпущено наиболее распространенное ныне синтетич. волокно — полиамидное. Полиэфирные, поли-

Таблица 2. Динамика мирового производства основных текстильных волокон *

Вид волокна	1950		1960		1965		1970		Прирост за 1961—1970	
	млн *т*	% к итогу	млн. *т*	% к итогу	млн. *т*	% к итогу	млн *т*	% к итогу	млн *т*	% к итогу
Химические	1,7	18	3,3	22	5,4	30	8,3	39	5,0	77
из них:										
искусственные	1,6	17	2,6	18	3,4	19	3.4	16	0,8	12
синтетические	0,1	1	0,7	4	2,0	11	4,9	23	4,2	65
Природные	7,7	82	11,5	78	12,9	70	13,0	61	1,5	23
Всего:	9,4	100	14,8	100	18,4	100	21,3	100	6,5	100

* Без лубяных волокон.

акрилонитрильные, полиолефиновые синтетич. волокна впервые были выпущены в 1954—1960.

Лит. Характеристика химических волокон. [Справочник], М., 1966, Роговин З. А., Основы химии и технологии производства химических волокон, т. 1, 3 изд., М.— Л., 1964, Рязуов А. Н. [и др.], Технол. произ-ва хим. волокон, М., 1965, Фурне Ф., Синтетич. волокна, пер. с нем., М., 1969; Пакшвер А. Б., Физико-хим. основы технол. хим. волокон, М., 1972

А. Б. Пакшвер.

ВОЛОКНИТ (voloknit) — прессматериал, состоящий из волокна, пропитанного термореактивной смолой.

Состав. Наполнителем для В. чаще всего служит длинноволокнистое целлюлозное волокно, гл. обр. хлопковое. За рубежом наряду с хлопком применяют волокно сизаля, джута, кенафа и др. растительные волокна; используют также кусочки бумаги или древесного шпона, иногда после их распушки на волокна. На основе кусочков хлопчатобумажной ткани (1—2 *см*) получают так наз. текстолит-крошку. При замене обычной хлопковой целлюлозы хлопковыми кордными нитями, выделенными при переработке изношенных автопокрышек, получают кордоволокнит. За последние годы для получения прессматериалов типа В. стали использовать нек-рые химич. волокна или кусочки тканей из них. Высокопрочные материалы можно изготовлять также на основе кусочков ткани (18×18 *мм*) из карбонизованных волокон, пропитанных феноло-формальдегидной смолой. Такие материалы показали высокую устойчивость при испытаниях сопел реактивных двигателей; абляция массы при этом была минимальной. О волокнистом прессматериале на основе асбеста см. *Асбоволокнит*, на основе химич. волокон — *Органоволокниты*, углеродных волокон — *Углеродопласты*, стеклянных волокон — *Стекловолокниты*.

В качестве связующего для В. применяют феноло (крезоло)-формальдегидную смолу резольного или новолачного типа. Чаще всего В. изготовляют с использованием резольных смол, получаемых на основе фенола. Иногда для пропитки волокнистых материалов применяют и другие синтетич. смолы. В этом случае в названии материала к слову «волокнит» добавляются начальные слоги из названия смолы, напр. мелаволокнит — материал на основе меламино-формальдегидной смолы. За рубежом высокопрочные прессматериалы изготовляют на спиртовых р-рах новолачных или резольных смол; иногда применяют смеси фенольного новолака с крезольным резолом. В СССР для пропитки применяют смолу без добавления к ней спирта. Помимо наполнителя и связующего, В. содержит также олеиновую к-ту (смазку), тальк (повышает текучесть материала при его прессовании и увеличивает водостойкость), известь, окись магния или уротропин (ускорители отверждения).

Свойства В. определяются, в основном, видом наполнителя (табл. 1). Особенность изделий из В.— высокая ударная прочность, причем значения ударной вязкости, определенные на брусках с надрезом или без него, почти одинаковы. Изделия, изготовленные из В., лучше сопротивляются ударным нагрузкам, чем изделия из прессопорошков. Зависимость механич. свойств резольного В. от темп-ры показана на рис. 1.

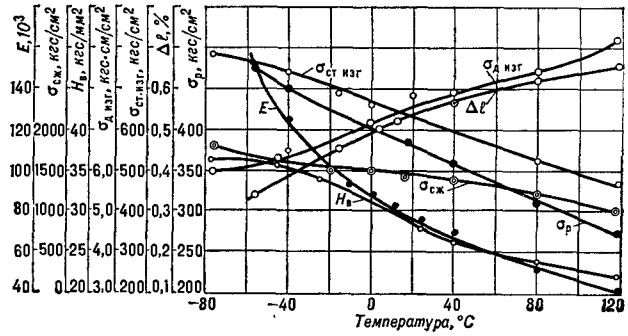


Рис. 1. Зависимость механич. свойств волокнита от темп-ры E — модуль упругости; $\sigma_{сж}$ — прочность при сжатии; $H_в$ — твердость по Бринеллю; $\sigma_{изг}$ — ударная вязкость; $\sigma_{ст\ изг}$ — прочность при статич. изгибе; Δl — удлинение; $\sigma_р$ — прочность при растяжении; $\sigma_{д.изг}$ — прочность при динамич. изгибе (1 *кгс/см²*≈0,1 *Мн/м²*, 1 *кгс/мм²* ≈ 10 *Мн/м²*; 1*кгс см/см²*≈1 *кдж/м²*)

Теплопроводность 0,21—0,23 *вт/(м·К)* [0,18—0,2 *ккал/(м·ч·°С)*]; уд. теплоемкость при 25—30 °С составляет 1,3—1,5 *кдж/(кг·К)* [0,3—0,35 *ккал/(кг·°С)*]; температурный коэффициент линейного расширения $(30—35)\cdot10^{-6}$ °С$^{-1}$. В. мало подвержен старению. Изделия из В. стойки к действию воды, минерального масла, бензина, слабых к-т и растворителей. Р-ры щелочей, сильных к-т, хлор разрушают В.; материал не стоек к действию плесени и не тропикостоек. Износостойкость изделий из В. повышается при введении в него графита. У графитированного В. теплостойкость по Мартенсу 180 °С; прочность при статич. изгибе 60 *Мн/м²* (600 *кгс/см²*); ударная вязкость 9 *кдж/м²*, или *кгс·см/см²*. Обычный В., изготовленный на щелочной смоле, обладает сравнительно низкими диэлектрич. свойствами (см. табл. 1). В. с более высокими электроизоляц. свойствами можно получить на резольных смолах, изготовленных с применением аммиака (вместо едкого натра).

Получение. Технологич. схема получения В. включает стадии смешения компонентов, сушки сырого В. и его стандартизации (рис. 2). В табл. 2 приведены примерные рецептуры резольного В.

В смеситель загружают предварительно распушенную целлюлозу (лучше всего применять неотбеленную

Таблица 1. Основные показатели волокнистых прессматериалов

Показатели	Волокнит на хлопковой целлюлозе	Текстолит-крошка	Кордоволокнит	Волокнит на основе химич волокон
Плотность, *г/см³*	1,45	1,3—1,4	1,31—1,35	1,25
Теплостойкость по Мартенсу, °С	140	125	92—127	80—125
Прочность, *Мн/м²* (*кгс/см²*)				
при изгибе	80 (800)	50—60 (500—600)	37—51 (370—510)	70—90 (700—900)
при сжатии	120 (1200)	140—200 (1400—2000)	—	160—180 (1600—1800)
Модуль упругости при растяжении, *Гн/м²* (*кгс/см²*)	8,5 (85000)	4—5 (40 000—50 000)	—	—
Ударная вязкость, *кдж/м²*, или *кгс·см/см²*	9	9—12	12—18	8—40
Твердость по Бринеллю, *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	250 (25)	260—380 (26—38)	—	—
Водопоглощение за 24 ч, *г/м²*	9	30	32—60	1,5—2,0
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, *ом*	10^{10}	10^7—10^{10}	—	—
Уд. объемное электрич. сопротивление, *Мом м* (*ом см*)	10 (10^9)	10 (10^8)	—	10^4 (10^{12})
Электрич прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	4	12—16	—	12—15

Таблица 2. Примерные рецептуры резольного волокнита (%)

Компоненты	I	II	III *
Резольная смола (на сухую массу)	43	46	50
Хлопковая целлюлоза	49	43,8	42
Олеиновая к-та	2	2	2
Тальк	5	7,2	5
Жженая магнезия и известь	1	1	1

* Волокниты этой рецептуры обладают повышенной текучестью.

хлопковую целлюлозу), обрызгивают ее смолой, предварительно смешанной с олеиновой к-той. После этого сырую массу опудривают смесью талька, извести и окиси магния. Сырой В. перемешивают, а затем направляют на сушку. Темп-ру в нижней зоне сушилки поддерживают ~ 50 °С, а в верхней зоне до 95 °С. За один цикл (в бегунах с диаметром 1600 *мм*) получают от 80 до 150 *кг* сырого В. При стандартизации В. отдельные партии объединяют в более крупную, к-рую выдерживают в течение нескольких дней до постоянной влажности.

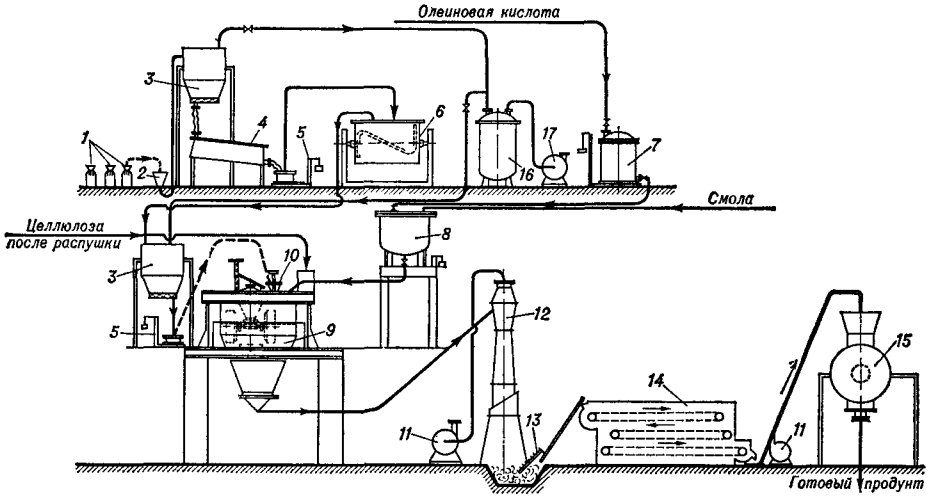


Рис. 2. Схема производства волокнита: *1* — мешки с тальком, магнезией, известью; *2* — воронка вакуумной загрузки; *3* — бункер для сыпучих компонентов; *4* — сито «ротекс»; *5* — дозировочные весы для сыпучих материалов; *6* — смеситель для сыпучих компонентов; *7* — емкость для олеиновой к-ты; *8* — дозатор; *9* — бегуны; *10* — механич. опудриватель; *11* — вентилятор; *12* — приемный бункер; *13* — механизм для раскладки В. на ленту сушилки; *14* — ленточная сушилка; *15* — смеситель различных партий В.; *16* — ресивер; *17* — вакуум-насос.

Технология получения текстолит-крошки аналогична производству обычного В. Текстолит-крошку марки *А* изготовляют из тканей поверхностной плотностью более 300 *г/м²*, марки *Б* — менее 300 *г/м²*. Целесообразно изготовление текстолит-крошки из отходов швейных фабрик. Куски ткани сортируют, промывают, сушат и рубят на кусочки (5×5 *мм*). Дальнейшие операции такие же, как при производстве обычного В.

Переработка и применение. Простые изделия из В. прессуют при 25 *Мн/м²* (250 *кгс/см²*), сложные — при 40—50 *Мн/м²* (400—500 *кгс/см²*) и 160—170°С. Из-за высокого уд. объема В. перед прессованием необходимо таблетировать при давлении до 200 *Мн/м²* (2000 *кгс/см²*). Изделия из резольного В., в отличие от изделий из новолачного В., при длительной эксплуатации не выделяют аммиака, к-рый может вызвать коррозию металлич. деталей, обесцветить чернила и вредно влиять на другие материалы. Детали из В. применяют в приборо- и машиностроении (футляры, корпуса и крышки аппаратов, шестерни, маховики, втулки и др.), в строительстве (дверные ручки, панели, арматура и др.); из него изготовляют настилы для ступеней эскалаторов метрополитена и др. Из текстолит-крошки изготовляют детали, требующие хороших механич. и антифрикционных свойств (сальники, ролики, рукоятки, шестерни, втулки, вкладыши подшипников и др.).

Лит.: Михеев И П., Прессматериалы на основе фенолоформальдегидных смол, М., 1955, с. 87, Николаев А Ф, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 2 изд., М.—Л., 1966, с. 458, 493, Шмидт Д., Хим. и технол. полимеров, № 11, 28 (1964). Барг Э. И., Технология синтетических пластических масс, Л., 1954, с. 444; Петров Г. С., Левин А. Н., Термореактивные смолы и пластические массы, М., 1959, с. 159.

А. Д. Соколов.

ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИЕ ПОЛИМЕРЫ (fibre-forming polymers, faserbildende Polymere, polymères fibrogènes) — природные или синтетич. полимеры, пригодные для *формования волокон.*

В. п. должны плавиться без разложения или растворяться в доступных растворителях, образуя достаточно вязкие конц. р-ры. Для придания полимеру формы волокна необходимо, чтобы отдельные макромолекулы или их агрегаты могли перемещаться друг относительно друга. Это условие выполняется, когда суммарная энергия межмолекулярных взаимодействий (водородных, дипольных, ван-дер-вальсовых) макромолекулы E_1 меньше энергии химич. связи соседних атомов в макромолекулярной цепи E_0 [для связей углерод — углерод $E_0 \simeq 250—335$ *кдж/моль* (60—80 *ккал/моль*)]. Большое влияние оказывает также гибкость макромолекулярных цепей, к-рая зависит от химич. строения полимера и увеличивается с ростом темп-ры или при переходе полимера в р-р. Величина E_1 в *кдж/моль* (*ккал/моль*) может быть охарактеризована соотношением:

$$E_1 = f\,[ke\,(\text{СП})]$$

где СП — степень полимеризации В. п.; e — суммарная энергия межмолекулярных взаимодействий одного звена макромолекулы *кдж/моль* (*ккал/моль*); k — фактор ориентации, изменяющийся в пределах от 0 до 1; k возрастает с увеличением плотности «упаковки» и ориентации макромолекул.

При повышении темп-ры значение величины e, а следовательно и E_1, снижается и при темп-ре плавления E_1 становится меньше E_0; полимер переходит в вязкотекучее состояние и приобретает способность формоваться в волокно. Уменьшение e и E_1 возможно также при сольватации полярных групп В. п. молекулами растворителя или при энтропийном смешении макромолекул В. п. с молекулами растворителя. В этих случаях возможность перехода В. п. в вязкотекучее состояние определяется не только значением e, но и мол. массой (т. е. значением СП), а также фактором ориентации.

Темп-ра плавления В. п. должна лежать в пределах 150—280°С. Нижний предел определяется условиями практич. использования волокон (темп-ра утюга ~140°С), а верхний — термостойкостью полимера (большинство В. п. заметно деструктируются при 310—320°С). Иногда в качестве В. п. используют полимеры, к-рые

при нагревании переходят в вязкопластичное состояние без плавления.

Вязкость прядильных р-ров должна лежать в пределах 3—50 *н·сек/м²* (30—500 *пз*), а прядильных расплавов — 60—400 *н·сек/м²* (600—4000 *пз*); в нек-рых случаях волокна формуют из расплава с вязкостью 1000 *н·сек/м²* (10 000 *пз*) и более.

Увеличение мол. массы, плотности «упаковки» и ориентации макромолекул затрудняет плавление и растворение полимера и ведет к получению расплавов и р-ров повышенной вязкости и пониженной концентрации. Это вызывает технологич. затруднения в производстве волокон.

В. п. должны иметь мол. массу в пределах 15 000—80 000. Волокна, получаемые из полимеров с мол. массой ниже ~15 000, не обладают достаточной прочностью. С повышением мол. массы В. п. прочность волокна возрастает, т. к. при этом увеличивается межмолекулярное взаимодействие E_1 (см. ур-ние). Однако полимеры с мол. массой больше ~80 000 образуют высоковязкие р-ры и расплавы, формование волокна из к-рых затруднено. Формование волокон с использованием экструдеров для подачи вязких масс к фильерам позволит поднять верхний предел мол. массы В. п. до 150 000—200 000 и тем самым повысить качество волокон.

Макромолекулы В. п. должны иметь линейную или слаборазветвленную форму. Полимеры с сетчатой (сшитой) структурой непригодны для получения волокон, т. к. они не могут быть переведены в расплав или р-р. Наличие в макромолекулах больших разветвлений снижает возможность межмолекулярных взаимодействий (уменьшается фактор k, см. ур-ние) и одновременно затрудняет ориентацию макромолекул при формовании и пластификационном вытягивании волокна; это снижает прочность волокна при растяжении и увеличивает нежелательные пластич. деформации. Поэтому, напр., из класса полиолефинов для формования волокон пригодны только стереорегулярные практически неразветвленные полимеры (напр., изотактич. полипропилен).

В качестве В. п. широко используют линейные полимеры, получаемые поликонденсацией, напр. полиамиды, полиэфиры. Макромолекулы полимеров, получаемых радикальной полимеризацией, обычно имеют разветвленную структуру; эти полимеры м. б. использованы для формования волокон лишь в том случае, если макромолекулы содержат активные полярные группы, благодаря чему межмолекулярное взаимодействие достаточно велико. К таким В. п. относят мало разветвленные поливинилхлорид, поливиниловый спирт, полиакрилонитрил и др. карбоцепные полимеры. Из полимеров, получаемых ионной полимеризацией (напр., из поливинилхлорида и полиакрилонитрила), можно формовать волокна высокого качества, однако вследствие высокой регулярности структуры перевод этих полимеров в р-р связан с технологич. трудностями.

В. п. должны иметь узкое молекулярно-массовое распределение. С ростом полидисперсности полимера число коротких молекул в полимере увеличивается, что обусловливает уменьшение межмолекулярного взаимодействия. В результате облегчается перевод полимеров в р-р или расплав, а также пластификационное вытягивание волокон, но затрудняется ориентация макромолекул в волокне. При этом качество волокон снижается. Полимеры, получаемые равновесной поликонденсацией, отличаются более узким молекулярно-массовым распределением по сравнению с полимерами, получаемыми радикальной полимеризацией. Поэтому поликонденсационные полимеры более пригодны для создания высокопрочных волокон.

Небольшое количество низкомолекулярных фракций в В. п. все же желательно, т. к. это облегчает ориентацию макромолекул при вытягивании волокон. Поэтому для каждого В. п. (в зависимости от его свойств, методов переработки и назначения получаемого волокна) существует свое оптимальное значение полидисперсности.

Гибкость макромолекул В. п. должна быть достаточно высокой. С ростом гибкости макромолекул облегчаются условия перевода В. п. в расплав или р-р и их кристаллизации при формовании волокна. Оптимальные текстильные свойства у большинства химич. волокон достигаются при высокой (но не 100%-ной) кристалличности. Наличие в В. п. аморфных участков благоприятно влияет на эластичность, упругость, усталостную прочность и др. ценные свойства волокон, а кристаллич. фаза придает стойкость к внешним воздействиям и во многих случаях определяет формоустойчивость волокна.

С ростом гибкости макромолекул облегчаются их тепловые колебания и темп-ра разложения полимера понижается. Из практич. (эксплуатационных) соображений волокна не должны размягчаться при темп-рах ниже 100°С (кипящая вода), а во многих случаях не ниже 150—160°С (темп-ра утюга 140°С). Полимеры с очень жесткими макромолекулами, напр. с большим числом ароматич. ядер в цепи (полифенилены), мало пригодны для формования волокон обычными способами, т. к. неспособны плавиться без разложения или растворяться в доступных растворителях. Полимеры с очень гибкими макромолекулами (напр., многие полисилоксаны) непригодны в качестве В. п., т. к. темп-ра их размягчения лежит ниже 100°С. По этой же причине мало пригодны для формования волокон полиэтилен и обычный (не стереорегулярный) поливинилхлорид. Однако методы сшивания полимеров в готовом волокне позволяют использовать в качестве В. п. даже полимеры с очень гибкими макромолекулами. Т. обр., для каждого полимера существует свое оптимальное (с точки зрения его волокнообразующих свойств) значение гибкости макромолекул.

В. п. должны обладать регулярной, а в некоторых случаях стереорегулярной структурой. С ростом регулярности строения растет и межмолекулярное взаимодействие (повышается фактор k). Однако «чрезмерная» регулярность строения затрудняет перевод полимера в вязкотекучее состояние.

Желательно наличие в макромолекулах В. п. полярных и реакционноспособных групп. Наличие в полимере OH, COOH, NH_2 и др. гидрофильных групп обеспечивает получение из него волокон, способных поглощать воду и водяные пары, т. е. тех волокон, к-рые широко применяют для изготовления товаров народного потребления. Однако наличие гидроксильных групп обусловливает невысокую прочность волокон в мокром состоянии и способность сминаться под нагрузкой (эти недостатки устраняют специальными обработками волокна). Волокна, получаемые из полимеров с большим количеством групп OH и COOH (напр., поливинилспиртовое, альгинатное), хорошо растворимы в воде или слабом р-ре соды. Из таких волокон изготовляют кружева, гипюр, хирургич. марлю и вату.

Наличие в полимере атомов Cl и F, а также CN-групп при отсутствии гидрофильных групп обусловливает получение гидрофобных, а во многих случаях химически стойких волокон. Гидрофобные волокна обладают хорошими диэлектрич. свойствами и сильно электризуются, что позволяет применять их для изготовления электроизоляции, но затрудняет использование (без дополнительной обработки) для производства изделий народного потребления.

Для получения теплостойких волокон применяют В. п. с сильными полярными группами или создают по-

перечные химич. сшивки в готовых волокнах. Термостойкие волокна получают из В. п. с жесткими и химически стабильными макромолекулами (наиболее пригодны полимеры с большим числом ароматич. или других 5- или 6-членных циклов в цепи). Кроме того, для получения волокон с повышенной тепло- и термостойкостью и низким коэфф. трения (при соприкосновении с большинством твердых предметов) применяют В. п., в макромолекулах к-рых содержатся атомы F. См. также *Термостойкие волокна*.

Наличие в макромолекулах полимера CN-групп придает волокнам (напр., полиакрилонитрильным) стойкость к солнечной радиации, а также хорошую формоустойчивость вследствие образования сильных цианциановых межмолекулярных связей. Хорошей формоустойчивости волокон достигают также, применяя В. п., макромолекулы к-рых состоят из жестких звеньев (напр., ароматич. ядер в полиэфирах, применяемых для производства волокна лавсан).

Большое влияние на свойства волокон оказывает наличие в В. п. ионогенных групп (COOH, HSO_3, NH_2 и др.). Эти группы придают волокнам ионообменные свойства и облегчают их крашение, т. к. связывают анионные (кислотные) или катионные (основные) красители, повышая стойкость окраски при стирке и др. обработках. См. также *Ионообменные волокна*.

Для получения химически стойких волокон наиболее пригодны В. п. карбоцепного ряда с сильно выраженной гидрофобностью, не содержащие атомов кислорода в макромолекуле. Наличие гетерополярных связей (напр., C—O или C—N) в основной макромолекулярной цепи В. п. снижает устойчивость волокон к воздействию к-т, щелочей, воды или кислорода, особенно при повышенных темп-рах.

Несмотря на разнообразие В. п., для промышленного формования волокон применяют лишь немногие полимеры. Из природных В. п. используют целлюлозу и ее эфиры (гл. обр. ацетаты целлюлозы) и значительно реже — белки различного происхождения, а из синтетических — полиамиды, полиэфиры, полиакрилонитрил и его сополимеры и в меньшей степени нек-рые полиолефины, поливинилхлорид, поливиниловый спирт, полиформальдегид и полиуретаны.

Перечисленные В. п. практически удовлетворяют почти всем требованиям, предъявляемым в настоящее время к полимерам, используемым в производстве химических волокон.

Лит. Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А., Слонимский Г. Л., Основы химии высокомолекулярных соединений, 2 изд., [М., 1966], Роговин З. А., Основы химии и технологии производства химических волокон, т. 1—2, 3 изд., М.— Л., 1964, Пакшвер А. Б., Физико-химич. основы технологии химич. волокон, М., 1972. *А. Б. Пакшвер.*

ВОСК СИНТЕТИЧЕСКИЙ (synthetic wax, Synthesewachs, cire synthétique). В зависимости от типа исходного сырья В. с. делят на две группы: 1) воски частично синтетические; 2) воски полностью синтетические.

Воски частично синтетические. Воски BASF получают окислением сырого монтанового воска смесью хромистой и серной к-т с последующей этерификацией продуктов окисления (восковые к-ты) различными гликолями. В эту группу также входят абрильские воски (смесь производных жирных или восковых к-т и алифатич. или ароматич. аминов) и воски на основе нефтяных и смоляных парафинов и их производных.

Воски полностью синтетические получают действием водорода на окись углерода по реакции Фишера — Тропша. Образующиеся продукты состоят гл. обр. из высших алканов. Широкое применение находят также В. с., состоящие из смеси полиолефинов (алкатены, виннотены, луполены) с мол. массой от 2000 до 10 000, степенью кристалличности от 10 до 85%, плотностью от 0,9 до 0,94 *г/см*³, вязкостью расплава при 140°C от 85 до 1000 (*н·сек*)/*м*² (от 850 до 10 000 *спз*). В зависимости от мол. массы и кристалличности эти В. с. могут находиться в различном агрегатном состоянии (от жидкого до твердого).

В. с. применяют для изготовления полировочных смесей, пропиточных эмульсий для тканей, в качестве добавок при переработке резины и при литье под давлением, для покрытий по бумаге и др.

Лит. Ивановский Л., Энциклопедия восков, пер. с нем., т. 1, Л., 1956, Химия и технология полимеров, пер. с нем., т. 2, М.— Л., 1965—66. *В. И. Клейнер.*

ВУЛКАНИЗАТЫ — см. *Резины*.

ВУЛКАНИЗАЦИОННАЯ СЕТКА (vulcanization network, Vulkanisationsnetz, réseau de vulcanisation) — трехмерная сетка из макромолекулярных цепей, соединенных (сшитых) поперечными связями. Структура В. с. определяется строением поперечных связей, функциональностью узлов, значением мол. массы и характером молекулярно-массового распределения исходного полимера.

Поперечные связи образуются в результате *вулканизации*. Многообразие методов вулканизации обусловливает возможность создания В. с. с самыми различными поперечными связями: от сравнительно слабых ионных до прочных валентных, например углерод — углеродных.

В полярных каучуках между атомами или группами атомов молекул образуются нестойкие связи, к-рые могут рассматриваться как временные узлы сетки. Однако такого типа связи обычно не принимают во внимание при рассмотрении строения сетки.

Поперечные связи образуются по закону случая, т. к. макромолекулы состоят из большого числа структурных элементов, имеющих одинаковый химич. состав и строение и, следовательно, одинаковую реакционную способность.

В зависимости от механизма вулканизации возможно соединение молекулярных цепей в сетку с помощью узлов различной степени функциональности. По числу разветвлений, к-рые выходят из узла, различают три-, тетра- и полифункциональные узлы. Большинство широко применяемых методов вулканизации, напр. действие на натуральный каучук органич. перекисей или серы в присутствии различных ускорителей вулканизации, приводит к образованию тетрафункциональных узлов. Трифункциональные узлы могут возникать (напр., при радиолизе полимеров) путем соединения образовавшихся в результате деструкции молекулярной цепи концевых радикалов с соседними молекулами. Полифункциональные узлы образуются, когда вулканизация носит полимеризационный или поликонденсационный характер. Образование полифункциональных узлов было установлено при изучении вулканизации *цис*-1,4-полибутадиена перекисью. В этом случае, в зависимости от темп-ры вулканизации и содержания структуры *цис*-1,4, степень функциональности может достигать 10—30.

Статистич. теория строения В. с. устанавливает зависимость структурных параметров сетки от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимера и степени функциональности узлов. Чаще всего рассматриваются тетрафункциональные В. с., образованные из полимера, имеющего случайное молекулярно-массовое распределение. Такая модель близка к реальным В. с., поскольку происходящая одновременно со сшиванием деструкция молекулярных цепей приводит к тому, что молекулярно-массовое распределение полимера, если оно и не было случайным, становится близким к случайному.

В. с. состоит из растворимой части — золь-фракции и нерастворимой части — гель-фракции. Схематическое строение В. с., образованной тетрафунк-

циональными узлами, дано на рисунке. Цепи сетки, входящие в гель-фракцию, неравноценны. Свободные концы цепей и привески молекул наряду с золь-фракцией не способны нести нагрузку при деформациях и составляют «пассивную» часть В. с.

В соответствии с теорией строения сеток к основным структурным параметрам В. с. относятся следующие: γ — степень сшивания (среднее число сшитых мономерных звеньев, приходящихся на одну молекулу); V_a — доля активных цепей; M_c — молекулярная масса цепи, заключенная между соседними узлами; ν — число узлов сетки в единице ее объема; M_n — среднечисленная мол. масса сшитого в сетку полимера. Параметры ν и M_c характеризуют частоту В. с., M_n — степень деструкции образующих сетку молекулярных цепей. Величины, обратные M_c и M_n, представляют собой соответственно концентрацию цепей сетки и число разрывов молекул в *моль/м*^{3} (*моль/см*^{3}).

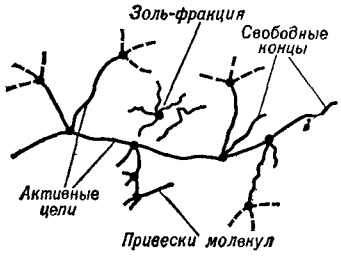


Схема тетрафункциональной вулканизационной сетки (жирные точки — узлы сетки).

Возникновение геля, т. е. образование В. с., происходит при определенной степени сшивания (так наз. точка гелеобразования) — γ_c, значение к-рой зависит от степени функциональности узлов и ширины молекулярно-массового распределения. Для тетрафункциональной сетки $\gamma_c=1/B$, где B — ширина молекулярно-массового распределения. Для случайного молекулярно-массового распределения $\gamma_c=0{,}5$. Предельной степенью сшивания является $\gamma=P_n$, где P_n — среднечисленная степень полимеризации. Для тетрафункциональной сетки, образованной из полимера, имеющего случайное молекулярно-массовое распределение, основные параметры определяются ур-ниями:

$$\gamma=(S+\sqrt{S})^{-1}=M_n/M_c \quad (1)$$

$$V_a=(1-S)^2\,(1-2\gamma S)\,(1+\gamma S) \quad (2)$$

$$N=2\nu=A\rho/M_c \quad (3)$$

$$N_a=V_aN=A\rho/M_{ca} \quad (4)$$

где S — относительное содержание золь-фракции, N — число цепей сетки, N_a — число активных цепей в единице объема сетки, ρ — плотность полимера, A — число Авогадро.

Определение структурных параметров В. с. проводят на основе анализа, предложенного Чарлзби и Пиннером и основанного на теории строения сеток и теории высокоэластичности. Последняя устанавливает связь между равновесными свойствами В. с. (равновесным напряжением или равновесным набуханием) и концентрацией активных цепей сетки в области высокоэластического состояния (см. *Высокоэластическое состояние*).

Применяют два метода определения концентрации активных цепей. Первый состоит в использовании для расчета ур-ния Муни — Ривлина, к-рое для частного случая одномерной деформации (растяжения или сжатия) имеет вид:

$$\sigma/2\,(\lambda-\lambda^2)=C_1+C_2\lambda^{-1} \quad (5)$$

где σ — равновесное напряжение, λ — относительная степень деформации, C_1 и C_2 — «упругие» постоянные. Величина C_1 связана с числом активных цепей в 1 *см*^{3} сетки:

$$2C_1=N_akT \quad (6)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

В случае равновесного набухания концентрация активных цепей $1/M_{ca}$ связана с относительной долей полимера в набухшей системе V_r и параметром взаимодействия полимер — растворитель μ ур-нием, полученным Флори:

$$\frac{1}{M_{ca}}=-\frac{\ln(1-V_r)+V_r+\mu V_r^2}{V_0\rho\,(V_r^{1/3}-2V_r/f)} \quad (7)$$

где V_0 — молярный объем растворителя, f — функциональность узлов сетки. Система ур-ний 1—7 позволяет определить параметры В. с. из данных измерения содержания золь-фракции и равновесного напряжения или набухания.

При данном химич. составе и строении поперечных связей концентрация цепей сетки, степень деструкции молекулярных цепей и степень функциональности узлов В. с. определяют важнейшие механич. свойства резин. См. также *Трехмерные полимеры*.

Лит. Чарлзби А., Ядерные излучения и полимеры, пер. с англ., М., 1962, Алфрей Т., Механические свойства высокополимеров, пер. с англ., М., 1962, Трелоар Л., Физика упругости каучука, пер. с англ., М., 1953, Flory P. J., Principles of polymer chemistry, N. Y., 1963. *А. С. Лыкин.*

ВУЛКАНИЗАЦИОННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ (vulcanizing equipment, Vulkanisationsausrüstung, équipement de vulcanisation) — машины и аппараты, в к-рых из заготовок резиновых смесей получают резиновые изделия.

Вулканизаторы периодического действия

Вулканизационный котел состоит из корпуса, представляющего собой цилиндрич. сосуд из листовой стали с приваренным днищем, и крышки. На наружной поверхности котла имеются штуцеры для подачи и отвода теплоносителя, установки предохранительных устройств, контрольно-измерительной аппаратуры и др. Внутри котла м. б. смонтированы настил с рельсами для перемещения тележек с изделиями, вентилятор, трубопроводы, нагревательные электрич. секции. Для уменьшения простоя оборудования котлы иногда снабжают крышками с обеих сторон. Вулканизационные котлы бывают вертикальные и горизонтальные, с болтовым или байонетным затвором крышки. Обогрев вулканизационного котла может осуществляться путем непосредственной подачи теплоносителя в котел, а также через паровую рубашку, змеевики или электронагреватели. Основные характеристики котлов приведены в табл. 1. В отдельных случаях для вулканизации изделий большой длины (напр., рукавов) применяют котлы длиной до 40 *м*, состоящие из соединенных между собой отдельных секций.

Таблица 1. Характеристика вулканизационных котлов

Габариты	Без паровой рубашки	С паровой рубашкой
Внутренний диаметр, *мм* . . .	800—2000	800—1500 *
Длина корпуса, *мм*	1710—8450	4774—6445
Толщина стенки корпуса, *мм*	8—12	14—20 **
Масса, *кг*	945—8600	1615—9630

* Внутренний диаметр рубашки 900—1600 *мм*.** Толщина стенки рубашки 8—10 *мм*

В зависимости от вида изделия и его технологич. особенностей вулканизацию в котле можно проводить в среде насыщенного или перегретого пара, воды, горячего воздуха, смеси пара с воздухом одним из следующих способов: а) открытая вулканизация, в процессе к-рой вулканизуемые изделия находятся в непосредственном контакте с вулканизационной средой (эбонитовые изделия, резиновая обувь и др.); б) вулканизация различных формовых изделий в тальке, предохраняющем их от непосредственного воздействия вулканизационной среды; в) вулканизация под бинтом, к-рым

покрывают изделия для сохранения заданной формы и предохранения их от действия вулканизационной среды (рукава, резиновые и эбонитовые обкладки валов, эбонитовые стержни, клиновидные ремни и др.); г) вулканизация под слоем свинца, к-рый защищает изделия от деформации и др. нежелательных воздействий вулканизационной среды (кабели, рукава); д) вулканизация в формах, во внутреннюю полость к-рых помещают резиновую заготовку.

Вулканизационные прессы по конструкции бывают колонные и рамные (рис. 1). Отличие колонного пресса от рамного заключается в том, что соединение нижней части пресса с верхней осуществляется с помощью колонн, а не двух рам. Это В. о. применяют для вулканизации широкого ассортимента резино-технич. изделий в прессформах разл. конструкции.

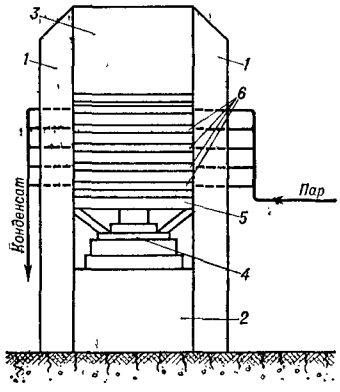


Рис. 1. Вулканизационный рамный многоэтажный пресс. *1* — рамы, *2* — гидропривод, *3* — верхняя поперечина, *4* — плунжер гидропривода, *5* — подвижный стол, *6* — греющие плиты.

Прессформы с резиновыми заготовками помещают между греющими плитами. Последующие операции — подъем подвижного стола, прессование, вулканизация и раскрытие пресса осуществляются автоматически. Прессы снабжаются гидравлич., рычажно-механич. или пневматич. приводами. Рабочие плиты (размер их от 300×300 до 4000×10 000 *мм*) обогревают паром, перегретой водой или электрич. током. Прессы оснащают вспомогательными приспособлениями: подъемными столами, механизмами для выдвижения плит с прессформами или только прессформ и др. Многие прессы заключены в шкафы и имеют хорошую тепловую изоляцию. Прессовое усилие выбирается в соответствии с площадью сечения полости прессформы или группы прессформ, устанавливаемых на плите, и уд. давлением, необходимым для формования заготовки. Давление зависит от жесткости резиновой смеси, конструкции изделия и др. факторов. Обычно оно колеблется от 0,6 до 3,5 *Мн/м*^{2} (от 6 до 35 *кгс/см*^{2}). В зависимости от требуемого усилия и конструкции пресса можно применять один или несколько приводов. Вулканизационные прессы с гидроприводом могут иметь индивидуальную насосную станцию или питаться от централизованной системы гидравлики низкого и высокого давления. В качестве рабочих сред в гидроприводе используют воду, масло или эмульсию масла в воде при разных давлениях: от 2 до 5 *Мн/м*^{2} (от 20 до 50 *кгс/см*^{2}) [гидравлика низкого давления] и 15—40 *Мн/м*^{2} (150—400 *кгс/см*^{2}) [гидравлика высокого давления].

Заготовки резиновых изделий большой длины (транспортерных лент, приводных ремней) вулканизуют в многоцилиндровых гидропрессах отдельными участками, последовательно перемещая их между плитами большого размера. Для вулканизации замкнутых (бесконечных) ремней и лент применяют так наз. челюстные прессы (рис. 2). Один из шкивов пресса закреплен неподвижно, а второй может перемещаться с помощью растяжного устройства, обеспечивая натяжение и ослабление ремней в момент перезарядки пресса и съема готовых ремней. На шкивах и средней плите пресса имеются канавки, соответствующие профилю ремня. Вулканизацию и прессование натянутых ремней осуществляют между греющими плитами отдельными участками. Небольшие изделия замкнутой конструкции (напр., клиновидные ремни) можно вулканизовать в цилиндрич. барабане, состоящем из отдельных металлич. форм с заготовками. На барабан надевается резиновая диафрагма, с помощью к-рой осуществляются обогрев и прессование.

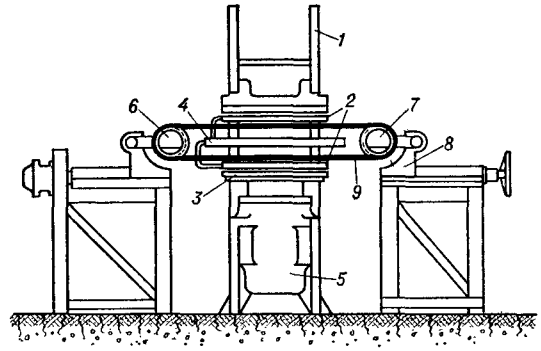


Рис 2 Челюстной вулканизационный пресс *1* — станина; *2* — нагревательные плиты, *3* — подвижный стол, *4* — средняя плита, *5* — гидравлический цилиндр, *6* — неподвижный шкив, *7* — подвижный шкив, *8* — растяжное устройство, *9* — вулканизуемый ремень.

Вулканизационные пресскотлы (автоклав-прессы) имеют конструктивные элементы вулканизационного котла (цилиндрич. корпус с крышкой) и гидравлич. пресса (гидроцилиндр с плунжером). Плунжер имеет площадку (стол), на к-рую укладывают прессформы с изделиями. Предварительное прессование, вулканизацию и опускание стола осуществляют так же, как и в вулканизационных прессах. Процесс м. б. автоматизирован; теплоноситель подается в котел для наружного обогрева прессформ, а в случае вулканизации автопокрышек — и в варочную камеру (с помощью специального уплотнительного устройства) для создания необходимого формующего давления и поддержания заданной темп-ры. Пресскотлы различаются по диаметру — от 600 до 2000 *мм*, по прессовому усилию — от 1,5 до 8,5 *Мн* (от 150 до 850 *тс*), по конструкции. Наибольшее распространение получили пресскотлы со съемной крышкой и неподвижным корпусом. Достоинства пресскотлов — несложная конструкция и большая производительность, недостатки — необходимость применения тяжелого физич. труда, напр. при закладке и выемке варочных камер из покрышек, выгрузке и закладке покрышек в аппарат, а также большой расход теплоносителей из-за низкого коэфф. использования. Вулканизационные пресскотлы применяют для вулканизации автопокрышек, камер, обрезиненных катков и др. изделий. В производстве шин эти аппараты вытесняются индивидуальными вулканизаторами и форматорами-вулканизаторами (см. ниже).

Индивидуальные вулканизаторы (рис. 3) — более совершенное оборудование по сравнению с пресскотлами. Они бывают одинарные (для вулканизации одного изделия) и сдвоенные (для одновременной вулканизации двух изделий). Основные характеристики индивидуальных вулканизаторов для шин приведены в табл. 2. Индивидуальные вулканизаторы снабжают гидравлическими или рычажно-механич. приводами. Специальная кинематика привода обеспечивает сложную траекторию движения верхней половины прессформы при ее открывании — вверх и назад (при этом вулканизованная покрышка отрывается от поверхности прессформы благодаря боковому смещению) и плавную траекторию (без бокового смещения) при закрывании. Распорное усилие, возникающее в процессе вулканизации, воспринимается и удерживается при помо-

щи боковых тяг, фиксирующих кулачков и рычагов кривошипно-шатунной системы.

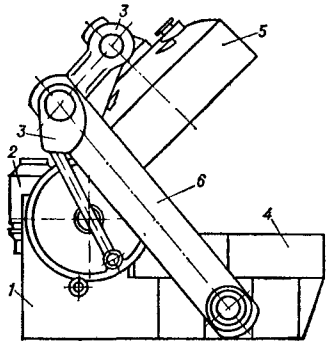


Рис. 3. Индивидуальный вулканизатор в открытом состоянии *1* — станина, *2* — электродвигатель, *3* — кулачковый механизм, *4* — нижняя часть паровой камеры, *5* — верхняя часть паровой камеры, *6* — тяга.

Таблица 2. Характеристика индивидуальных вулканизаторов различных марок

Параметры	ИВП-120	ИВП-1100	ИРО-7040	ИВК-75	ИВК-160	ВК-45	ВК-85
Распорное усилие, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	12 (120)	110 (1100)	5 (50)	7,5 (75)	16 (160)	5 (50)	22,5 (225)
Высота прессформ, *мм*							
наибольшая	300	1050	352	450	700	355	760
наименьшая	185	500	216	350	450	228	440
Давление пара в прессформе, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	—	—	0,6 (6)	0,6 (6)	0,5 (5)	0,6 (6)	1,6 (16)
Давление воздуха в камере, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	—	—	0,6 (6)	0,8 (8)	0,9 (9)	0,7 (7)	0,8 (8)
Давление перегретой воды в варочной камере, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	3 (30)	2,5 (25)	—	—	—	—	—
Время открывания, *сек*	10,3	11	3	16,4	17,8	4,3	22
Время закрывания, *сек*	5	11	3	12	11,7	4,3	22
Габариты, *мм*							
длина	1995	4800	1870	2490	3300	2090	3640
ширина	1505	4350	1700	2550	3450	1835	2425
высота (открыто)	1792	3350	1860	2280	3175	2020	3240
Масса, *кг*	4357	69800	2480	4980	12900	2355	12780

Вручную или с помощью загрузочных механизмов сырую покрышку с вложенной в нее варочной камерой помещают в нижнюю полуформу индивидуального вулканизатора, после чего в варочную камеру подают теплоноситель. Последующая работа аппарата осуществляется автоматически. Прессформы вулканизаторов обогревают через паровые рубашки с помощью обогревательных плит или паровых камер.

Вулканизацию ездовых камер в индивидуальных вулканизаторах производят без варочных камер и при более низком внутреннем давлении. Индивидуальные вулканизаторы применяют для вулканизации автомобильных покрышек, автокамер, ободных лент и различных резино-технич. изделий. Вулканизация автокамер может осуществляться на установке, состоящей из ряда установленных вертикально вулканизационных элементов (полуформ), соединенных в общую секцию.

Форматоры-вулканизаторы — наиболее совершенный вид оборудования для вулканизации многих резиновых изделий. Напр., в форматоре-вулканизаторе для автопокрышек (рис. 4) загрузка сырой покрышки, формование, вулканизация, разгрузка и, если необходимо, охлаждение полностью автоматизированы. Форматоры-вулканизаторы различных типов отличаются только размерами и конструктивным исполнением отдельных механизмов. Они бывают одинарные и сдвоенные. Прессформы в этих аппаратах могут обогреваться в паровых камерах, обогревательными плитами или через рубашку прессформ. Верхняя половина прессформы крепится к верхней половине паровой камеры (или плиты) при помощи специального устройства, которое позволяет устанавливать различные по высоте прессформы. Нижняя половина прессформы крепится на нижней части паровой камеры вулканизатора.

Принцип работы аппарата заключается в следующем. Специальное устройство загрузочного механизма предусматривает автоматич. прием сырой покрышки с конвейера и точную установку ее на нижнюю половину прессформы по оси диафрагмы. После этого загрузочное устройство возвращается в исходное положение, включается электродвигатель привода, верхняя полукамера закрывается и происходят формование и вулканизация покрышки.

Системы автоматич. блокировок на аппарате обеспечивают безопасность работы: реле давления предотвращает открытие пресса при наличии давления в паровой камере или диафрагме; при открытых паровых камерах специальное устройство предотвращает подачу теплоносителей; аварийный выключатель позволяет остановить и изменить направление движения верхней полукамеры; предохранительные и обратные клапаны обеспечивают надежную работу аппарата под давлением. Характеристики форматоров-вулканизаторов приведены в табл. 3.

Форматоры-вулканизаторы бывают с неубирающейся и убирающейся диафрагмой и бездиафрагменные. Форматор-вулканизатор с убирающейся диафрагмой отли-

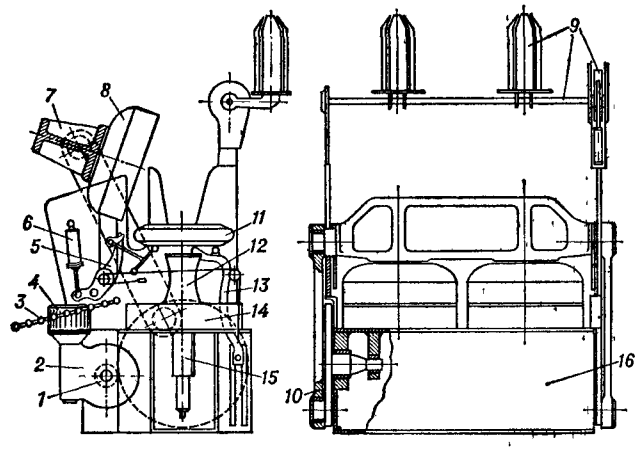


Рис. 4. Форматор-вулканизатор с неубирающейся диафрагмой. *1* — зубчатая передача, *2* — червячный редуктор, *3* — рольганг, *4* — электрич. двигатель, *5* — рычаги, *6* — гидропривод механизма сбрасывания покрышки, *7* — поперечина, *8* — верхняя камера, *9* — механизм загрузки сырых покрышек, *10* — шатун, *11* — покрышка; *12* — диафрагма, *13* — рычаг механизма сбрасывания, *14* — нижняя камера, *15* — механизм управления диафрагмой; *16* — станина.

чается от форматора-вулканизатора с неубирающейся диафрагмой тем, что в конце цикла вулканизации диафрагма убирается вниз в специальный цилиндр, вмонтированный в станину. Конструкция таких форматоров-вулканизаторов очень проста, однако при их использовании возрастает расход теплоносителей, подаваемых в диафрагму, и уменьшается срок ее службы.

В бездиафрагменных форматорах-вулканизаторах вулканизация происходит так же, как и в аппаратах с неубирающейся и убирающейся диафрагмами, с той лишь разницей, что вместо механизма управления диа-

Таблица 3. Характеристика форматоров-вулканизаторов различных марок

Показатели	2-71	2-100	2-200	1-400
Размер покрышек, *мм* (дюймы)				
наибольший	132—330 (5,2—13,0)	179—381 (7,0—15,0)	279—508 (11,0—20,0)	457—610 (18,0—24,0)
наименьший	114—229 (4,5—9,0)	114—330 (4,5—13,0)	191—381 (7,5—15,0)	305—508 (12,0—20,0)
Высота прессформы, *мм*				
наибольшая	230	280	355	635
наименьшая	140	185	215	305
Количество прессформ	2	2	2	1
Распорное усилие, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	14 (140)	21 (210)	20,5 (205) *	40 (400)
Время открывания, *сек*	30	38	79	80
Время закрывания, *сек*	30	38	79	80
Габариты, *мм*	2980×2410×2245	2565×3530×3600	4900×5800×3800	4600×3850×3900
Масса, *кг*	8240	11 770	29 730	27 695

* На одну прессформу.

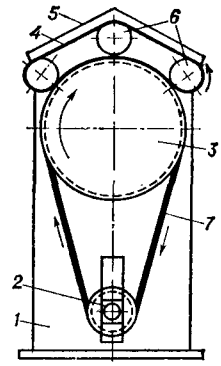


Рис 5 Ротационный вулканизатор *1* — станина, *2*, *3* — съемные барабаны, *4* — прижимная лента, *5* — теплоизоляция, *6* — прижимные ролики, *7* — вулканизуемый ремень.

фрагмой у него имеются механизмы для плотного зажима бортов покрышки. Такой способ вулканизации не получил широкого распространения вследствие повышенного расхода дорогостоящей теплостойкой резины на герметизирующий слой внутренней полости покрышки, а также из-за ряда специфич. дефектов, связанных с деформацией борт покрышки при ее жестком зажиме.

Вулканизация автопокрышек может осуществляться на агрегате, состоящем из смонтированных на общей станине форматоров-вулканизаторов специальной конструкции и одного или двух подвижных перезарядчиков, выполняющих по заданной программе операции загрузки сырых и выгрузки свулканизованных покрышек. Возможен также вариант поточно-автоматич. линии вулканизации автопокрышек с перемещающимися вулканизаторами и неподвижным перезарядчиком.

Ротационный вулканизатор предназначен для вулканизации клиновидных ремней (рис. 5). Аппарат состоит из двух съемных вращающихся барабанов с канавками, соответствующими определенному профилю клиновидного ремня. Один барабан укреплен, другой может перемещаться, создавая необходимое натяжение вулканизуемого ремня. Формование наружной поверхности ремня осуществляют с помощью прижимной ленты. Внутрь барабана *3* подают пар для поддержания необходимой темп-ры вулканизации.

Вулканизаторы непрерывного действия

Барабанные вулканизаторы. В этих аппаратах (рис.6) вулканизуемое изделие проходит по поверхности нагреваемого паром барабана и прижимается к нему замкнутой лентой. Лента м. б. тканевой, обрезиненной, обрезиненной со стальной сеткой или стальной. Шейки натяжного вала вращаются в подшипниках, корпуса к-рых с помощью гидравлич. механизмов могут перемещаться в горизонтальном направлении, создавая необходимое прессующее усилие ленты. Диаметр греющих барабанов в вулканизаторах различной конструкции 700—1500 *мм*, длина 1200—2000 *мм*. Барабанные вулканизаторы применяют для вулканизации ремней, лент, прорезиненных тканей и др.

Тоннельные вулканизаторы. Аппарат (рис. 7) состоит из двух тоннелей, внутри к-рых проходит замкнутый цепной конвейер с закрепленными на нем формами с заготовками. Форму после выхода из тоннеля перезаряжают. Тоннельные вулканизаторы применяют для производства мячей, игрушек и др. изделий.

Камерные вулканизаторы по конструкции напоминают камерные сушилки. Основная часть такого вулканизатора — камера, состоящая из одной или нескольких секций, внутри к-рых перемещаются вулканизуемые изделия. Воздух подогревают с помощью паровых или электрич. калориферов; циркуляция воздуха обеспечивает его равномерное и быстрое нагревание и поддержание постоянной темп-ры в камерах. В вулканизаторах такого типа вулканизуют прорезиненные ткани, тонкостенные латексные изделия, лакированную обувь.

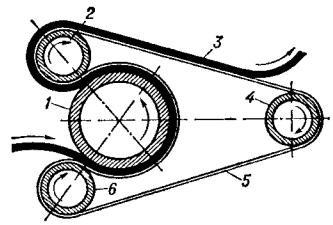


Рис. 6. Барабанный вулканизатор *1* — барабан, *2*, *6* — приводные валы, *3* — изделие, *4* — натяжной вал, *5* — стальная лента.

Прочие вулканизаторы. Агрегат для непрерывной вулканизации формовых изделий, установленный в потоке со шприц-машиной, представляет собой металлич. ванну, оборудованную изнутри нагревательными элементами и заполненную жидким теплоносителем. Внутри ванны находится конвейер для перемещения заготовки, поступающей из головки шприц-машины. Режим вулканизации определяется скоростью перемещения заготовки и длиной ванны.

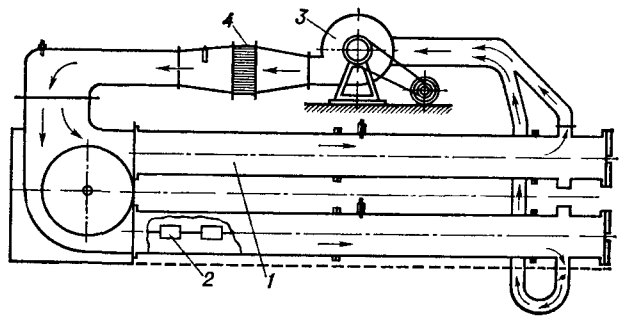


Рис. 7. Тоннельный вулканизатор *1* — трубчатый тоннель, *2* — конвейер, *3* — вентилятор, *4* — калорифер.

Иногда приемное устройство после шприц-машины выполняют в виде металлич. желоба, в к-ром создают псевдоожиженный слой теплоносителя (песок или стеклянные шарики диаметром 0,1—0,2 *мм*) толщиной 15—20 *см*. Теплоноситель приводится в псевдоожиженное состояние воздухом или др. инертным газом, пода-

ваемым через отверстие на дне желоба. Нагрев среды производят с помощью электронагревателей, расположенных непосредственно над плитой. Такие установки используют для вулканизации шлангов, кабелей и др. Для непрерывной вулканизации кабелей м. б. использована труба, в к-рую подают острый пар. Успешно применяют непрерывную вулканизацию прорезиненных тканей ИК-лучами.

Широкое распространение получили карусельные гидравлич. прессы-полуавтоматы. Пресс состоит из вращающегося стола-карусели, на к-ром по окружности установлены отдельные пресс-точки (одноэтажные прессы). Обычно карусельные прессы устанавливают совместно со шприц-машиной или литьевым прессом, к-рые впрыскивают в прессформы резиновую смесь. Подачу жидкости низкого и высокого давления, пара и отвод конденсата производят через коллектор, нижняя часть к-рого вращается вместе со столом. Плиты могут иметь электрообогрев. Применение пресса-полуавтомата улучшает условия труда, повышает производительность и качество вулканизуемых изделий.

Все основные операции, связанные с вулканизацией в прессе (в том числе закрывание и открывание форм и выдвижение их при перезарядке), осуществляются автоматически.

Лит. Оборудование для переработки резины. Каталог-справочник, ч. 2, ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, М., 1966, Скачков, А. С., Контроль и регулирование в шинном производстве, М.— Л., 1951, Цыганок И. П., Вулканизационное оборудование шинных заводов, М., 1967, Davey A. S., Rubb. Age, 100, № 4, 49 (1968), Скачков А. С., Левин С. Ю., Оборудование предприятий резиновой промышленности, М., 1968, с. 256, Бекин Н. Г., Шанин Н. П., Оборудование заводов резиновой промышленности, Л., 1969, с. 259, Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Климов Н. С., Общая технология резины, М., 1968, с. 428, Спорягин Э. А., Красовский В. Н., Оборудование заводов резиновой промышленности, Минск, 1971, с. 244.

А. С. Скачков, О. В. Аристов.

ВУЛКАНИЗАЦИЯ (vulcanization, Vulkanisation, vulcanisation).

Содержание:

Зависимость свойств вулканизатов от степени вулканизации 525
Стадии вулканизации 526
Способы вулканизации 527
Серная вулканизация 527
Пероксидная вулканизация 533
Вулканизация синтетич. смолами 534
Вулканизация диазосоединениями 534
Вулканизация каучуков, содержащих функциональные группы 534
Радиационная вулканизация 535
Зависимость свойств вулканизатов от их структуры 536
Технология вулканизации 539

Вулканизация — технологич. процесс резинового производства, при к-ром каучук превращается в резину. Сущность процесса В.— соединение макромолекул каучука поперечными связями в пространственную *вулканизационную сетку*.

При В. происходит изменение следующих свойств каучука: напряжения при заданном удлинении (модуля), твердости, прочности при растяжении, относительного удлинения, остаточной деформации, эластичности, морозостойкости, набухаемости, газопроницаемости, теплостойкости, электрич. сопротивления. Количество поперечных связей, образующихся при В., определяет степень сшивания каучука, или степень вулканизации. Между напряжением и степенью сшивания наблюдается определенная зависимость.

Зависимость свойств вулканизатов от степени вулканизации

С увеличением степени сшивания твердость вулканизата монотонно повышается. Зависимость прочности вулканизата при растяжении от плотности поперечных связей проходит через максимум (рис. 1), что объясняется повышением прочности при увеличении числа цепей сетки, поддерживающих напряжение. Однако при достижении определенной степени сшивания расстояния между узлами становятся слишком короткими, что затрудняет ориентацию цепей при растяжении, приводит к локальным перенапряжениям и, следовательно, к разрыву цепей в этих местах.

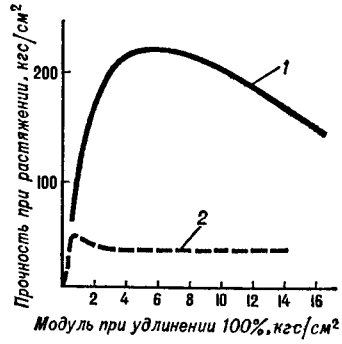


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении от степени вулканизации
1 — кристаллизующийся натуральный каучук; *2* — некристаллизующийся бутадиен-стирольный каучук (1 *кгс/см²* ≈ 0,1 *Мн/м²*).

При увеличении степени В. относительное и остаточное удлинения уменьшаются, асимптотически приближаясь к некоторому малому значению. Между эластичностью и степенью сшивания наблюдается зависимость (рис. 2), к-рая в области мягких резин описывается ур-нием:

$$W = {}^1/_2\, \rho R T M_c^{-1} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

где W — модуль эластичности, ρ — плотность вулканизата, R — газовая постоянная, T — абсолютная темп-ра, M_c — мол. масса участка цепи между узлами вулканизационной сетки, λ_1, λ_2 и λ_3 — отношения длины растянутого образца к длине нерастянутого образца по трем координатам.

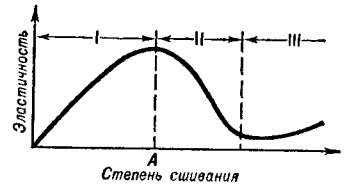


Рис. 2. Зависимость эластичности вулканизатов от степени сшивания I — область мягких резин, II — область коженодобного состояния; III — область твердой резины, *A* — оптимальная степень сшивания.

При увеличении степени сшивания наблюдается повышение способности вулканизатов проявлять высокоэластич. свойства при пониженных темп-рах. Однако морозостойкость от степени вулканизации зависит незначительно. С увеличением степени сшивания уменьшается способность вулканизата набухать в органич. растворителях. Между степенью сшивания и набухаемостью вулканизата наблюдается определенная зависимость (см. *Вулканизационная сетка*), в соответствии с к-рой по равновесному набуханию определяют число поперечных связей.

Способность к диффузии газов в эластомерах с увеличением степени сшивания несколько снижается. Теплостойкость не имеет прямой зависимости от степени сшивания, этот показатель больше зависит от химич. состава поперечных связей.

При В. сильно меняются и другие технич. свойства резин: динамич. потери, сопротивление многократным деформациям, теплообразование при многократных деформациях; в меньшей степени изменяется износостойкость.

Стадии вулканизации

Процесс В. в зависимости от поведения резиновой смеси делят на 4 стадии (рис. 3):

1. Подвулканизация («схватывание»); резиновые смеси при этом теряют способность к текучести (см. также *Подвулканизация*).

2. Недовулканизация (напряжение увеличивается с небольшой скоростью и еще велики остаточные деформации).

3. Оптимум вулканизации; на этой стадии достигается наилучшее сочетание физико-механич. свойств резин, в частности максимальные прочность при растяжении и сопротивление старению. Однако не все свойства имеют наивысшие показатели в оптиму-

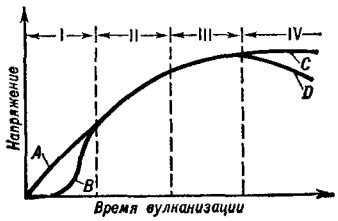


Рис. 3. Стадии вулканизации I — подвулканизация, II — недовулканизация, III — оптимум, IV — перевулканизация, *A* — смесь с быстрым «схватыванием», *B* — смесь с замедленным «схватыванием», *C* — смесь с повышающимся модулем, *D* — смесь с реверсией вулканизации.

ме. Так, износостойкость, сопротивление разрастанию пореза и образованию трещин при многократных деформациях достигают максимальных значений при более низкой степени сшивания. Эластичность, динамич. потери, остаточная деформация максимальны за оптимумом. Период В., в течение к-рого сохраняются оптимальные или близкие к ним показатели, наз. плато вулканизации.

4. Перевулканизация; для многих синтетич. каучуков на этой стадии еще несколько повышается модуль. Перевулканизация большинства вулканизатов натурального и синтетич. изопренового каучуков сопровождается уменьшением степени сшивания и, следовательно, модуля (реверсия вулканизации).

Способы вулканизации

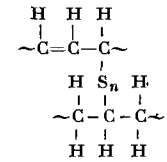
В большинстве случаев каучуки, имеющие в макромолекуле двойные связи (*цис*-изопреновые, бутадиеновые, бутадиен-стирольные и др.), вулканизуют серой при 140—160°С (серная, или горячая, В.). Холодная В. осуществляется с помощью хлористой серы (S_2Cl_2) без нагревания. Одной из разновидностей серной В. является В. по методу Пичи, к-рый состоит в том, что каучук первоначально помещают в среду газообразного SO_2, а затем в среду H_2S. В этих условиях происходит довольно быстрая В., протекающая при комнатной темп-ре. Процесс В. по Пичи не нашел промышленного развития вследствие технологических трудностей и низких технических свойств образующихся вулканизатов.

Наряду с серной все большее развитие получают другие способы В., т. к. серные вулканизаты не обладают достаточно высокой термич. и химич. стойкостью.

Каучуки, синтезированные на основе диенов, могут быть свулканизованы не содержащими серу агентами: органич. перекисями (перекисная В.), хинонами и их оксимами или иминами, алкилфеноло-формальдегидными смолами, полигалогенсодержащими соединениями, диазодикарбоксиэфирами, диазоамидобензолом, а также действием ионизирующей радиации (радиационная В.) и ультрафиолетового света (фотовулканизация). Бутадиеновые и бутадиен-стирольные каучуки могут подвергаться В. при нагревании до 190—200 °С в отсутствие вулканизующих агентов (термовулканизация).

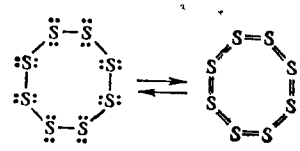
Неолефиновые полимеры (насыщенные полиорганосилоксаны, хлорсульфированный полиэтилен, полиэфиры) можно вулканизовать только бессерными вулканизующими агентами или действием радиации.

Серная вулканизация. Основной процесс серной В.— взаимодействие между каучуком и серой с образованием полисульфидных связей между макромолекулами, напр.:



Элементарная сера образует несколько аллотропич. модификаций. Наиболее распространена устойчивая при обычных темп-рах α-форма — прозрачные желтые кристаллы ромбич. системы. Подробно о физич. свойствах серы см. *Вулканизующие агенты*.

Стабильная элементарная ромбич. сера при обычных условиях существует в виде кольца S_8:



Энергия связей S—S в кольце оценивается в 243—260 *кдж/моль* (58—62 *ккал/моль*). Выше 140°С наблюдается термич. распад этих связей. Раскрытие кольца серы и перевод ее в реакционноспособную форму могут быть осуществлены также при взаимодействии ее с электрофильными (A^+) и нуклеофильными (B^-) реагентами и свободными радикалами ($R^\cdot$) с образованием соответственно катионов, анионов и пертиильных радикалов:

$$S_8 + A^+ \longrightarrow A-S_7-S^+$$
$$S_8 + B^- \longrightarrow B-S_7-S^-$$
$$S_8 + R \longrightarrow R-S_7-S^\cdot$$

Сера реагирует с каучуком по временно́му закону нулевого порядка для широкого интервала ее концентраций, в то время как зависимость скорости от концентрации указывает на порядок реакции в пределах 0,8—1,0. Зависимость констант скоростей реакции от темп-ры дает порядок реакции 0,6:

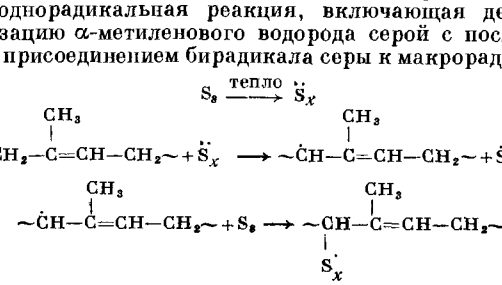
$$d[S_8]/dt = k[S_8]^{0,6}$$

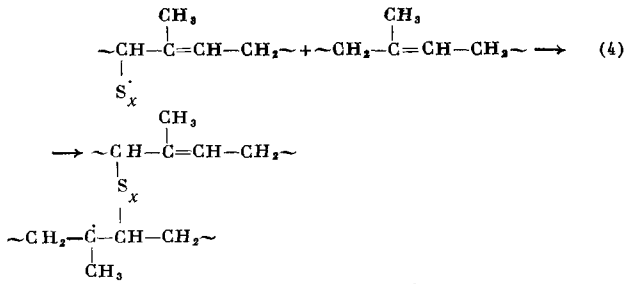
где $[S_8]$ — концентрация серы; k — константа; t — время В.

Температурный коэфф. В. соответствует температурным коэфф. химич. реакций, напр. для В. натурального каучука серой он составляет 2,65. Этот коэфф. определяется как отношение продолжительности В. при темп-ре t к продолжительности В. при темп-ре $(t+10)$.

Присоединение серы к каучуку — автокаталитич. процесс. Автокатализ вызывается полисульфидами, образующимися на начальной стадии В. Максимум образования полисульфидов всегда соответствует точкам изгиба *S*-образных кинетич. кривых присоединения серы.

Кинетика процесса и характер образующихся продуктов при взаимодействии низкомолекулярных олефинов с серой подтверждают ионный механизм В. Согласно другой, также широко распространенной точке зрения, взаимодействие серы с каучуком рассматривается как свободнорадикальная реакция, включающая дегидрогенизацию α-метиленового водорода серой с последующим присоединением бирадикала серы к макрорадикалу:





Содержание в вулканизате серы, связанной с каучуком (в % от массы каучука), наз. коэффициентом вулканизации. Если к каучуку присоединяется 0,5—5% серы, то образуется мягкий вулканизат (автомобильные камеры и покрышки, мячи, трубки и т. п.). Присоединение к каучуку до 50% серы приводит к образованию жесткого незластичного материала — *эбонита*. Изменение физич. свойств вулканизата при увеличении количества связанной серы иллюстрируется рис. 4.

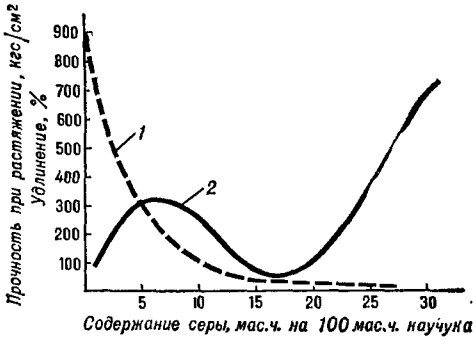


Рис 4. Зависимость свойств вулканизата от количества связанной серы: *1* — удлинение, *2* — прочность при растяжении (1 *кгс/см²*≈0,1 *Мн/м²*).

Серная В. может быть ускорена добавлением небольших количеств органич. соединений — *ускорителей вулканизации*, многие из к-рых эффективны только в присутствии *активаторов вулканизации* — окислов металлов, действие к-рых проявляется в присутствии жирных к-т с длинной цепью. Элементарная сера при В. каучуков, синтезированных на основе диенов, может быть заменена нек-рыми органич. ди- и полисульфидами (напр., ди- и тетрасульфидами тиурама, N,N′-дитиоморфолином), а также аналогами серы — теллуром и селеном (см. *Вулканизующие агенты*).

Кинетика присоединения серы к каучуку при В. с ускорителями дает основание полагать, что в данном случае происходит образование активных промежуточных соединений. Если В — ускоритель, ZV — промежуточное соединение; Ka — каучук, Vu — вулканизат, то:

$$B + S_8 \underset{k_1}{\overset{k}{\rightleftarrows}} ZV \text{ (быстрая реакция)}$$

$$ZV + Ka \xrightarrow[k_2]{} Vu \text{ (медленная реакция)}$$

Тогда скорости реакции по отношению к сере (количество ускорителя постоянно) и по отношению к ускорителю (количество серы постоянно) выражаются соответственно как:

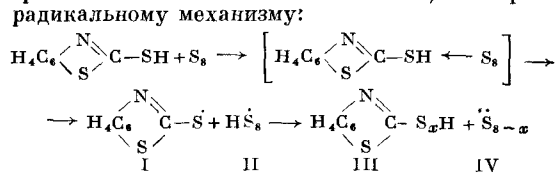
$$\frac{d[S_8]/dt}{[S_8]_0} = k_2 k\,[B]_0\,[Ka] - k\left\{d[S_8]/dt\right\}_0$$

$$\frac{d[S_8]/dt}{[B]_0} = k_2 k\,[S_8]\,[Ka] - k\left\{d[S_8]/dt\right\}_0$$

где $[S_8]_0$ — исходная концентрация серы; $[B]_0$ — исходная концентрация ускорителя, [Ka] — концентрация каучука, k, k_1, k_2 — константы.

Природа промежуточных соединений и механизм процесса различны для ускорителей различного типа.

В присутствии ускорителей тиазольного типа (напр., 2-меркаптобензтиазола — каптакса) В. протекает по радикальному механизму:

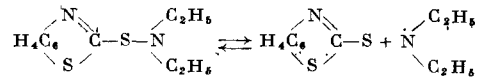


Бензтиазилсульфидный (I) и персульфгидрильный (II) радикалы стабилизованы сопряжением. Их взаимодействие приводит к образованию бензтиазилгидрополисульфида (III) и бирадикала (IV), содержание в к-ром атомов серы зависит от соотношения количеств ускорителя и серы. Энергия активации взаимодействия каучука с серой в присутствии каптакса составляет ~88 *кдж/моль* (21 *ккал/моль*).

Бирадикалы серы $\dot{S}_x$, сульфгидрильные $H\dot{S}$ и персульфгидрильные $H\dot{S}_x$ радикалы могут присоединяться к макромолекулам по двойным связям или отнимать атом водорода от α-метиленовой группы углеводородной цепи полимера. При этом возникают поперечные связи —C—S_x—C—, где x=1—4.

При В. в присутствии ди-2-бензтиазолилдисульфида (альтакса) последний гомолитически расщепляется на свободные радикалы; продукты взаимодействия радикалов с серой — полисульфиды реагируют с каучуком с образованием поперечных связей с различным содержанием атомов серы.

В присутствии сульфенамидных ускорителей В. протекает путем гомолитич. распада последних на свободные бензтиазолильный и аминный радикалы:



Образующиеся радикалы вызывают структурирование аналогично рассмотренному выше случаю с тиазолильными ускорителями. Энергия активации в главном периоде В. 58,6 *кдж/моль* (14 *ккал/моль*).

Промежуточными соединениями в случае ускорителей аминного типа являются полисульфиды амина, образующиеся в результате реакции органич. оснований с серой. Между серой, амином и полисульфидом существует равновесие: $R_3N + S_8 \rightleftarrows R_3N^+ - S(S_6) - S^-$. При избытке амина содержание серы в полисульфиде будет меньше

$$R_3N^+ - S(S_6) - S^- + R_3N \rightleftarrows R_3N^+ - S(S_3) - S^- + R_3N^+ - S - S - S^-$$

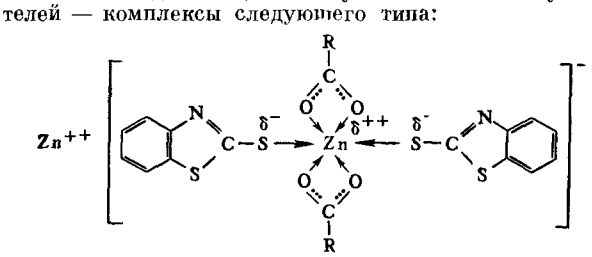
чем при избытке серы

$$2R_3N^+ - S(S_6) - S^- + S_8 \rightleftarrows R_3N^+ - S(S_8) - S^- + R_3N^+ - S(S_{12}) - S^-$$

$$R_3N^+ - S(S_8) - S^- + S_8 \rightleftarrows R_3N^+ - S(S_{16}) - S^- \text{ и т. д.}$$

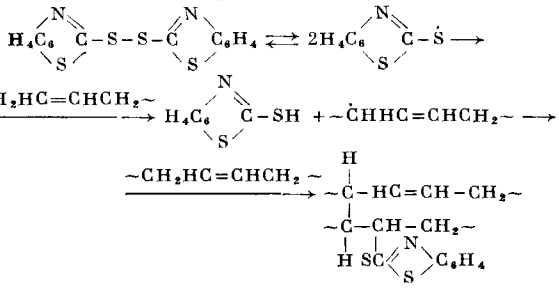
Энергия активации процесса 125 *кдж/моль* (29,8 *ккал/моль*).

В присутствии активаторов В. образуются промежуточные комплексные соединения, к-рые в случае карбаминовых ускорителей представляют собой внутренние хелатные соединения, а в случае тиазольных ускорителей — комплексы следующего типа:



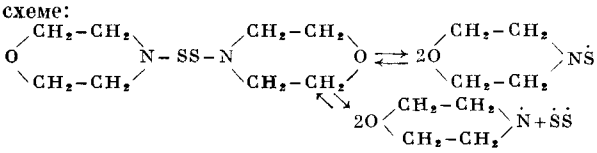
где R — радикал жирной к-ты.

Как уже отмечалось, диеновые каучуки могут вулканизоваться ди- и полисульфидами в отсутствие элементарной серы. При В. с помощью ди-2-бензтиазолилдисульфида образуется 2-меркаптотиобензтиазол, к-рый распадается с образованием бензтиазолильных радикалов, реагирующих с макромолекулами каучука:



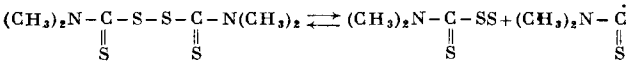
Образующийся вулканизат содержит поперечные связи С—С. Вулканизующее действие ди-2-бензтиазолилдисульфида невелико; поэтому его не используют как самостоятельный вулканизующий агент.

В. с помощью N,N′-дитиодиморфолина протекает по схеме:



Вулканизаты содержат поперечные связи типа —С—С— и —С—S_x—С—, где $x = 2—4$.

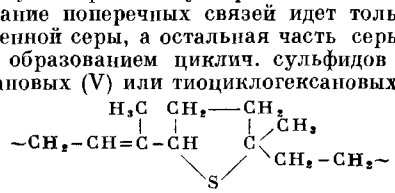
В. с использованием тиурамдисульфидов протекает по радикальному механизму аналогично рассмотренной выше схеме В. с ди-2-бензтиазолилдисульфидом с образованием поперечных связей С—С. Возможен также несимметричный распад ускорителя:



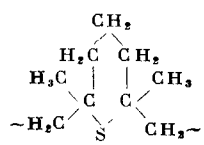
В этом случае В. также протекает с образованием поперечных связей дисульфидного типа.

Образование поперечных связей всегда сопровождается побочными процессами, ведущими к изменению структуры макромолекул каучука: *цис*- и *транс*-изомеризации, миграции двойной связи, исчезновению и образованию двойных связей, циклизации и модификации макромолекул вследствие присоединения к ним продуктов распада вулканизующих агентов. Существенное влияние на структуру вулканизационной сетки оказывает протекающий одновременно со структурированием процесс деструкции молекулярных цепей и возникающих поперечных связей.

Наиболее значительно протекание побочных реакций при В. каучука серой без ускорителей. В этом случае на образование поперечных связей идет только около 5% от введенной серы, а остальная часть серы присоединяется с образованием циклич. сульфидов типа тиоциклопентановых (V) или тиоциклогексановых (VI):



V



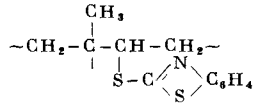
VI

Одновременно наблюдается *транс*-изомеризация (о механизме процесса см. *Изомеризация каучуков*) и деструкция углеводородной цепочки каучука, что приводит к ухудшению механич. свойств вулканизата.

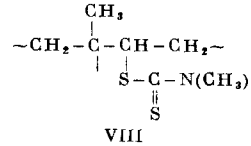
При серной В. в присутствии ускорителей и активаторов побочные реакции в значительной степени подавляются. При этом увеличивается доля серы, участвующей в образовании поперечных связей, особенно при использовании так наз. эффективных вулканизующих систем, в к-рых соотношение ускоритель: сера (по массе) больше, чем в обычных системах.

Сильнее всего структура углеводородных цепей изменяется при В. серой в присутствии аминных ускорителей. Наименьшее изменение наблюдается при В. в присутствии сульфенамидных ускорителей. В последнем случае отношение числа актов деструкции к числу актов структурирования при В. натурального каучука оценивается в 0,01 (при В. в присутствии дифенилгуанидина 0,1—0,15).

В присутствии тиазольных, сульфенамидных, карбаматных ускорителей В. сопровождается модификацией углеводородной цепи с образованием продуктов присоединения к ней бензтиазолильных (VII) и тиокарбамильных (VIII) радикалов:



VII



VIII

В. серой стереорегулярных каучуков без ускорителей или в присутствии ди-2-бензтиазолилдисульфида сопровождается *транс*-изомеризацией макромолекул.

Одновременное протекание деструкции и структурирования — причина существования оптимума В. Деструкция макромолекул вызывается термоокислительным и тепловым воздействиями. Глубина деструкции зависит от структуры углеводорода каучука. В натуральном и синтетич. изопреновом каучуках деструкция протекает в большей степени, чем при В. бутадиеновых и бутадиен-стирольных каучуков. Это связано с наличием у первых третичных атомов углерода, приводящих к стабилизации макрорадикалов в результате диспропорционирования.

Весьма существенное значение при серной В. имеют процессы термич. распада и перегруппировки полисульфидных связей. Как указывалось выше, в начальной стадии В. сера присоединяется к каучуку в виде полисульфидных группировок, к-рые неустойчивы и распадаются под действием термич. и химич. факторов. При темп-рах $\geqslant 100$ °С распад полисульфидных связей может происходить гомолитически с образованием свободных радикалов:

$$\mathrm{KaS}_x\mathrm{Ka} \rightleftarrows \mathrm{Ka}\dot{\mathrm{S}}_y + \mathrm{Ka}\dot{\mathrm{S}}_{x-y}$$

где Ка — макрорадикал. По своей природе пертиильные радикалы электрофильны, что определяет пути их стабилизации, к-рая может происходить в результате отрыва водорода от полимерных цепей

$$\mathrm{KaH} + \mathrm{R}\dot{\mathrm{S}}_x \longrightarrow \dot{\mathrm{K}}\mathrm{a} + \mathrm{RS}_x\mathrm{H}$$

или присоединения радикалов по двойной связи. В результате этих процессов может произойти уменьшение частоты сетки или образование новых поперечных связей. В присутствии нуклеофильных и электрофильных агентов деструкция может происходить по ионному механизму.

Образование поперечных связей наблюдается при В. бутадиеновых каучуков, к-рые не обнаруживают реверсии В. при длительном тепловом воздействии. Схема

распада полисульфидных группировок с образованием новых связей между макромолекулами каучука с меньшим количеством атомов серы представлена ниже:

$$KaS_xKa \rightleftarrows KaS^{\cdot}_y + KaS^{\cdot}_{x-y}$$

$$KaS^{\cdot}_y + S^{\cdot}_{x-y}Ka + KaH \longrightarrow KaS_yH + Ka_{x-y}Ka$$

$$KaS_yH \longrightarrow KaS_{y-1} + S^{\cdot}H$$

$$KaS^{\cdot}_{y-1} + S^{\cdot}H + KaH \longrightarrow KaS_{y-1}Ka + H_2S\uparrow$$

Оптимум В. для таких каучуков определяется рассмотренным выше отрицательным влиянием на механич. свойства слишком частых сеток. Для вулканизатов, не подвергающихся реверсии, кривые, характеризующие зависимость физико-механич. показателей от времени В., не имеют экстремальных точек. В этом случае технологи за оптимум В. применяют время В., начиная с к-рого наступает замедленное равномерное изменение свойств вулканизатов.

Образующиеся при распаде цепей и узлов макрорадикалы могут быть также стабилизованы в результате присоединения к ним низкомолекулярных соединений, содержащихся в вулканизуемой смеси (кислород, ускорители, антиоксиданты и продукты их распада), а также образованием внутримолекулярных циклич. сульфидов типа тиоциклопентана или тиоциклогексана. Подобное направление вторичных процессов термич. распада полисульфидных связей приводит, напр., в случае натурального и синтетич. изопренового каучуков, к уменьшению числа поперечных связей и, следовательно, к падению модуля и повышению набухаемости вулканизатов. На скорость и глубину деструкции и структурирования при В. влияет темп-ра. Целесообразность повышения темп-ры В. несомненна, т. к. при этом интенсифицируется процесс. Влияние темп-ры В. на структуру и свойства вулканизатов зависит от молекулярной структуры макромолекул и состава вулканизующей системы. При высокой темп-ре вулканизуют полимеры, к-рые менее подвержены термоокислительной деструкции. Наиболее отрицательно сказывается повышение темп-ры В. на свойствах вулканизатов из изопреновых каучуков. Очень большое влияние оказывает состав вулканизующей системы. Все вулканизующие системы, содержащие большое количество элементарной серы, непригодны для высокотемпературной В. Принципиальный путь высокотемпературной В.— применение бессерной В. (смолами, перекисями, дисульфидами, хиноноксимами и др.).

Перекисная вулканизация. Этот метод В. осуществляется нагреванием каучука с органич. перекисями. Наиболее эффективны *трет*-алкил(*трет*-аралкил)перекиси. Эти соединения при нагревании распадаются по нецепной свободнорадикальной реакции. Распад перекиси и сшивание каучуков — реакции первого порядка. Т. обр., образование поперечных связей и уменьшение количества перекиси — процессы, протекающие с одинаковыми скоростями. Ниже приведена схема В. перекисью кумила, к-рая нашла промышленное применение. Начальной стадией является термич. распад перекиси на свободные радикалы:

$$C_6H_5-C(CH_3)_2-O-O-(CH_3)_2C-C_6H_5 \longrightarrow 2C_6H_5-C(CH_3)_2-\dot{O}$$

$$C_6H_5-C(CH_3)_2-\dot{O} \longrightarrow C_6H_5COCH_3+\dot{C}H_3$$

Образующиеся свободные радикалы отрывают α-метиленовый водород от макромолекул каучука:

$$C_6H_5C(CH_3)_2\dot{O}+\sim CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\sim \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5C(CH_3)_2OH+\sim\dot{C}H-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\sim$$

$$\dot{C}H_3+\sim CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\sim \longrightarrow CH_4+\sim\dot{C}H-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\sim$$

Макрорадикалы взаимодействуют друг с другом, образуя вулканизационную сетку, состоящую из диалкенильных связей C—C и нек-рого количества циклич. структур в непосредственном соседстве с поперечной связью:

$$2\sim\dot{C}H-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\sim \longrightarrow \sim CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\sim$$
$$\sim CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\sim$$

и

$$\sim CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH\sim$$
$$\sim CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\sim$$

Изменения структуры главной цепи в местах, удаленных от поперечных связей, и деструкция протекают в небольшой степени.

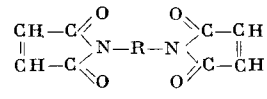
В. насыщенных каучуков (напр., диметилсилоксановых, этилен-пропиленовых, фторкаучуков) протекает путем акцептирования водорода кумильным и метильным радикалами от метильных групп с последующим образованием поперечных связей при взаимодействии двух макрорадикалов:

$$\sim O-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{Si}}}}-O\sim + C_6H_5-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}-\dot{O} \longrightarrow \sim O-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_2}{\underset{|}{Si}}}}-O\sim + C_6H_5-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}-OH$$

$$2\sim O-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_2}{\underset{|}{Si}}}}-O\sim \longrightarrow \begin{matrix} \sim O-\overset{CH_3}{\overset{|}{Si}}-O\sim \\ \sim O-\overset{CH_2}{\overset{|}{\underset{CH_2}{\underset{|}{Si}}}}-O\sim \\ \sim O-\overset{CH_3}{\overset{|}{Si}}-O\sim \end{matrix}$$

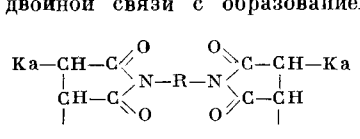
Вулканизация синтетическими смолами. Широкое распространение получила В. бутилкаучука алкилфенолоформальдегидными смолами. О механизме В. такими смолами см. *Бутилкаучук*, *Вулканизующие агенты*.

Вулканизация дималеимидами. Для высокотемпературной (160—190 °С) В. нек-рых каучуков (синтетич. изопренового, этилен-пропиленового) представляет интерес бессерный метод с помощью дималеимидов общей формулы:



где R—4,4′-метилендифенил, *м*-фенилен, *п*-метил-*м*-фенилен, 4,4′-винилидендифенилен.

В. дималеимидами осуществляют в присутствии инициаторов, в качестве к-рых используют вещества, распадающиеся на свободные радикалы (органич. перекиси, дисульфиды, тиурамы) или под действием ионизирующих излучений. При использовании инициаторов образуются макрорадикалы Ка, к-рые взаимодействуют с дималеимидами по двойной связи с образованием структур типа:



Вулканизаты, полученные с дималеимидами, термостойки, не подвержены реверсии В.

Вулканизация каучуков, содержащих функциональные группы. Каучуки, содержащие в макромолекулах функциональные группы, могут вулканизоваться в результате взаимодействия этих групп с дифункциональ-

ными веществами. Функциональные группы могут присутствовать в исходной макромолекуле каучука (карбоксилатного, хлоропренового, уретанового, винилпиридинового) или быть введены в макромолекулу с помощью вулканизующих агентов. Поперечные связи в карбоксилатных каучуках могут быть образованы реакцией карбоксильных групп с окислами и гидроокисями металлов (см. *Вулканизующие агенты*, *Карбоксилатные каучуки*), с ди- и полиэпоксидами, полиаминами, дигуанидинами, пиперазином, гидразином и диизоцианатами.

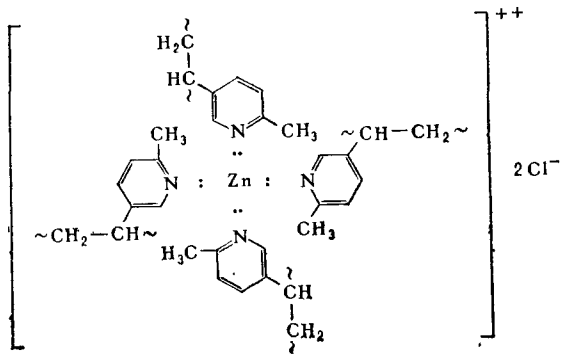
При использовании дифункциональных вулканизующих агентов поперечные связи образуются в результате реакции их с функциональными группами полимера. Так, в случае гексаметилендиамина в карбоксилатных эластомерах образуются поперечные связи:

$$-CO-\overset{-+}{O}NH_3-(CH_2)_6-\overset{+-}{H_3N}O-CO-$$
$$-CO-NH-(CH_2)_2-NH-CO-$$

При В. карбоксилатных каучуков диизоцианатами образуются поперечные связи

$$-CO-NH-R-NH-CO-$$

В. винилпиридиновых каучуков осуществляется путем реакции пиридиновых колец с к-тами и солями металлов. С галогенидами металлов образуются комплексные соединения. Комплексообразование приводит к получению вулканизатов с координационными поперечными связями:



Радиационная вулканизация. Под действием ионизирующих излучений углеводородные полимеры подвергаются деструкции или образуют пространственную сетку, причем эти процессы сопровождаются выделением водорода. Большинство эластомеров при действии радиации подвергается структурированию (радиационная В.). Излучения высокой энергии обычно создаются быстрыми электронами, β-частицами, α-частицами, нейтронами, осколками от деления тяжелых ядер и электромагнитными излучениями (γ-лучами и рентгеновскими лучами). Эффекты, вызываемые излучениями различного типа, принципиально одинаковы. Выбор источников излучения определяется технологич. и экономич. показателями.

Радиационная В. может производиться без нагревания и в отсутствие вулканизующих агентов. Механизм радиационной В. заключается в следующем. При поглощении макромолекулой RH излучения высокой энергии происходит выбивание электрона $\bar{e}$ с образованием иона RH^+. Далее идет реакция $RH^+ + \bar{e} \rightarrow \dot{R} + \dot{H}$. Образующиеся макрорадикалы $\dot{R}$ и атомарный («горячий») водород обладают избытком энергии; последний немедленно отрывает водород от соседней углеводородной молекулы: $\dot{H} + RH \rightarrow \dot{R} + H_2$. Сшивание осуществляется путем соединения двух алкильных или аллильных радикалов $2\dot{R} \rightarrow R-R$, а в случае ионно-молекулярной реакции по схеме:

$$RH^+ + RH \begin{cases} R-R^+ + H_2 \\ R-R + 2H^+ \end{cases}$$

Макрорадикалы и ион-радикалы подвергаются не только сшиванию, но и другим реакциям — изомеризации, миграции двойной связи, деструкции, циклизации. Деструкция наиболее интенсивно протекает в полимерах, содержащих третичный атом углерода. По этой причине бутилкаучук и полиизобутилен при действии радиации не могут быть вулканизованы. Деструкция сильно ускоряется при облучении в присутствии кислорода.

Таблица 1. Радиационно-химические выходы * сшивания (G_c) и деструкции ($G_д$) для нек-рых каучуков (облучение в вакууме при 25 °С)

Каучук	Мол масса $M \cdot 10^{-3}$	G_c	$G_д$
Бутадиеновый стереорегулярный СКД	91	2,89	0,29
Карбоксилатный СКС-30-1	130	2,34	—
Натуральный	131	1,70	0,221
Изопреновый СКИ-3	127	1,70	0,237
Этилен-пропиленовый СКЭП (1 1)	—	1,80	0,354
Бутадиен-стирольный (23,5% стирола)	141	1,22	0,244

* Количество актов химич. изменений при поглощении 100 *эв* энергии (1 *эв* = 160,21 10^{-21} *дж*)

Эффективность радиационного воздействия на В. падает в ряду углеводородов: насыщенные > олефиновые > ароматические (табл. 1). Повышение темп-ры до 100 °С при облучении приводит к увеличению G_c. Для *цис*-изопреновых каучуков нагревание выше 70—100 °С вызывает реверсию процесса. На скорость образования сетки влияет присутствие низкомолекулярных веществ. Акцепторы свободных радикалов (хиноны, ароматич. амины, дисульфиды, нитросоединения) ингибируют В. Вещества, легко образующие при облучении свободные радикалы (напр., алифатич. полигалогенсодержащие соединения), ускоряют радиационную В. Малеимиды и дималеимиды также увеличивают G_c; при этом они входят в состав поперечной связи по механизму, рассмотренному выше.

Сера является акцептором свободных радикалов. Поэтому при облучении каучуков в присутствии серы образуются полисульфидные радикалы, к-рые затем приводят к возникновению поперечных связей полисульфидного типа:

$$S_8 + \dot{R} \longrightarrow R\dot{S}_8$$
$$R\dot{S}_8 + \dot{R} \longrightarrow RS_nR + RS_{8-n}R$$

где $\dot{R}$ — макрорадикал.

Вулканизаты, полученные совместным действием серы и ионизирующих излучений, имеют поперечные связи —С—С— и —С—S_x—С—, что обусловливает высокие технич. свойства вулканизатов.

Обычные ускорители серной В. не влияют или несколько замедляют скорость радиационной В. Активные наполнители типа углеродных саж особенно эффективны при радиационной В. вследствие образования связей полимер — сажа.

Зависимость свойств вулканизатов от их структуры

Структурными параметрами, определяющими свойства вулканизата, являются: а) плотность поперечных связей или длина молекулярных цепей между узлами вулканизационной сетки; б) химич. состав и распределение поперечных связей; в) исходная мол. масса полимера; г) структура полимерной цепи, входящей в вулканизационную сетку. См. также *Вулканизационная сетка*.

Как было показано выше, существующие методы В. приводят к образованию между молекулярными цепями полимера поперечных химич. связей, различающихся по химическому составу и энергии: C—C; C—S—C; C—S—S—C; C—S_x—C и, возможно, C—O—C. Химический состав, структура, концентрация, распределение и энергия этих связей определяют многие физико-механич. свойства вулканизатов. Влияние химич. состава поперечных связей на свойства вулканизатов рассмотрено в ст. *Вулканизующие агенты*.

Зависимость прочности при растяжении от концентрации поперечных связей описывается кривой с максимумом (см. рис. 1), к-рый уменьшается для следующего ряда поперечных связей: ионные связи > —C—S_x—C— > > —C—S—C— > —C—C—

Характер вулканизационных структур влияет на динамич. свойства вулканизатов. При многократных деформациях (утомление) под действием механич., термич. и химич. факторов структура вулканизата необратимо изменяется.

На работоспособность вулканизата в сильной степени влияют механич. параметры режима утомления. По этой причине, а также вследствие сложности механо-химич. взаимодействий невозможно сформулировать общие зависимости между характером вулканизационных структур и работоспособностью вулканизатов. В режимах испытания, способствующих накоплению остаточных деформаций при относительно низких темп-рах, наличие полисульфидных и ионных вулканизационных связей обусловливает большую работоспособность вулканизатов. Для этих динамич. режимов сохраняется ряд по типу поперечных связей, приведенный выше для статич. прочности. При повышенных темп-рах и на режиме, не способствующем развитию остаточных деформаций (симметричный знакопеременный изгиб), вулканизаты, содержащие преимущественно связи C—C, характеризуются большой долговечностью.

Тип поперечных связей не только определяет механич. свойства вулканизатов, но и влияет на характер изменения этих свойств в условиях эксплуатации изделий. Процессам термич., механич. и термоокислительной деструкции, ведущим к разрушению резин, подвержены как цепи макромолекул, так и поперечные связи. При этом распады цепей и узлов взаимосвязаны; тип поперечных связей влияет на устойчивость полимерных цепей, а структура макромолекул влияет на реакционную способность поперечных связей (табл. 2). В частности, наличие серусодержащих группировок, соседних с α-метиленовыми группами, облегчает отрыв водорода и приводит к снижению стойкости цепей к термоокислительным воздействиям. Характер вулканизационных структур влияет на эффективность защитного действия ингибиторов (антиоксидантов, антиозонантов и противоутомителей). Последняя повышается при использовании вулканизующих систем, обеспечивающих получение более устойчивых поперечных связей.

При направленном синтезе вулканизатов с определенным (дозированным) количеством связей различного типа можно получить более долговечный вулканизат, напр. при совместной В. серой и действием радиации, при действии перекисей в присутствии серы, при окисной В. и действии тиурама и т. д. Высокие эластич. свойства и долговечность достигаются созданием сеток, получаемых вулканизацией плейномеров с помощью трифункциональных сшивающих агентов.

На физико-химич. и технич. свойства вулканизатов влияет не только тип поперечных химич. связей, но и взаимодействие макромолекул за счет водородных и др. видов межмолекулярных связей, возникающих вследствие наличия в полимере полярных групп и активных атомов, а также образование ассоциатов в результате взаимодействия самих поперечных связей (ионных и полисульфидных). Поэтому необходимо учитывать изменение при В. межмолекулярного взаимодействия вследствие присоединения к макромолекулам вулканизующих агентов и продуктов разложения ускорителей, антиоксидантов и др. Из-за отсутствия разработанной молекулярной теории механических свойств полимеров представления о влиянии структуры вулканизатов на их прочностные и эластические свойства носят характер гипотез.

В состав технич. резиновых смесей, кроме каучука и вулканизующей системы, входят антиоксиданты, антиозонанты, противоутомители, пластификаторы и наполнители. Эти вещества могут оказывать влияние на кинетику В., а также на структуру вулканизационной сетки. Так, стабилизаторы аминного типа часто повышают скорость В., особенно в начальном периоде. Характер действия саж при В. определяется структурой каучука, составом вулканизующей системы и др. ингредиентов резиновой смеси, а также методом В. Сажа — катализатор дегидрогенизации каучука тиильными радикалами; она также способствует разложению первоначально образующихся полисульфидных связей и их перегруппировке в поперечные связи с меньшим количеством атомов серы. Адсорбция на частицах сажи макромолекул и вулканизующих агентов способствует расположению потенциально реакционных мест макромолекул в положения, выгодные для протекания реакций сшивания, что, с другой стороны, увеличивает неоднородность распределения поперечных связей. Влияние сажи проявляется особенно сильно на начальных стадиях серной В. При этом увеличивается число по-

Таблица 2. Влияние характера вулканизационных структур на устойчивость вулканизационной сетки в процессе химич. релаксации при 130 °С

Способ вулканизации	Тип поперечных связей	Константа скорости распада мономерного звена β_1 10^3, *мин*$^{-1}$ (β_1 10^6, *сек*$^{-1}$)	Константа скорости распада узлов β_2 10^3, *мин*$^{-1}$ (β_2 10^6, *сек*$^{-1}$)
Натуральный каучук			
Серная в присутствии дифенилгуанидина	—C—S_x—C— (x=2—5)	4,68 (780)	2,0 (33)
Терморадиационная	—C—S_x—C— и —C—C— (3:1) *	5,04 (840)	0,5 (8,3)
Радиационная	—C—C—	0,48 (80)	0,015 (0,25)
Бутадиен-стирольный каучук (СКС-30АРК)			
Серная в присутствии сульфенамида Ц	—C—S_x—C— (x=2—5)	0,30 (50)	0,95 (16)
Перекисная	—C—C—	0,125 (20,8)	0,04 (0,67)
Под действием этиленгликоль-*бис*-метакрилата	Эфирные	0,075 (12,5)	0,025 (0,42)

* Соотношение количества разных связей

перечных связей и образуются связи с меньшим содержанием атомов серы. В оптимуме В. структура вулканизационной сетки наполненных вулканизатов незначительно отличается от структуры вулканизатов того же состава, но не содержащих наполнителей.

Весьма сильно влияют сажи на перекисную и бессерную В., инициируемую перекисями. Многие типы саж уменьшают вулканизующее действие перекисей вследствие того, что сажи разлагают перекиси в соответствующие к-ты, причем канальные сажи в этом отношении более активны, чем печные. При радиационной В. сажи ускоряют образование поперечных связей.

Существующие теории В. позволяют установить качественные и полуколичественные связи между пек-рыми параметрами структуры вулканизатов и их свойствами. Важнейший структурный параметр — однородность распределения поперечных связей в вулканизационной сетке. Прямых экспериментальных методов, позволяющих определить молекулярное распределение поперечных связей, нет.

Высказывается предположение, что В. протекает в первую очередь на границах раздела надмолекулярных структур каучука. Это должно обусловливать неоднородное распределение вулканизационных связей, особенно при холодной В.

Технология вулканизации

В пром-сти горячая В. производится нагреванием исходного материала при повышенном или атмосферном давлении. Подробно о конструктивном оформлении процесса В. см. *Вулканизационное оборудование*.

По мере развития резиновой пром-сти применяют все более высокие темп-ры В. Для большинства изделий эта темп-ра достигает 140—170 °С, а в отдельных случаях 190—200 °С. Применение высоких темп-р позволяет сократить продолжительность процесса. Для массивных изделий сокращение продолжительности В. будет тем меньше, чем больше толщина изделий, поскольку резина обладает малой теплопроводностью. Так, коэфф. теплопроводности ненаполненной смеси натурального каучука с серой равен 0,37 *вт/(м·К)* [0,32 *ккал/(м·ч·°С)*]. Наполненные сажей резины характеризуются несколько большей теплопроводностью. Темп-ра В. изделий зависит также от количества выделяемого в этом процессе тепла. Серная В.— экзотермич. процесс, причем количество тепла, выделяющегося единицей массы смеси, пропорционально количеству связанной серы и возрастает до пек-рого предела [1,26 *Мдж/кг* (300 *кал/г*)], соответствующего полному насыщению серой двойных связей, т. е. 32%. При разработке режимов В. и рецептуры отдельных элементов массивных изделий в первую очередь стремятся обеспечить условия, при к-рых достигается оптимальная степень В. одновременно во всех точках изделия.

На практике с помощью термопары измеряют темп-ру в определенных участках массивного изделия в различные моменты В. и на основании этих данных и значения температурного коэфф. В. данной резиновой смеси рассчитывают время В. при стандартной темп-ре (т. н. эквивалентное время В.), эквивалентное фактич. степени В. Время В., требующееся для достижения необходимой степени В., зависит от: а) коэфф. теплопроводности и уд. теплоемкости смеси; б) толщины и формы изделия; в) характера теплообмена в примененной системе; г) вулканизационных характеристик смеси.

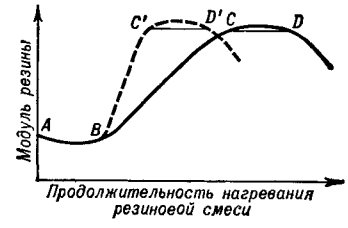
Большинство резиновых изделий вулканизуют под давлением для предотвращения образования пористых вулканизатов. Формовые изделия из мягкой резины вулканизуют при давлении 1,5—2 *Мн/м²* (15—20 *кгс/см²*). При дальнейшем повышении давления до нескольких сот *Мн/м²* (нескольких тысяч *кгс/см²*) заметного изменения физико-механич. свойств вулканизатов не наблюдается. Холодную В. производят погружением изделия при комнатной темп-ре в р-р S_2Cl_2 в сероуглероде или помещением в камеру, наполненную парами S_2Cl_2. Избыток непрореагировавшего S_2Cl_2 удаляют с помощью р-ра соды или обдувкой аммиаком. Холодную В. для тонкостенных изделий применяют редко. Радиационную В., к-рая нашла промышленное применение лишь для модификации свойств тонких пленок полиэтилена и обкладок кабеля, осуществляют путем облучения изделий пучком быстрых электронов, образующихся на электронных ускорителях.

* * *

Серная В. открыта независимо Ч. Гудьиром (США) в 1839 и Т. Генкоком (Англия) в 1843. В 1846 А. Паркс предложил процесс холодной В. Бессерная В. с помощью органич. перекисей и 1,3,5-тринитробензола открыта И. И. Остромысленским в 1915. В 1921 был предложен способ В. по Пичи.

Лит.: Догадкин Б. А., Хим. наука и пром-сть, **4**, № 1, 55 (1959), Догадкин Б. А., Шершнев В. А., Усп химии, **30**, № 8, 1013 (1961), Догадкин Б. А., Тарасова З. Н., Колл. ж., **15**, № 5, 347 (1958), Гоффманн В., Вулканизация и вулканизующие агенты, пер. с нем., Л., 1968, Batemann L. [ed.], The chemistry and physics of rubberlike substances, L.— N. Y., 1963, Догадкин Б. А. [и др.], Колл. ж., **24**, № 2, 141 (1962), Каргин В. А., Берестнева З. Я., Калашников В. Г., Усп. химии, **36**, № 2, 203 (1967), Вулканизация эластомеров, под ред. Т. Аллигера и И. Сьетуна, пер с англ., М., 1967, Кавун С. М. [и др.], Высокомол. соед., **A10**, № 11, 2584 (1968). *З. Н. Тарасова.*

ВУЛКАНИЗУЮЩИЕ АГЕНТЫ (curing agents, Vulkanisiermittel, agents de vulcanisation) — вещества, осуществляющие в процессе вулканизации сшивание макромолекул каучука в пространственную структуру. К В. а. относятся сера, ее химич. аналоги — селен и теллур, нек-рые органич. ди- и полисульфиды, органич. перекиси, окислы металлов, алкилфеноло-формальдегидные смолы, производные хинонов, диамины, диизоцианаты и др. дифункциональные органич. соединения. В. а. или фрагменты их молекул в большинстве случаев входят в состав поперечных связей между макромолекулами; нек-рые В. а. не входят в состав этих связей, а осуществляют непосредственное сшивание макромолекул с образованием между ними связей С—С (см. *Вулканизация*, *Вулканизационная сетка*). Действие В. а. на каучук выражается в резком возрастании его прочностных свойств, эластичности, равновесного модуля, а также в потере растворимости в ароматич. растворителях. Тип В. а. оказывает существенное влияние на свойства резин. В большинстве случаев вулканизация осуществляется с использованием вулканизующих систем, содержащих, кроме В. а., *ускорители вулканизации* и *активаторы вулканизации*. Эти вещества повышают реакционноспособность В. а.



Кинетика вулканизации *AB* — период, характеризующий отсутствие подвулканизации, *BC* и *BC'* — главные периоды вулканизации, *CD* и *C'D'* — плато вулканизации (пунктир — вулканизация по интенсифицированному режиму).

Вулканизующие системы должны обеспечивать эффективное сшивание макромолекул каучука, не вызывая склонности резиновых смесей к *подвулканизации*. В соответствии с этим требованием процесс вулканизации м. б. интенсифицирован только за счет увеличения его скорости в главном периоде (рис.). Продолжительность периодов *AB* и *CD* (*C'D'*), характеризующих соответственно отсутствие подвулканизации и плато вулканизации, при этом не должна изменяться. Такое регулирование процесса достигается применением соответст-

вующих ускорителей вулканизации в сочетании с замедлителями подвулканизации, а также В. а. (напр., органич. перекисей) или ускорителей вулканизации, адсорбированных на цеолитах. Последние удерживают адсорбированное вещество вплоть до темп-ры вулканизации, не вызывая, т. обр., подвулканизацию. Ниже рассматриваются наиболее распространенные В. а.

Сера — основной В. а. для ненасыщенных каучуков (за исключением хлоропреновых). Применяют тонкодисперсную (класса А) природную серу со степенью чистоты 99,9%, содержащую не более 0,05% золы и 0,0005% соединений мышьяка. Плотность серы 2,07 *г/см*³, т. пл. 112,8 °С; ее кристаллы имеют ромбич. форму, называемую λ-формой, или α-формой. Молекула серы представляет собой стабильный восьмичленный цикл S_8 с энергией связи 243—260 *кдж/моль* (58—62 *ккал/моль*). Перевод серы в реакционноспособное состояние (т. е. разрыв связи в цикле) существенно облегчается при повышении темп-ры и в присутствии ускорителей вулканизации. Действие серы в присутствии ускорителей, в частности сульфенамидного типа, рассматривают как комплекс реакций, протекающих по радикальному и ионному механизмам. Указанные ускорители в термич. условиях вулканизации распадаются на свободные радикалы. При взаимодействии этих радикалов с серой (S_8) образуются полисульфиды, последующий распад к-рых может иметь ионный характер. При вулканизации между макромолекулами образуются связи типа $R—S_x—R$ (R — макрорадикал).

Количество серы в резиновой смеси определяется типом каучука, ускорителя вулканизации и активного наполнителя. Напр., в смесях для изготовления шин, содержащих высокодисперсные сажи и ускорители вулканизации класса сульфенамидов, применяют след. количества серы (в мас. ч.): на основе натурального каучука — 1,75—3,00; бутадиен-стирольного — 1,5—2,0; композиций (1 : 1) стереорегулярного бутадиенового и натурального — 1,5—2,5 (здесь и далее количество В. а. указано в расчете на 100 мас. ч. каучука).

Важное значение для получения однородных по свойствам вулканизатов имеет равномерность распределения серы в резиновой смеси, зависящая от скорости диффузии серы и ее способности растворяться в каучуке. Растворимость λ-формы серы обусловливает ее склонность к миграции («выцветанию») на поверхность резиновой смеси. Для предотвращения этого λ-форму заменяют в ряде случаев нерастворимой в каучуке μ-формой серы, представляющей собой цепочечные бирадикалы различной длины (μ-форму получают при быстром охлаждении расплавленной серы). При низких темп-рах μ-форма не переходит в устойчивую λ-форму; при темп-рах вулканизации такое превращение происходит очень быстро. По этой причине вулканизация серой в λ- и μ-форме протекает практически с одинаковой скоростью; свободная сера может быть в обоих случаях экстрагирована из вулканизатов. Применение нерастворимой μ-формы серы способствует повышению прочности связи между деталями многослойных резиновых изделий.

Скорость диффузии λ-формы серы в бутадиен-нитрильных каучуках и бутилкаучуке намного меньше, чем в натуральном (табл. 1); поэтому для равномерного распределения серы в указанных синтетич. каучуках требуется значительно больше времени. Растворимость серы зависит от темп-ры (см. табл. 1), степени измельчения серы, ее количества в резиновой смеси, а также от типа каучука. Напр., растворимость серы в бутадиен-стирольных каучуках уменьшается с увеличением содержания в них связанного стирола.

Резины, полученные с применением серы, характеризуются высокой прочностью при растяжении и большой выносливостью при многократных деформациях, что обусловлено наличием в структуре вулканизата полисульфидных поперечных связей. По этой же причине серные вулканизаты не стойки к тепловому старению. Для повышения теплостойкости резин количество серы уменьшают до 1,0 мас. ч. и менее, одновременно увеличивая количество ускорителей вулканизации.

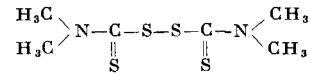
Химические аналоги серы — с е л е н (т. пл. 217 °С) и т е л л у р (т. пл. 450 °С) не получили широкого применения в пром-сти. Селен используют при вулканизации *эбонитов*, теллур — при вулканизации латексных смесей.

Таблица 1. Данные, характеризующие диффузию и растворимость λ-формы серы в каучуках

Каучук	Коэфф диффузии при 60 °С $D\,10^7$, *см²/сек*	Растворимость, *г* на 100 *г* каучука				Мольная теплота растворения, *кдж/моль* (*ккал/моль*)
		25 °С	40 °С	50 °С	80 °С	
Натуральный . .	2,5	1,3	1,55—2,0	3,3	5,1	20,9 (5,0)
Бутадиен-стирольный с 23,5% связанного стирола . .	3,2	1,0	1,8	3,4	6,1	30,6 (7,3)
Бутадиен-нитрильные с 25% связанного акрилонитрила	1,5	0,4	0,8	1,5	3,0	31,4 (7,5)
с 39% связанного акрилонитрила .	—	0,3	0,5	1,1	2,1	31,0 (7,4)
Бутилкаучук . .	1,0	—	0,06	0,8	1,7	49,8 (11,9)
Этилен-пропиленовый (1·1) .	0,3 *	—	0,5	0,9	2,0	26,8 (6,4)

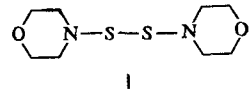
* При 40°С

Органические ди- и полисульфиды осуществляют вулканизацию либо самостоятельно, либо в сочетании с небольшими количествами элементарной серы. Широкое применение находит тетраметилтиурамсульфид — тиурам Д (т. пл. 146—147°С):



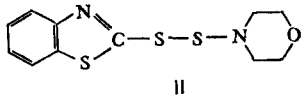
В отсутствие элементарной серы тиурам Д применяют в количестве 2—3 мас. ч. Вулканизаты, полученные с использованием тиурама Д, характеризуются высокой теплостойкостью, обусловленной преимущественным образованием моносульфидных поперечных связей между макромолекулами. Эти вулканизаты имеют также низкую остаточную деформацию. Кроме тиурама Д, практич. применение нашли тетраэтил-, дициклопентаметилен- и ди(метилфенил)тиурамдисульфиды. Недостатки тиурамдисульфидов — «выцветание» из резиновой смеси и повышенная склонность смесей, содержащих эти В. а., к подвулканизации; кроме того, они дают вулканизаты с низким модулем.

Вместо тетраалкилтиурамдисульфидов иногда применяют тетраалкилтиурамтетрасульфиды, что приводит к увеличению скорости вулканизации и повышению частоты вулканизационной сетки при одновременном снижении теплостойкости вулканизатов. Эффективные ускорители вулканизации при использовании тиурамов — производные тиомочевины.



I

Особый интерес представляет применение в качестве В. а. гетероциклич. диаминодисульфидов и 2-(аминодитио)бензтиазолов, гл. обр. N, N′-д и т и о д и м о р ф о л и н а I (т. пл. 124 — 126°С) и 2-(м о р ф о л и н о д и т и о) б е н з т и а з о л а II (т. пл. 133—135°С).



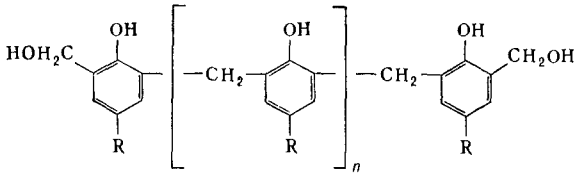
II

Существенное преимущество резиновых смесей с этими В. а. перед смесями с тиурамдисульфидами — значительно меньшая склонность к подвулканизации. Применение I позволяет существенно уменьшить количество элементарной серы. Напр., при его введении в смеси на основе синтетич. изопренового каучука в количестве 2 мас. ч. (в сочетании с 0,7 мас. ч. ускорителя вулканизации — сульфенамида М) содержание серы можно снизить с 2,5 до 0,25—0,5 мас. ч. При этом получают вулканизаты, характеризующиеся меньшим падением прочностных свойств за оптимумом вулканизации (меньшей реверсией) при повышении темп-ры процесса и большей стойкостью к тепловому старению. Соединение II обладает более сильным структурирующим действием, чем I, и поэтому может быть использовано для вулканизации в отсутствие элементарной серы.

Основная стадия, определяющая вулканизующее действие I и II,— диссоциация по связи S—N с образованием соответствующих радикалов. Последние могут распадаться с выделением активной серы или рекомбинировать с др. радикалами с образованием тетрасульфидов, при диссоциации к-рых также может выделяться активная сера, осуществляющая вулканизацию.

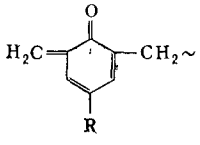
Применение гетероциклич. дисульфидов позволяет, по-видимому, получать вулканизаты с оптимальным соотношением полисульфидных связей и связей с меньшей степенью сульфидности. Такие вулканизаты сочетают высокую теплостойкость с хорошими динамич. свойствами, в частности с большой работоспособностью в условиях многократных деформаций.

Алкилфеноло-формальдегидные смолы III применяют для создания резин, принципиально отличных от серных по характеру и типу поперечных связей.



III R—алкил; $n=0-6$

Структурирование каучуков под действием III основано на их способности к внутримолекулярной дегидратации с образованием хинонметидов IV.



IV

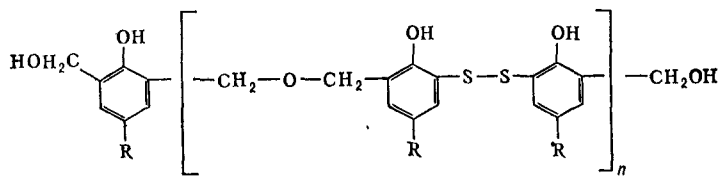
Соединения IV либо взаимодействуют с α-метиленовыми группами макромолекулы, либо присоединяются по ее двойным связям, образуя термостабильные структуры. При этом В. а. входит непосредственно в структуру вулканизата. Существенную роль в вулканизующем действии III могут играть свободные радикалы смол, образующиеся при темп-рах вулканизации.

Вулканизующим действием обладают смолы, содержащие не менее 3% метилольных групп. Количество смол в резиновых смесях составляет обычно 5—12 мас. ч.; темп-ра вулканизации 160—180°С. Эффективные ускорители вулканизации смолами — хлориды металлов ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 1{,}5H_2O$), хлоропреновый каучук, хлорсульфированный полиэтилен, нек-рые полихлорароматич. соединения; последним отдают предпочтение в связи с тем, что они имеют меньшую коррозионную активность.

В пром-сти используют преимущественно *п*-октилфеноло-формальдегидную (т. размягч. 65—75°С; 6,5—8% метилольных групп) и *п-трет*-бутилфеноло-формальдегидную (т. размягч. 75—85°С; ≥7% метилольных групп) смолы. Кроме того, применяют продукты гидрогалогенирования этих смол. Бромированные смолы, получаемые замещением метилольного гидроксила бромом, не требуют применения ускорителей вулканизации, уменьшают склонность резиновых смесей к подвулканизации.

Основные достоинства резин с алкилфеноло-формальдегидными смолами — высокая теплостойкость, превосходящая теплостойкость резин с серными вулканизующими системами (в нек-рых случаях и резин с органич. дисульфидами), а также низкое остаточное сжатие. С применением бромированных смол получают озоностойкие вулканизаты. Алкилфеноло-формальдегидные смолы широко применяют при изготовлении теплостойких резин на основе *бутилкаучука*, пригодных для эксплуатации при темп-рах до ~200°С.

В качестве В. а. для бутадиен-стирольного, *цис*-1,4-бутадиенового и *цис*-1,4-изопренового каучуков м. б. использованы алкилфеноло-формальдегидсульфидные смолы V:



V R—алкил; $n=0-6$

Вулканизацию соединениями V активируют протонные или апротонные к-ты. Вулканизаты отличаются от резин с обычными алкилфеноло-формальдегидными смолами повышенной прочностью при растяжении, большей теплостойкостью и значительно более высокой выносливостью при многократных деформациях.

Для вулканизации каучуков, макромолекулы к-рых содержат функциональные группы (хлоропреновых, винилпиридиновых, карбоксилатных), применяют эпоксидные смолы.

Органические перекиси. Для вулканизации насыщенных каучуков, не вулканизующихся под действием серы или серусодержащих соединений (кремнийорганических, этилен-пропиленовых, нек-рых уретановых и фторсодержащих каучуков, хлорсульфированного полиэтилена), применяют перекиси, сравнительно стабильные при темп-рах переработки резиновых смесей и легко распадающиеся на свободные радикалы при темп-рах вулканизации. Обеспечению таких условий действия перекисей способствует их введение в адсорбированном на цеолитах виде, что позволяет также использовать соединения, обладающие высокой летучестью.

Вулканизующая активность перекисей обусловлена легкостью их гомолитич. распада и реакционной способностью перекисных радикалов. Особенность структуры перекисей, применяемых в качестве В. а.,— расположение перекисных групп у третичного атома углерода, что в значительной степени определяет способность перекиси к распаду на свободные радикалы. Радикалы, образующиеся при распаде перекисей в процессе вулканизации, не входят в состав поперечных связей между макромолекулами. Характер образующейся в этом случае вулканизационной сетки обусловливает исключительно высокую стойкость вулканизатов к термоокислению.

Эффективность вулканизующего действия перекисей сравнительно невелика: для образования между макромолекулами одной поперечной связи требуется не менее двух перекисных радикалов. Скорость вулканизации перекисями можно регулировать только изменением темп-ры; ускорители или замедлители процесса не обнаружены.

Таблица 2. Органические перекиси, применяемые для вулканизации насыщенных каучуков

Перекись	Темп-ра распада, °С	Выпускная форма вулканизующего агента	Типы вулканизуемых каучуков
Перекись бензоила	105—127	Порошок	Кремнийорганические (СКТ, СКТФТ, СКТВ)
Перекись 2,4-дихлорбензоила	>90	»	»
Перекись кумила	138—149	Порошок (40% перекиси +60% $CaCO_3$)	Кремнийорганический (СКТВ), этилен-пропиленовые
Перекись *трет*-бутила	>149	Порошок цеолита типа X, наполненный 15% перекиси (по массе)	Кремнийорганический (СКТВ)

Перекисные радикалы могут реагировать не только с макромолекулами, но и с нек-рыми ингредиентами резиновой смеси. Поэтому в смесях, содержащих сажу, количество перекиси должно быть больше, чем в ненаполненных или наполненных неактивными наполнителями. Дополнительные количества В. а. прямо пропорциональны удельной поверхности сажи и зависят от химич. природы ее поверхности (см. *Наполнители резин*). В присутствии канальных газовых саж перекиси частично диссоциируют по ионному механизму; поэтому часть перекиси расходуется, не вызывая вулканизацию.

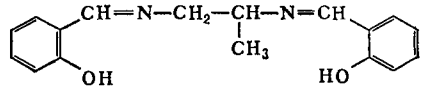
Отрицательное влияние на вулканизацию перекисями оказывают антиоксиданты, являющиеся акцепторами свободных радикалов, а также нек-рые пластификаторы. Количество перекисей в резиновых смесях изменяется обычно в пределах 1—5 мас. ч. в зависимости от типа каучука и состава резиновой смеси.

В качестве В. а. применяют гл. обр. перекиси бензоила, дихлорбензоила, кумила и *трет*-бутила (табл. 2). Вследствие летучести продуктов распада перекиси бензоила она вызывает порообразование в резинах при быстром повышении темп-ры вулканизации, а также при вулканизации в среде горячего воздуха. Перекись дихлорбензоила не вызывает порообразования в резинах. Она способна повышать склонность резиновых смесей к подвулканизации, что связано со сравнительно низкой темп-рой ее распада. Перекись кумила превосходит по вулканизующему действию перекиси бензоила и дихлорбензоила и не вызывает подвулканизации резиновых смесей. При распаде перекиси кумила образуется токсичный ацетофенон, придающий резинам неприятный запах. Перекись *трет*-бутила применяют для вулканизации только под давлением, т. к. темп-ра ее кипения (110°С) ниже темп-ры ее распада. При введении в смесь она выделяется из цеолита при темп-ре выше 125°С; процесс проводят при темп-рах не ниже 155°С. Перспективный В. а. для кремнийорганических и этилен-пропиленовых каучуков — 2,5-ди-(*трет*-бутилперокси)-2,5-диметилгексан, позволяющий получать резины, не имеющие неприятного запаха.

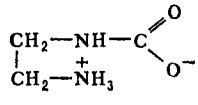
Вулканизаты насыщенных каучуков, полученные с применением перекисей, характеризуются комплексом ценных технич. свойств: широким температурным интервалом эксплуатации, высокой химической, радиационной и атмосферостойкостью. Применение перекисей позволяет получать физиологически инертные резины.

Производные хинонов. Среди соединений этого класса применение в качестве В. а. получили *п*-хинондиоксим и *п*-дибензоилхинондиоксим. Эти В. а. применяют в сочетании с окислителем (напр., Pb_3O_4); предполагают, что перевод В. а. в активную форму заключается в их окислении с образованием динитрозобензола. При вулканизации образуются поперечные связи С—N, обусловливающие бо́льшую теплостойкость резин, чем в случае образования моно- или дисульфидных связей. Хинондиоксимы взрывоопасны и повышают склонность смесей к подвулканизации. Их используют главным образом для получения паро- и теплостойких вулканизатов бутилкаучука, однако эти В. а. вытесняются *п*-алкилфеноло-формальдегидными смолами. С помощью производных хинонов возможна вулканизация этилен-пропиленовых каучуков. В этом случае действие В. а. заключается в их присоединении к макромолекулам с образованием устойчивых макрорадикалов, взаимодействие к-рых с др. макромолекулами приводит к возникновению поперечных связей.

Диамины. Промышленное применение получили *бис*-салицилалпропилендиамин VI и этилендиаминкарбамат VII — основные В. а. для фторсодержащих каучуков. Вулканизация обусловлена способностью диаминов



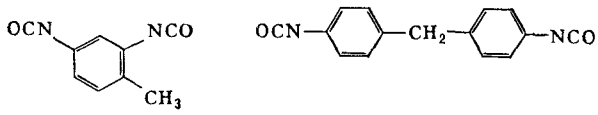
VI



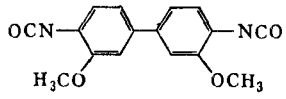
VII

легко присоединяться к фторолефинам. Кроме диаминов, в резиновые смеси вводят соединения основного характера (напр., ZnO), к-рые связывают выделяющийся галогеноводород. Вулканизаты, полученные с применением диаминов, характеризуются высокой стойкостью к действию минеральных к-т и масел при 150—200°С, а также огне- и атмосферостойкостью, стойкостью к действию микроорганизмов. Существенные недостатки этих резин — низкие морозостойкость и эластичность.

Диизоцианаты. Наиболее распространенные В. а. этого класса — толуол-2,4-диизоцианат VIII (плотн. 1,15 *г/см*³), ди-(*п*-изоцианатфенил)-метан IX (плотн. 1,27 *г/см*³), дианизидиндиизоцианат X (т. пл. 121—122°С).



VIII IX

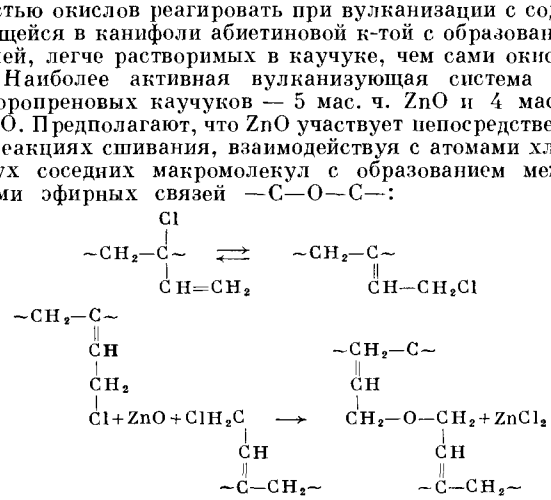


X

Соединения VIII — X используют для вулканизации сложноэфирных уретановых каучуков. Вулканизация с помощью диизоцианатов основана на их способности реагировать с различными группами, содержащими подвижные атомы водорода. При наличии нескольких молекул с такими группами диизоцианаты обусловливают удлинение (структурирование) макромолекул. Вулканизаты уретановых каучуков, полученные с применением диизоцианатов, характеризуются высокой температуростойкостью.

Окислы металлов. Соединения ZnO, MgO, CaO, известные как активаторы вулканизации серой и сераорганич. соединениями, являются В. а. для хлоропреновых и карбоксилатных каучуков. Используют гл. обр. окись цинка (размер частиц 0,1—0,3 *мкм*, содержание основного вещества ≥99,5%, соединений Pb≤0,02%) и окись магния (сверхлегкую и легкую). Вулканизующее действие окислов металлов возрастает при введении в резиновые смеси канифоли. Это объясняется способностью окислов реагировать при вулканизации с содержащейся в канифоли абиетиновой к-той с образованием солей, легче растворимых в каучуке, чем сами окислы.

Наиболее активная вулканизующая система для хлоропреновых каучуков — 5 мас. ч. ZnO и 4 мас. ч. MgO. Предполагают, что ZnO участвует непосредственно в реакциях сшивания, взаимодействуя с атомами хлора двух соседних макромолекул с образованием между ними эфирных связей —C—O—C—:



Основная роль MgO сводится к связыванию отщепившихся ионов хлора, не вступивших в реакцию с ZnO. Окись магния повышает стойкость смесей к подвулканизации и оказывает существенное влияние на качество вулканизатов.

При вулканизации карбоксилатных каучуков окислами металлов образуются металлоксидные («солевые») связи типа $\sim\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^{-}Me^{2+}O^{-}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}\sim$, обусловливающие ряд специфических свойств резин: высокую прочность при растяжении в отсутствие активных наполнителей, текучесть и др. (подробно об этом см. *Карбоксилатные каучуки*). Реакции солеобразования частично протекают на стадии изготовления резиновых смесей; с этим связана их повышенная склонность к подвулканизации. Указанный недостаток может быть устранен с помощью нек-рых рецептурных и технологич. приемов. Напр., известен способ получения вулканизатов путем введения карбоксильных групп непосредственно в процессе вулканизации (структурирование полимеров солями метакриловой и др. непредельных кислот).

Прочие вулканизующие агенты. Кроме рассмотренных выше В. а., известны соединения многих др. классов, обладающие вулканизующим действием. Существенный интерес в качестве В. а. для бутадиен-стирольных каучуков представляют производные метакриловой к-ты (напр., этиленгликоль-*бис*-метакрилат). Применение этих В.а. в сочетании с инициаторами вулканизации радикального типа (органич. перекисями) обусловливает образование вулканизатов с углерод — углеродными и эфирными поперечными связями. Такие вулканизаты характеризуются высокой прочностью при растяжении, выносливостью при многократных деформациях и теплостойкостью. В смесях на основе синтетич. стереорегулярных каучуков производные метакриловой к-ты менее эффективны, чем в смесях на основе бутадиен-стирольных.

Особого внимания заслуживает применение в качестве В. а. производных малеиновой к-ты, в частности *ди*малеимидов, эффективно вулканизующих и стереорегулярные каучуки. Малеимиды повышают адгезию резин к металлу, что имеет важное значение в связи с возрастающим применением металлич. корда в шинах радиальной конструкции (см. также *Вулканизация*).

Предложены комбинированные вулканизующие системы, состоящие из полигалогенсодержащих соединений и серусодержащих В. а. Так, хлорароматич. соединения сохраняют в присутствии серы высокую вулканизационную активность и способствуют образованию в процессе вулканизации углерод — углеродных и полисульфидных поперечных связей. Вулканизаты, получаемые с применением таких систем, обладают высокими динамич. свойствами, тепло- и износостойкостью.

Лит.: Вулканизация эластомеров, под ред. Г. Аллигера и И. Сьетуна, пер. с англ., М., 1967, Гофманн В., Вулканизация и вулканизующие агенты, пер. с нем., Л., 1968, Фельдштейн М. С., Донская М. М., Журн. ВХО, **13**, № 1, 51 (1968), Фельдштейн М. С., Науч. и рез., № 3, 13 (1962), Carvey B. S., Rubb. Age, **79**, № 3, 460 (1956), Kempermann Th., Kautschuk und Gummi, **15**, № 11, 422 (1962), Amerongen G. J. van, Rubb Chem Technol., **37**, № 5, 1065 (1964).

М. С. Фельдштейн.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (macromolecular compounds, makromolekulare Verbindungen, composés macromoléculaires) — химич. соединения с высокой мол. массой (от нескольких тысяч до многих миллионов). В состав молекул В. с. (*макромолекул*) входят тысячи атомов, связанных друг с другом силами главных и (или) координационных валентностей.

Классификация. Атомы или атомные группы могут располагаться в макромолекуле в виде: 1) открытой цепи или вытянутой в линию последовательности циклов (линейные В. с., напр. каучук натуральный, целлюлоза); 2) цепи с разветвлениями (разветвленные В. с., напр. крахмал); 3) трехмерной сетки, состоящей из отрезков В. с. цепного строения (сшитые В. с., напр. отвержденные феноло-альдегидные смолы). В. с., молекулы к-рых состоят из большого числа повторяющихся одинаковых группировок (мономерных звеньев), наз. полимерами или гомополимерами, напр. полиэтилен, поливинилхлорид, поликапролактам, целлюлоза и др. Часто полимерами наз. все В. с., особенно имеющие линейное строение.

При одном и том же химич. составе макромолекулы м. б. построены из различных стереоизомеров звена.

Полимеры, макромолекулы к-рых состоят из одинаковых стереоизомеров или из различных стереоизомеров, чередующихся в цепи в определенной периодичности, наз. стереорегулярными (см. *Стереорегулярные полимеры*, *Изотактические полимеры*, *Синдиотактические полимеры*, *Дитактические полимеры*). Полимеры, в к-рых каждый или нек-рые стереоизомеры звена образуют достаточно длинные непрерывные последовательности, сменяющие друг друга в пределах одной макромолекулы, наз. стереоблоксополимерами.

В. с., макромолекулы к-рых содержат несколько типов мономерных звеньев, наз. сополимерами. В зависимости от характера распределения звеньев в макромолекулах различают регулярные и нерегулярные сополимеры. В регулярных сополимерах распределение различающихся мономерных звеньев характеризуется определенной периодичностью. Простейшими примерами могут служить чередующиеся сополимеры стирола с малеиновым ангидридом и нек-рых олефинов с SO_2, построенные по принципу ...ABABAB... (A и B — различные мономерные звенья), и др. Возможны и более сложные регулярные последовательности чередования звеньев, что, в частности, характерно для различных аминокислотных остатков в нек-рых белках, напр. «глицин — пролин — оксипролин» в коллагене. В нерегулярных сополимерах распределение звеньев случайное. Это характерно для многих синтетич. сополимеров. В нуклеиновых к-тах и в большинстве белков нерегулярные последовательности звеньев задаются соответствующим кодом и определяют биохимич. и биологич. специфичность соответствующих соединений. Сополимеры, в к-рых звенья каждого типа образуют достаточно длинные непрерывные последовательности, сменяющие друг друга в пределах макромолекулы, наз. блоксополимерами (см. *Блоксополимеры*). Последние наз. регулярными, если длины блоков и их чередование подчиняются определенной периодичности. При уменьшении длины блоков различие между блоксополимерами и статистич. сополимерами постепенно утрачивается.

К внутренним (неконцевым) звеньям макромолекулярной цепи одного химич. строения м.б. присоединены одна или несколько цепей другого строения. Такие полимеры наз. привитыми сополимерами (см. *Привитые сополимеры*).

В зависимости от состава основной (главной) цепи В. с. делят на два больших класса: гетероцепные, в основной цепи к-рых содержатся атомы различных элементов, чаще всего углерода, азота, кремния, фосфора, и гомоцепные, основные цепи к-рых построены из одинаковых атомов. Из гомоцепных В. с. наиболее распространены карбоцепные В. с., напр. полиэтилен, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен, полихлоропрен, гуттаперча, главные цепи к-рых состоят только из атомов углерода. Примерами гетероцепных В. с. являются полиэфиры (полиэтиленоксид, полиэтилентерефталат, поликарбонаты и др.), полиамиды, мочевино-формальдегидные смолы, белки, целлюлоза, кремнийорганические полимеры. В. с., макромолекулы которых наряду с углеводородными группами содержат также атомы неорганогенных элементов, наз. элементоорганич. В. с. (см. *Элементоорганические полимеры*). В элементоорганич. полимерах, содержащих атомы поливалентных металлов (напр., Zn, Mg, Cu), обычные ковалентные и ионные связи могут сочетаться с координационными (см. *Координационные полимеры*). Обширную группу В. с. образуют неорганич. полимеры, напр. пластич. сера, полифосфонитрилхлорид (см. *Неорганические полимеры*).

В зависимости от формы макромолекулы В. с. делят на глобулярные и фибриллярные. У фибриллярных В. с. молекулы представляют собой линейные или слаборазветвленные цепи. Фибриллярные В. с. легко образуют надмолекулярные структуры в виде асимметричных пачек молекул — *фибрилл*. Цепи молекул внутри каждой фибриллы ориентированы в одном и том же направлении. Примеры фибриллярных В. с. — коллаген, фиброин, целлюлозные волокна и др. Глобулярными наз. В. с., макромолекулы к-рых имеют форму компактных шарообразных клубков — *глобул*. Глобулой может быть сильно разветвленная макромолекула. Разрушение такой глобулы невозможно без химической деструкции макромолекулы. Возможно также образование глобул из фибриллярных В. с., связанное с изменением формы молекулы В. с. В этом случае отдельная глобула образуется из гибкой линейной молекулы (см. *Гибкость макромолекул*), сворачивающейся в клубок под влиянием внутримолекулярного взаимодействия, напр. в р-рах линейных В. с. при добавлении нерастворителей. Нередко в одной глобуле содержится несколько макромолекул. Обратимые переходы глобулярных структур в фибриллярные при изменении внешних условий имеют важное значение в технике и в биологии (напр., с этим связано явление денатурации белков).

По своему происхождению В. с. делятся на природные, напр. белки, нуклеиновые к-ты, целлюлоза, натуральный каучук, природные смолы (см. *Биополимеры*, *Смолы природные*), и синтетические — полиэтилен, полипропилен, феноло-альдегидные смолы и др.

Свойства и важнейшие характеристики. В. с. обладают специфич. комплексом физико-химич. и механич. свойств. Важнейшие из этих свойств: 1) способность образовывать высокопрочные анизотропные высокоориентированные волокна и пленки (см. *Волокнообразующие полимеры*, *Пленки полимерные*); 2) способность к большим, длительно развивающимся обратимым деформациям (см. *Высокоэластическое состояние*); 3) способность в высокоэластич. состоянии набухать перед растворением; высокая вязкость р-ров (см. *Растворы*, *Набухание*). Этот комплекс свойств обусловлен высокой мол. массой, цепным строением, а также *гибкостью макромолекул* и наиболее полно выражен у линейных В. с. При переходе от линейных цепей к разветвленным, редким трехмерным сеткам и, наконец, к густым сетчатым структурам этот комплекс свойств становится все менее выраженным. Сильно сшитые В. с. нерастворимы, неплавки и неспособны к высокоэластич. деформациям.

В. с. могут существовать в кристаллическом (см. *Кристаллическое состояние*) и аморфном (см. *Аморфное состояние*) состояниях. Необходимое условие кристаллизации — регулярность достаточно длинных участков макромолекулярной цепи. В кристаллич. полимерах возможно возникновение разнообразных кристаллич. форм (фибрилл, сферолитов, монокристаллов и др.), тип которых во многом определяет свойства полимерного материала (см. *Модификация структурная*). Незакристаллизованные полимеры могут находиться в трех физич. состояниях: стеклообразном, высокоэластич. и вязкотекучем (см. *Аморфное состояние*, *Физическое состояние*). В. с. с низкой (ниже комнатной) темп-рой перехода из стеклообразного в высокоэластич. состояние наз. эластомерами, с высокой — пластиками. Свойства отдельных В. с. определяются химич. составом, строением и взаимным расположением макромолекул (надмолекулярной структурой) в конденсированной фазе. В зависимости от этих факторов свойства В. с. могут меняться в очень широких пределах. Так, 1,4-цис-полибутадиен, построенный из гибких углеводородных цепей, при темп-ре ок. 20°C представляет собой эластичный материал, к-рый при темп-ре <-90°C переходит в стеклообразное состояние, в то время как полиметилметакрилат, построенный из более жестких цепей, при темп-ре ок. 20°C — твердый стеклообразный продукт, переходящий в высокоэластич. состояние

лишь выше 100°С. Целлюлоза — полимер с очень жесткими цепями, соединенными межмолекулярными водородными связями, вообще не может существовать в высокоэластич. состоянии до темп-ры ее разложения. Большие различия в свойствах В. с. могут наблюдаться даже в том случае, если различия в строении макромолекул на первый взгляд и невелики. Так, изотактич. полистирол — кристаллич. вещество с темп-рой плавления ок. 235°С, атактич. же полистирол вообще не способен кристаллизоваться и размягчается при темп-ре ок. 80°С. В данном случае различия в микроструктуре макромолекулярной цепи влекут за собой и различия в надмолекулярной структуре.

В. с. могут вступать в основном в след. реакции: 1) образование химич. связей между макромолекулами (т. н. сшивание), напр. *вулканизация* каучуков, дубление кожи; 2) распад макромолекулярных цепей на отдельные, более короткие фрагменты (см. *Деструкция*, *Деполимеризация*); 3) реакции боковых функциональных групп В. с. с низкомолекулярными веществами, не затрагивающие основную цепь и приводящие к образованию полимераналогов (см. *Полимераналогичные превращения*); 4) внутримолекулярные реакции, протекающие между функциональными группами одной макромолекулы, напр. внутримолекулярная циклизация (см. *Внутримолекулярные превращения*). Сшивание часто протекает одновременно с деструкцией. Примером полимераналогичных превращений может служить омыление поливинилацетата, приводящее к образованию поливинилового спирта. Гетероцепные В. с., в отличие от карбоцепных, обычно относительно легко гидролизуются. Скорость реакций В. с. с низкомолекулярными веществами часто лимитируется скоростью диффузии низкомолекулярного вещества в фазу В. с. Наиболее явно это проявляется в случае сшитых В. с. Если реакция протекает в кинетич. области (напр., в разб. р-ре), скорость взаимодействия макромолекул с низкомолекулярными веществами часто существенно зависит от природы и расположения соседних звеньев относительно реагирующего звена. Это же относится и к внутримолекулярным реакциям между функциональными группами, принадлежащими одной цепи (см. *Модификация химическая*).

Некоторые свойства В. с., напр. растворимость, способность к вязкому течению, стабильность и др., очень чувствительны к действию небольших количеств примесей или добавок, реагирующих с макромолекулами. Так, чтобы превратить линейное В. с. из растворимого в полностью нерастворимое, достаточно образовать на одну макромолекулу 1—2 поперечные связи.

Важнейшие характеристики В. с.— химич. состав, мол. масса и молекулярно-массовое распределение, степень разветвленности и гибкости макромолекулярных цепей, стереорегулярность и др. (см. *Аналитическая химия*, *Идентификация*). Свойства В. с. существенно зависят от этих характеристик, к-рые, однако, еще не всегда поддаются строгой количественной оценке (напр., степень разветвленности).

Получение. Природные В. с. образуются в процессе биосинтеза в клетках живых организмов. С помощью экстракции, фракционного осаждения и др. методов они могут быть выделены из растительного и животного сырья. Неорганич. природные В. с. образуются в результате геохимич. процессов, происходящих в земной коре. Синтетич. В. с. получают путем реакций *полимеризации* и *поликонденсации*. Карбоцепные В. с. обычно получают полимеризацией мономеров с одной или несколькими кратными углерод — углеродными связями или мономеров, содержащих неустойчивые карбоциклич. группировки (напр., из циклопропана и его производных). Гетероцепные В. с. получают в результате реакций поликонденсации, а также полимеризации мономеров, содержащих кратные связи углерод — элемент (напр., С—О, С—N, N—С—О) или же непрочные гетероциклич. группировки (напр., окиси олефинов, лактамы).

Применение. Благодаря механич. прочности, эластичности, электроизоляционным и др. ценным свойствам В. с. применяют в различных отраслях промышленности и в быту (см., напр., *Полимеры в машиностроении*, *Полимеры в строительстве*, *Полимеры в сельском хозяйстве*, *Полимеры в электротехнике*, *Полимеры в автомобилестроении*). Основные типы полимерных материалов — резины, волокна, пластмассы, пленки, лаки, эмали, краски и клеи. Биологич. значение В. с. определяется тем, что они составляют основу всех живых организмов и участвуют практически во всех процессах жизнедеятельности (см. *Биополимеры*, *Белки*, *Нуклеиновые кислоты*, *Целлюлоза*, *Крахмал*).

Лит. Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А., Слонимский Г. Л., Основы химии высокомолекулярных соединений, 2 изд., М., 1966, Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, 2 изд., М., 1964, Коршак В. В., Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, М., 1953, Flory P., Principles of polymer chemistry, N. Y., 1953, Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М., 1967, Тагер А. А., Физико-химия полимеров, М., 1968, Тенфорд Ч., Физическая химия полимеров, пер. с англ., М., 1965.

В. А. Кабанов, В. П. Зубов.

ВЫСОКООБЪЕМНЫЕ НИТИ, текстурированные нити (high-volume threads, hochvoluminöse Faden, fils à haut volume) — нити, отличающиеся от обычных текстильных нитей повышенным удельным объемом (объем 1 *г* в *см*³), сильной извитостью и в ряде случаев большим упругим растяжением. Производство В. н. возникло в связи со стремлением применить синтетич. волокна, к-рые имеют низкую гигроскопичность и гладкую поверхность, для изготовления многих изделий широкого потребления (бельевые и платьевые ткани, нек-рые трикотажные изделия). Ниже описаны методы получения и свойства как В. н., так и высокообъемной пряжи.

Высокообъемная пряжа. Высокообъемная пряжа вырабатывается из смеси штапельных химич. волокон, имеющих различную усадку (30—50% высокоусадочного волокна и 70—50% низкоусадочного), в резаном виде или в форме жгутов. В качестве высокоусадочного компонента используют полиакрилонитрильные волокна или сополимерные волокна на основе акрилонитрила, к-рые обладают большой (до 30%) усадкой после водно-термич. обработки. Низкоусадочным компонентом могут служить любые химич. или натуральные волокна, однако наиболее целесообразно использовать полиакрилонитрильные волокна с низкой усадкой или другие виды синтетич. волокон, в частности полиэфирные. Пряжа из смеси высоко- и низкоусадочных волокон после термообработки в мотках превращается в высокообъемную. Это происходит потому, что при тепловой обработке высокоусадочные волокна укорачиваются (усаживаются) в результате релаксации макромолекул, а малоусадочные почти не меняют своей длины, но, будучи связанными силами трения с высокоусадочными, изгибаются, придавая пряже пушистый вид (большой удельный объем).

Высокообъемную пряжу из смеси резаных разноусадочных волокон вырабатывают по способам прядения, применяемым для выработки обычной пряжи из химич. штапельного волокна. Однако получение высокообъемной пряжи этими способами прядения включает несколько стадий обработки волокон, осложняющих технологич. процесс и увеличивающих затраты на выработку пряжи. Поэтому более прогрессивная технология выработки высокообъемной пряжи основана на использовании жгутового волокна, к-рое штапелируют на разрывных или резальных машинах. Эта система выработки высокообъемной пряжи отличается от камвольной системы прядения шерсти тем, что в начальной стадии обработки применяют три специальные маши-

ны — разрывную штапелирующую, волокноусадочную и разрывосмешивающую, из к-рых основной и наиболее сложной является первая (рис. 1). Жгут при помощи неподвижных криволинейных направителей *2* и *3* подается для окончательного выравнивания в секцию, состоящую из неподвижных прямолинейных *4* и криволинейных *5* натяжителей. После питающих цилиндров *6* и тормозных валиков *7* жгут проходит между нагревательными плитами *8*. Тормозные валики *9* и промежуточные цилиндры *10* имеют бóльшую окружную

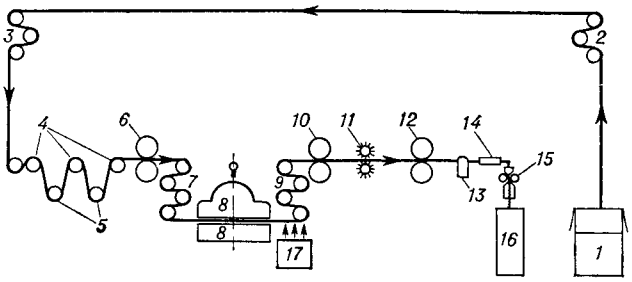


Рис. 1 Технологическая схема разрывной штапелирующей машины *1* — ящик или коробка со жгутом, *2*, *3* — неподвижные криволинейные направители, *4* — прямолинейные натяжители, *5* — криволинейные натяжители, *6* — питающие цилиндры, *7*,*9* — тормозные валики, *8* — нагревательные плиты, *10* — промежуточные цилиндры, *11* — надсекающее устройство, *12* — вытяжные цилиндры; *13* — сужающий лоток, *14* — направитель, *15* — гофрирующее устройство, *16* — таз, *17* — вентилятор для подачи холодного воздуха.

скорость, чем тормозные валики *7* и питающие цилиндры *6*, вследствие чего нагретое волокно вытягивается в 1,2—1,6 раза. Штапелирование волокна происходит между промежуточными *10* и вытяжными *12* цилиндрами вследствие разности их скоростей и благодаря надсекающему устройству *11*. Затем штапелированная лента попадает на лоток *13*, сужающий ее и направляющий через направитель *14* к приемным валикам гофрирующего устройства *15*, где волокну придается нек-рая извитость.

После штапелирования полиакрилонитрильные волокна приобретают способность к большой (20—25%) усадке при обработке горячей водой или паром. Для получения низкоусадочного компонента большую часть (около 60%) волокна, полученного с разрывной штапелирующей машины, подвергают обработке паром в камерах волокноусадочной машины.

Ленты из высоко- и низкоусадочных волокон смешивают на разрыво-смешивающей машине, там же происходит окончательный разрыв отдельных длинных волокон и выравнивание ленты по толщине за счет сложений. Затем ленту от трех до пяти раз пропускают через ленточные машины при 4—6 сложениях, после чего она поступает на ровничную машину.

Пряжу вырабатывают на кольцевых прядильных машинах. После кручения в два сложения она перематывается в мотки и запаривается в волокноусадочной машине.

Большая экономич. эффективность получения высокообъемной пряжи с применением разрывных штапелирующих машин по сравнению с производством камвольной пряжи, к-рую она заменяет, обусловлена в основном сокращением длительности технологич. процесса и высокими выходами пряжи из сырья.

Высокообъемные нити. В зависимости от способов получения и свойств В. н. разделяют на три типа: высокоэластичные, извитые и петлистые. Высокоэластичные нити, в свою очередь, подразделяют на две группы: высокорастяжимые (эластик) и малорастяжимые (мерон, мелан).

Высокоэластичные нити. Для их получения применяют в основном полиамидные и полиэфирные волокна, к-рые отличаются высокой прочностью, большим сопротивлением многократным деформациям различного вида, высокой упругостью, термопластичностью и способностью сохранять эффект стабилизации при последующих обработках и при эксплуатации изделий. Однако для получения высокоэластичных нитей пригодны и др. виды термопластичных синтетич. волокон — полиолефиновые, поливинилспиртовые и др.

Эластик обычно вырабатывают по схеме: крутка нити до 2500—4000 кручений на 1 *м*; тепловая обработка закрученной нити; раскрутка нити в направлении, обратном первой крутке. При первой крутке в волокне возникают высокие напряжения, к-рые снимают тепловой обработкой. Крутка в обратном направлении вновь вызывает напряжения в волокне, к-рые не снимаются тепловой обработкой. В результате нить приобретает спиралеобразную форму, большую упругую растяжимость (до 400%), пушистость и высокий удельный объем.

Эластик вырабатывается как по многопроцессному, так наз. «классическому», способу с использованием обычных крутильных машин и аппаратов для тепловой обработки, так и по непрерывному способу с применением однопроцессных машин, совмещающих три основные операции, необходимые для получения высокоэластичных нитей: кручение, термич. обработку и раскручивание нитей. Для выработки 1 *т* эластика по многопроцессному способу требуется примерно в 4,0—4,6 раза больше производственных площадей, в 2—3 раза больше рабочих, а съем продукции с 1 $м^2$ производственной площади примерно в 5 раз меньше, чем при производстве эластика по непрерывному способу.

Схема непрерывного процесса получения эластика приведена на рис. 2. Нить через натяжное устройство *2* поступает к питающим роликам *3*, к-рые подают нить и в то же время являются нижней зоной кручения. Через нагреватель *4* нить проходит в головку механизма «ложного» кручения *5*, закручивается и одновременно подвергается тепловой обработке в термокамере. При выходе из механизма «ложного» кручения нить раскручивается до первоначальной крутки и при помощи выпускного приспособления *6* подается на приемную бобину *7*, приводимую в движение от фрикционного валика *8*.

Одиночные высокоэластичные нити, полученные однопроцессным способом, обычно соединяют по две, подкручивают до 80—100 кручений на 1 *м* на тростильно-крутильных машинах и в таком виде используют для выработки трикотажных изделий. Соединение и подкручивание двух высокоэластичных нитей, получивших разное направление крутки, производятся и непосредственно на однопроцессных машинах, где устанавливают кольцевые крутильные веретена.

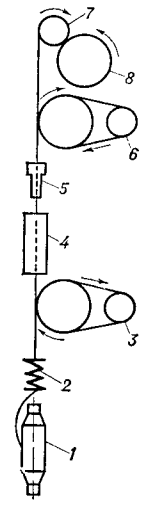


Рис. 2. Технологическая схема получения высокорастяжимой нити (эластика) на однопроцессной машине *1* — питающая (входная) паковка, *2* — натяжное устройство, *3* — питающие ролики, *4* — нагреватель (термокамера), *5* — механизм «ложного» кручения; *6* — выпускное устройство, *7* — выходная бобина, *8* — фрикционный валик.

На однопроцессных машинах для «ложного» кручения в большинстве случаев применяют механизмы роторного типа (вьюрки), работающие на подшипниках с частотой вращения от 40 000 до 80 000 *об/мин* или на воздушных опорах с частотой вращения до 250 000—300 000 *об/мин*. Большое увеличение скоростей достигается при использовании крутильных механизмов, в к-рых вьюрки со шпинделями малого диаметра поддерживаются и фрикционно вращаются группой дисков. Диаметры дисков

значительно больше диаметра шпинделя вьюрка, в результате чего частота вращения дисков меньше, чем вьюрка. Оси дисков установлены в подшипниках, работающих в условиях небольших частот вращения, поэтому подшипники служат очень долго. Вьюрки такой конструкции работают при частоте вращения 200 000—250 000 *об/мин*. На большинстве современных однопроцессных машин вьюрки прижимаются к приводным дискам магнитами; частота вращения достигает 60 000 *об/мин*.

Наряду с механизмами роторного типа все большее применение стали получать механизмы фрикционного типа, в качестве к-рых можно применять разнообразные приспособления: втулки, кольца, трубки, текстропы, ремни, диски и др. Наибольшее распространение получили втулки с вставленными в них с обеих сторон кольцами из специальных видов резины, напр. полиуретановыми. На машинах, оборудованных крутильными механизмами фрикционного типа, можно получить очень большую крутку (до 3 млн. кручений в 1 *мин*), а следовательно, можно значительно повысить линейную скорость движения нити (до 600 *м/мин*).

На машинах английской фирмы «Courtaulds» установлены крутильные механизмы, в к-рых нить закручивается струей воздуха, вводимого тангенциально к окружности поперечного сечения канала со скоростью 170 *м/сек* (поток воздуха образует вихревую спиральную струю). По этому принципу можно осуществить 150 000—200 000 кручений в 1 *мин*.

Имеется большое количество других типов механизмов «ложного» кручения, но все они работают по одному из трех рассмотренных принципов (вьюрковый, фрикционный, аэродинамический).

Для тепловой обработки нитей на однопроцессных машинах устанавливают термокамеры различных типов. Камеру нагревают электричеством при помощи спиралей или пластин. Применяют два основных способа термообработки: контактный и радиационный.

Термокамеры бывают однозонные и двухзонные. Наиболее эффективно применение последних. В первой зоне поддерживается темп-ра, превышающая точку плавления обрабатываемой нити: здесь нить быстро нагревается, причем при выходе из зоны темп-ра поверхности нити на 10—20°С выше темп-ры ее внутренней части. Во второй зоне темп-ра снижается до уровня, обычно применяемого при тепловой обработке данного синтетич. волокна. При этом нить приобретает равномерную темп-ру по всему сечению, что обеспечивает равномерное изменение молекулярной структуры элементарных нитей. Двухзонные нагреватели длиной от 600 до 850 *мм* обеспечивают хорошую термообработку при скоростях подачи нити до 600 *м/мин*.

При работе на однопроцессных машинах очень большое значение имеет равномерность темп-ры в термокамерах; поэтому необходимо поддерживать в нагревателях постоянное тепловое напряжение. Для этого применяют разнообразные и довольно сложные автоматич. устройства. Для выработки верхнего трикотажа, а также в ткачестве целесообразно использовать высокоэластичные нити, растяжимость к-рых понижена путем дополнительной тепловой обработки (после раскрутки). Эти (так наз. малорастяжимые) нити утрачивают способность скручиваться и усаживаться, но сохраняют пушистость, мягкость и большой уд. объем.

Малорастяжимые нити вырабатывают из капронового (мерон) или лавсанового (мелан) волокна. Для этого соответствующие высокорастяжимые нити, выработанные на однопроцессных машинах при несколько пониженной темп-ре в термокамере, подвергают дополнительной тепловой обработке в автоклаве. Эластик обрабатывают насыщенным паром в течение 30 *мин* при 115°С. Чтобы запаривание нитей по слоям паковки было равномерным, применяют перфорированные бобины с уменьшенной плотностью намотки. Поэтому намотка на выпускную паковку производится с опережением скорости подачи примерно на 24%.

Более эффективен непрерывный способ выработки малорастяжимых нитей с использованием однопроцессных машин, к-рые отличаются от однопроцессных машин для выработки эластика наличием второй термокамеры, предназначенной для дополнительной тепловой обработки.

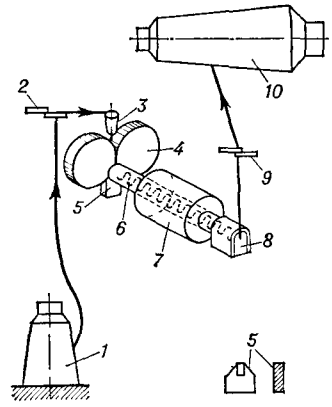


Рис. 3. Схема получения извитой нити (гофрон) путем прессования и тепловой обработки *1* — входная паковка, *2* — глазок нитепроводника, *3* — воронка, *4* — питающие диски, *5* — формующий клин, *6* — трубка для запрессования нити, *7* — электрический нагреватель, *8* — регулятор для автоматич регулирования плотности заполнения трубки, *9* — направляющий глазок, *10* — выходная паковка

Извитые нити. Существует несколько весьма эффективных способов получения В. н., отличающихся большой извитостью и одновременно высокой растяжимостью. Схема наиболее распространенного способа приведена на рис. 3. Нить через глазок нитепроводника *2* и воронку *3* подается в питающие диски *4*, прижатые друг к другу пружиной с силой 250—300 *н* (25—30 *кгс*). Формующий клин *5* шириной 2 *мм* запрессовывает деформированные нити в трубку *6*, наклоненную под углом 45° к плоскости роликов и помещающуюся внутри электрич. нагревателя *7* с автоматич. регулированием темп-ры в пределах около 180°С. Автоматич. регулятор *8* регулирует заполнение термокамеры нитями.

По этому способу можно перерабатывать полиамидные нити толщиной от 4 до 22,2 *текс* с предварительной круткой не выше 100 кручений на 1 *м*. Полученные таким способом нити почти во всех зарубежных странах наз. «б а н л о н», в СССР — «г о ф р о н». Они обладают большой извитостью, мягкостью, большим уд. объемом, но меньшей растяжимостью, чем В. н., полученные путем «ложного» кручения.

Нити, полученные по способу прессования, успешно применяют для выработки трикотажного белья и верхнего трикотажа. Изделия из них обладают хорошими теплозащитными свойствами, гигиеничны, отличаются отсутствием пиллинга и в ряде случаев могут заменить изделия из шерсти.

Сущность второго способа получения извитых нитей заключается в том, что нить при протягивании через острую грань нагретой пластинки или ножа подвергается сложной деформации. При этом сторона нити, прилегающая к острой грани, сжимается, а противоположная, внешняя, вытягивается. После прохождения острой грани волокно быстро охлаждается, деформированная структура нити фиксируется, и отдельные ее филаменты приобретают вид извитой пружины с различным направлением витков. Такие нити за рубежом наз. «а д ж и л о н», в СССР — «р и л о н».

На рис. 4 изображен отечественный прибор для получения рилона. Капроновая нить через натяжитель *2*, направляющий пруток *3* и питающий барабанчик *4* подается на лезвие *5*. Обогнув 2—3-кратно лезвие и барабанчик, нить через направляющий пруток *6* наматывается на выходную паковку *7*, на к-рую раскладывается при помощи мотального барабанчика *8*. Угол, образуемый набегающей и сбегающей с лезвия ветвями

нити, можно менять перемещением подвижного прутка *9*. Этот угол должен быть не менее 20°. Лезвие нагревается электроспиралью *10*. В зависимости от толщины и длины полиамидных нитей темп-ра обработки может быть от 180 до 190°С. Для моноволокна применяют более низкие темп-ры (150—160°С). Натяжение нити должно быть равномерным в пределах 3,6—5,0 *г/денье*. Скорость нити можно менять в широких пределах — от 9 до 125 *м/мин*.

Извитые нити можно получить также трикотажным способом. Для этого из термопластичного волокна на высокопроизводительных трикотажных машинах вырабатывают полотно, к-рое затем подвергают тепловой обработке, в результате чего нити приобретают после роспуска полотна устойчивую извитость.

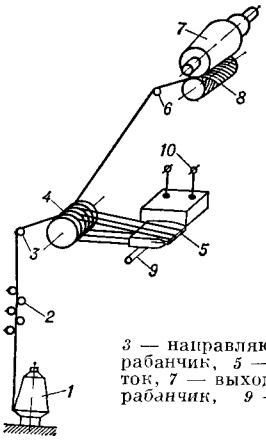


Рис. 4. Схема получения извитой нити путем протягивания по острой грани *1* — входная паковка, *2* — натяжитель нити, *3* — направляющий пруток, *4* — питающий барабанчик, *5* — лезвие, *6* — направляющий пруток, *7* — выходная паковка, *8* — мотальный барабанчик, *9* — подвижной пруток, *10* — электроспираль.

Петлистые нити. Нить петлистой структуры (таслан) получают при действии струи воздуха на филаментную нить в момент ее прохождения через канал аэродинамич. прибора, в к-рый под давлением подают воздух при помощи компрессорной установки. Струя воздуха разъединяет и изгибает в петли отдельные филаменты, перепутывает их между собой. В дальнейшем петли взаимно заклиниваются, образуя своеобразную структуру нитей. При переработке капроновых нитей толщиной 5, 6,6 и 15,6 *текс* абсолютное давление сжатого воздуха должно быть 0,5—0,55 *Мн/м*^{2} (5,0—5,5 *кгс/см*^{2}), а вискозных нитей 0,35—0,4 *Мн/м*^{2} (3,5—4,0 *кгс/см*^{2}).

Технологич. схема заправки отечественного аэродинамич. прибора приведена на рис. 5. С неподвижных паковок *1* и *2* нить через натяжители *3* поступает на питающие барабанчики *4* и *5*. Нить, подаваемая на барабанчик меньшего диаметра, наз. стержневой, а подаваемая на барабанчик большего диаметра — нагонной. Нагонная нить через направляющий пруток *6*, а стержневая — непосредственно подаются в форсунку *7*, где происходит «запетлевание».

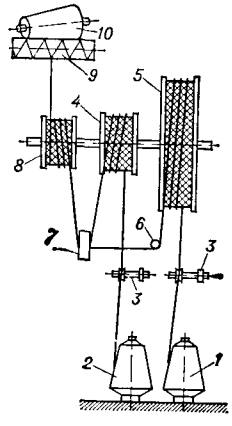


Рис 5. Технологическая схема заправки аэродинамич. прибора для получения петлистой нити *1*, *2* — входные паковки, *3* — натяжители нити, *4*, *5* — питающие барабанчики соответственно для стержневой и нагонной нитей, *6* — направляющий пруток, *7* — аэродинамическая форсунка, *8* — выпускной барабанчик, *9* — мотальный барабанчик, *10* — выпускная бобина.

Прочие виды высокообъемных нитей. Наряду с В. н. рассмотренных выше видов вырабатывают также комбинированные (их называют также каркасными, или армированными) нити. Их получают путем соединения на тростильно-крутильных машинах В. н. различных структур или же путем обвивания обычных филаментных нитей штапельным волокном на прядильной машине. В последнем случае получают комбинированные нити, отличающиеся большим уд. объемом, пушистостью и мягкостью. В. н. производятся также формованием из двух (или более) различных по усадке полимеров в одной фильере (см. *Бикомпонентные волокна*).

* * *

Теплозащитные, гигиенич. и др. эксплуатационные показатели изделий из В. н. и высокообъемной пряжи значительно выше, чем у изделий из обычных текстильных нитей, сформированных из синтетич. полимеров, т. к. рыхлая и пористая структура В. н. способствует лучшему сохранению тепла, впитыванию и испарению влаги, выделяемой телом человека. Красивый внешний вид, высокая износостойкость и сравнительно низкая стоимость изделий из высокообъемных нитей и пряжи обеспечивают большой спрос на них. В. н. и высокообъемную пряжу успешно применяют в трикотажном производстве (верхний трикотаж, чулочно-носочные изделия). Все более широко используют их при выработке нитей для костюмов и пальто, женского платья и белья, для изготовления искусственного меха, ковров, одеял, пледов и др.

Лит Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v 13, N Y [a o], 1970, p. 747, Гусев В. Е., Усенко В. А., Прядение химического штапельного волокна, М., 1964, с. 485, [Головня В. Д, Смирнов Л. С], Объемные нити, М, 1963 (ЦИНТИ легкой пром-сти, сер. 5). Усенко В. А, Журн. ВХО, **10**, № 2, 144 (1965). Усенко В. А., Лалыкина К. М, Додонкин Ю. В., Производство высокообъемных нитей и пряжи, М., 1967. *В. А. Усенко*

ВЫСОКОПОЛИМЕРЫ (high polymers, Hochpolymere, hauts polymères) — термин, используемый для того, чтобы отличить полимеры, обладающие специфическим для *высокомолекулярных соединений* комплексом свойств (высокоэластич. деформация, набухание, образование вязких р-ров при относительно малых концентрациях, ориентация с образованием анизотропных структур), от продуктов *полимеризации* и *поликонденсации*, мол. масса к-рых недостаточно велика для проявления этих свойств. Термин «В.» в отечественной литературе используется редко.

ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ, Баррус-эффект (swelling after extrusion, Spritzquellung, gonflement par extrusion) — увеличение поперечных размеров струи (экструдата) по сравнению с поперечными размерами канала, из к-рого она вытекает. В. в. наблюдается при истечении эластомеров, расплавов и р-ров полимеров, обладающих способностью к одновременному развитию обратимых и необратимых деформаций (см. *Вязкотекучее состояние*). Количественно В. в. оценивают коэффициентом высокоэластического восстановления *e* — отношением диаметра экструдата, выходящего из цилиндрич. капилляра, к диаметру капилляра. Значение *e* уменьшается с увеличением длины капилляра при неизменном расходе, асимптотически стремясь к нек-рому значению, в первом приближении определяемому максимальными напряжениями сдвига, действовавшими в капилляре. Фактич. значение *e* зависит не только от размера высокоэластич. деформации материала, но и от перестройки профиля скоростей, происходящей на выходе из капилляра, и сил поверхностного натяжения. Обычно значение *e* для расплавов полимеров не превышает 3.

В технологии переработки полимеров В. в. следует учитывать при расчете размеров профилирующего инструмента — головок экструдеров и фильер для произ-ва волокон, так как В. в. может привести не только к отклонению размеров изделия от заданных, но и к искажению экструдируемого сложного профиля из-за неравномерности В. в. отдельных его частей. Иногда

величину e используют как технологич. показатель эластичности эластомеров и термопластов.

Лит.: Мак-Келви Д. М., Переработка полимеров, пер. с англ., М., 1965, с. 104. *А. Я. Малкин.*

ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ (rubbery state, hochelastischer Zustand, état hautement élastique).

Содержание:

Введение 559
Темп-рная область высокоэластического состояния 559
Природа высокоэластичности 562
Термодинамика высокоэластичности . 562
Статистическая теория высокоэластической деформации . 564
Уравнения упругости высокоэластической деформации 565

Введение. Высокоэластическое состояние — одно из физич. состояний аморфных полимеров, при к-ром доминирующим видом деформаций являются большие упругие (высокоэластические) деформации. Наиболее отчетливо В. с. проявляется у сшитых каучуков (резин). У линейных аморфных полимеров при повышенных темп-рах или достаточно длительном времени наблюдения на высокоэластич. деформации накладываются необратимые деформации вязкого течения. Деформационные свойства кристаллич. полимеров зависят как от высокоэластич. свойств аморфных областей, так и от природы деформации кристаллич. образований.

Каучуки, резины, нек-рые каучукоподобные полимеры, а также набухшие жесткоцепные полимеры являются типичными высокоэластич. материалами в различных интервалах темп-р (от —100 до 200°С). Полимеры, находящиеся в высокоэластич. состоянии, широко используют в технике, гл. обр. в виде различных резинотехнич. изделий (уплотнителей, клапанов, амортизаторов и др.), автомобильных и авиационных шин и др. Основные технич. свойства высокоэластич. материалов — низкие модули упругости и хорошие амортизирующие способности. Требование стабильности этих свойств заставляет использовать резины в тех темп-рных областях и частотновременных режимах нагружения, в к-рых деформации относительно близки к равновесным.

Темп-рная область высокоэластического состояния. Интервал темп-р, в к-ром полимер находится в В. с., расположен между его темп-рой структурного стеклования T_c и темп-рой текучести $T_т$. При переходе полимера из *стеклообразного состояния* в высокоэластическое молекулярная подвижность становится настолько большой, что структура полимера в ближнем порядке успевает перестраиваться вслед за изменением темп-ры, как это наблюдается в жидкостях. Однако в отличие от молекул низкомолекулярных жидкостей, к-рые под действием внешних механич. сил практически не деформируются, макромолекулы могут изгибаться, что наиболее отчетливо реализуется при темп-рах выше T_c (см. *Гибкость макромолекул*). Подвижность макромолекул и связанных с ними электрич. диполей в полимерных цепях, находящихся в В. с., может, однако, не проявляться при очень высоких частотах или малых временах действия механич и электрич. внешних сил. Переходная темп-рная область, в к-рой высокоэластич. деформация не успевает полностью развиться, а механич. потери проходят через максимум (рис. 1), характеризуется т. наз. темп-рой механического стеклования $T_м$ ($T_м > T_c$). Появление дипольно-сегментальной подвижности в полимерах, связанной с гибкостью цепей, характеризуется появлением максимума потерь в главной области диэлектрич. релаксации полимера (см. *Диэлектрические свойства*).

Т. о., высокоэластич. деформация в конкретных условиях опыта практически полностью развивается не при всех темп-рах выше T_c, а лишь в области темп-р выше $T_м$. Именно при переходе через $T_м$ резко изменяется деформируемость полимера; при этом модуль упругости E сильно снижается (рис. 2).

Темп-ра механич. стеклования $T_м$ возрастает с уменьшением длительности действия силы или с увеличением частоты деформации. Полимер можно перевести из одного физич. состояния в другое (напр., из стеклообразного в высокоэластическое) и при постоянной темп-ре, если изменять частоту деформации. Поэтому темп-рные границы

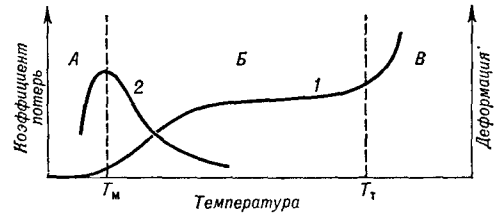


Рис. 1 Термомеханическая кривая аморфного полимера (*1*) и темп-рная зависимость механич. потерь в области механич. стеклования (*2*) *А*, *Б*, *В* — области соответственно стеклообразного, высокоэластич. и вязкотекучего состояний, $T_м$ и $T_т$ — темп-ры соответственно механич. стеклования и текучести.

проявления высокоэластич. деформации зависят от режима действия сил. В отсутствие внешних сил аморфные полимеры по многим физическим свойствам ведут себя аналогично низкомолекулярным аморфным веществам и переходят при T_c в стеклообразное состояние (см. *Аморфное состояние*, *Стеклообразное состояние*).

Практич. интерес представляет темп-рная область В. с., в к-рой реализуется высокоэластич. деформация при данных условиях эксплуатации. Одним из основных методов исследования этой области и определения ее нижней темп-рной границы $T_м$ является построение термомеханич. кривых (см. *Термомеханическое исследование*). Термомеханич. кривая (см. рис. 1) характеризует деформацию, развивающуюся при различных темп-рах за определенное время в условиях заданных статич. напряжения или амплитуды напряжения при периодич. нагружении. Если приложенное напряжение постоянно, то термомеханич. кривая наз. статической. В случае периодич. напряжения с постоянной амплитудой термомеханич. кривая наз. частотной (см. *Александрова — Лазуркина частотно-температурный метод*). Уменьшение межмолекулярного взаимодействия

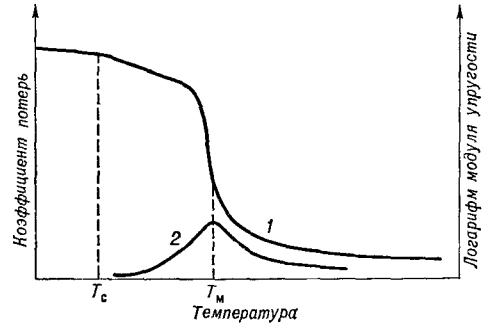


Рис 2 Темп-рная зависимость логарифма модуля упругости (*1*) и кривая механич. потерь (*2*) T_c и $T_м$ — темп-ры соответственно структурного и механич. стеклования.

при пластификации, переходе к неполярным полимерам и т. д. приводит к смещению $T_м$ в сторону низких темп-р. При введении химич. поперечных связей (напр., при вулканизации каучуков) резко повышается верхняя граница области высокой эластичности $T_т$, но практически не изменяется нижняя ее граница $T_м$. Уменьшение мол. массы линейного полимергомолога до определенного предела не влияет на $T_м$, но снижает $T_т$. При доста-

точно низкой мол. массе (несколько больше массы *сегмента макромолекулы*) высокоэластич. свойства полностью теряются, и вещество переходит при нагревании непосредственно из стеклообразного в вязкотекучее состояние.

При малых напряжениях в полимере, находящемся в стеклообразном, а также в высокоэластич. состояниях, ниже $T_м$ возникает только упругая деформация с модулем Юнга 2—6 *Гн/м*^{2} (200—600 *кгс/мм*^{2}); выше $T_м$ появляются как упругая, так и высокоэластич. составляющие деформации. При этом высокоэластич. деформация практически равна полной деформации полимера, т. к. она превышает упругую примерно в 10^3—10^4 раз. Высокоэластич. деформация характеризуется низкими значениями высокоэластич. модуля [0,1—1 *Мн/м*^{2} (1—10 *кгс/см*^{2})], выделением тепла при растяжении и поглощением его при возвращении в исходное недеформированное состояние, возрастанием высокоэластич. равновесного модуля с темп-рой (см. *Модуль*). При больших напряжениях высокоэластич. деформация развивается ниже $T_м$ и в стеклообразном состоянии (см. *Высокоэластичность вынужденная*).

В высокоэластич. состоянии выше $T_м$ время молекулярной релаксации мало по сравнению с обычными

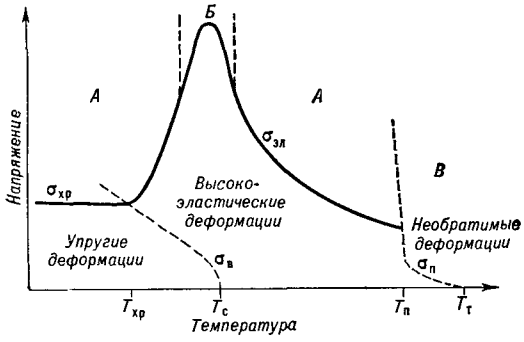


Рис 3. Схема деформационно-прочностных состояний аморфных полимеров (при растяжении) *А*, *Б*, *В* — области соответственно эксплуатации, вытяжки и переработки полимеров, $T_{хр}$, $T_с$, $T_п$ и $T_т$ — темп-ры соответственно хрупкости, структурного стеклования, пластичности и текучести, $\sigma_{хр}$ $\sigma_в$, $\sigma_{эл}$, $\sigma_п$ — пределы соответственно хрупкости, вынужденной эластичности, высокой эластичности и текучести (пластичности).

временами воздействия; поэтому высокоэластич. деформация наблюдается при любых малых и больших напряжениях. При малых деформациях (несколько %) напряжение пропорционально деформации во всей области высокоэластичности. Коэфф. пропорциональности (высокоэластич. модуль E) зависит от скорости нагружения. При больших деформациях, достигающих сотен % и сопровождающихся сильной молекулярной ориентацией, модуль зависит от размера деформации. Растяжение заканчивается разрывом, к-рый наступает при тем меньшем напряжении, чем выше темп-ра (рис. 3). При темп-ре пластичности $T_п$ и выше ее вплоть до темп-ры $T_т$ полимер при растяжении переходит через предел «пластичности». В этой области линейный полимер характеризуется диаграммой растяжения, сходной с диаграммой растяжения пластичных металлов. Ниже предела «пластичности» наблюдается гл. обр. высокоэластич. деформация, а выше его, кроме того, и необратимое течение материала. Перед разрывом происходит образование «шейки».

Среди аморфных полимеров можно выделить два крайних класса — линейные и сшитые. Различие между ними в механич. поведении в В. с. заключается прежде всего в том, что в линейных полимерах релаксация напряжения с течением времени приводит к полному исчезновению напряжения, а в сшитых — к достижению т. наз. равновесного напряжения, отличного от нуля. Ко второму классу полимеров относят технич. высокоэластичные материалы типа резин, для к-рых деформация в обычных условиях эксплуатации близка к равновесной. Для тех режимов, в к-рых основную роль играют деформации, не слишком отличающиеся от равновесной, важное значение имеет термодинамика высокоэластич. деформации. Однако для полимеров, наряду с изучением равновесной деформации, важно исследование кинетики развития деформации (см. *Релаксационные явления*). Область В. с. зависит от частоты воздействия и времени наблюдения.

Сшивание препятствует необратимым перемещениям макромолекул и вязкому течению материала в целом. Сшитые полимеры, как и упругие твердые тела, способны восстанавливать свою форму после разгрузки, но по другим свойствам (тепловое расширение, сжимаемость) они близки к низкомолекулярным жидкостям. Высокоэластич. деформация отлична по своей природе от деформации твердых (кристаллич. и стеклообразных) тел, но сходна с молекулярно-кинетич. (энтропийной) упругостью газов. Напр., равновесное напряжение в деформирован. резине, как и давление сжатого газа, при заданном объеме пропорционально абсолютной темп-ре. Сочетание в высокоэластич. материалах физич. свойств трех агрегатных состояний является уникальным.

Природа высокоэластичности. Упругая деформация твердых полимеров обусловлена изменением средних межатомных и межмолекулярных расстояний и деформацией валентных углов полимерной цепи, высокоэластическая — ориентацией и перемещением звеньев гибких цепей.

Макромолекулы могут находиться в различных конформациях. Переход от одних конформаций к другим происходит путем вращения звеньев цепи вокруг одиночных связей. В реальной молекуле вполне свободного вращения нет из-за внутри- и межмолекулярных взаимодействий (подробнее см. *Гибкость макромолекул*). Макромолекулу также можно приближенно 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 *транс*-изомерам. Первый процесс связан с изменением энтропии цепи, но не ее внутренней энергии, второй — с изменением энтропии и внутренней энергии цепи. Таким образом, природа В. с. не является чисто энтропийной: наряду с напряжением, обусловленным изменением энтропии, существует и энергетич. составляющая напряжения. При малых растяжениях, несмотря на изменение энергии, полное напряжение, действующее в цепи, достаточно точно описывается без учета этого изменения. Это связано с тем, что при растяжении макромолекулы возникает добавочная энтропийная сила, связанная с «энтропией смешения» поворотных изомеров. Увеличение числа менее устойчивых поворотных изомеров увеличивает энтропию смешения и внутреннюю энергию, а увеличение числа более устойчивых поворотных изомеров уменьшает энтропию смешения и внутреннюю энергию. Поэтому возникающая при растяжении энергетич. и добавочная энтропийная силы имеют противоположные знаки и при малых растяжениях компенсируют друг друга.

Термодинамика высокоэластичности. При равновесной высокоэластич. деформации изменяется свободная энергия W и энтропия S системы. Внутренняя энергия U изменяется очень мало, и в классич. теории высокоэластичности принято считать, что U=const. Для любого процесса справедливо первое начало термодинамики $\delta Q = dU + \delta A$ (δQ — элементарное количество теплоты, сообщенное системе; δA — элементарная термодинамич.

работа). Т. к. для равновесных процессов $\delta Q = TdS$ и при изотермич. условиях $dW = -\delta A$, то из первого и второго начал термодинамики следует, что $dW = dU - TdS$. При одноосном растяжении образца работа внешних сил равна FdL (где F — сила, L — смещение). Если при деформации образца еще изменяется и объем, то совершается работа — pdV, где V — объем полимера, p — внешнее гидростатич. давление. Следовательно, $dW = -\delta A = FdL - pdV$. Деформированное состояние при одноосном растяжении — сжатии характеризуется значениями p, T, V, а также условным напряжением f, рассчитанным на начальное поперечное сечение образца S_0, и кратностью растяжения λ. Работу внешних сил можно выразить в параметрах p, λ, к-рые, в отличие от пары параметров V и L, легко могут задаваться в эксперименте. Так как $\lambda = L/L_0(p, T)$, где $L_0(p, T)$ — длина образца в недеформированном состоянии, то $dL = L_0 d\lambda + \lambda dL_0$. Так как $F = S_0 f$ и $V_0 = S_0 L_0$, где V_0 — объем в недеформированном состоянии, то $-\delta A = dW = -pdV + V_0 f d\lambda + V_0 \lambda f \beta dT - V_0 \lambda f K dp$, где $\beta = (1/L_0)(\partial L_0/\partial T)_p$ — температурный коэфф. линейного расширения полимера; $K = -(1/L_0)(\partial L_0/\partial p)_T$ — коэфф., равный $^1/_3$ коэфф. изотермич. сжимаемости полимера.

Характеристической термодинамич. функцией, соответствующей независимым переменным λ, p, T, является функция Гиббса $\Phi = U - TS + pV$. С учетом равенства $dU = TdS - \delta A$ дифференциал функции Гиббса запишется:

$$d\Phi = V_0 f d\lambda - (S - V_0 \lambda f \beta)\, dT + (V - V_0 \lambda f K)\, dp$$

откуда получают соотношение, из к-рого м. б. найдено ур-ние состояния резины $f = f(\lambda, p, T)$:

$$f = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda}\right)_{p,\,T} = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{p,\,T} - \frac{T}{V_0}\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{p,\,T} + \frac{p}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{p,\,T}$$

Третьим членом можно пренебречь, т. к. объем полимера практически не меняется при растяжении, а гидростатич. (атмосферное) давление обычно мало. Отчасти по этой же причине можно пренебречь членом, учитывающим изменение U при растяжении в той части, в к-рой U зависит от среднего расстояния между цепями. Из сравнения с опытом (рис. 4) вытекает, что высокая эластичность каучукоподобных полимеров действительно обусловлена гл. обр. изменением энтропии при деформации.

Идеальным высокоэластич. материалом можно считать (по аналогии с идеальным газом) такой, у к-рого возникновение напряжения при изотермич. деформации обусловлено только изменением энтропии. Ур-ние состояния в этом случае примет вид $f = -(T/V_0)(\partial S/\partial \lambda)_{p,T}$. Напряжение, рассчитанное на истинное сечение образца, $\sigma = \lambda f$, поэтому $\sigma = -(\lambda T/V_0)(\partial S/\partial \lambda)_{p,T}$. Это ур-ние хорошо описывает высокоэластич. деформацию реальных сшитых полимеров в В. с.

Если высокоэластич. деформация обусловлена изменением энтропии при деформации, то напряжение при заданной кратности растяжения $\lambda = \text{const}$ должно быть прямо пропорционально абс. темп-ре, что действительно наблюдается для равновесных деформаций сшитых полимеров. Однако в деформированном состоянии до 10%-ного растяжения при постоянной длине $L > L_0$ напряжение падает, а при растяжениях выше 10% растет с повышением темп-ры. Это явление термоупругой инверсии связано с линейным тепловым расширением, к-рое приводит к увеличению начальной длины L_0 и, следовательно, к уменьшению λ при $L = \text{const}$. Поэтому с повышением темп-ры L_0 может стать равной или даже больше L; при этом напряжение растяжения переходит в напряжение сжатия. Полимер при растяжении нагревается, при сокращении — охлаждается, что связано с изменениями конформационной энтропии при деформации в В. с.

Статистическая теория высокоэластической деформации. Основная величина, характеризующая форму макромолекулы или цепи сетки,— расстояние между концами цепи h. Гибкость обусловливает способность цепной макромолекулы при тепловом движении принимать многочисленные конформации. Поэтому любые

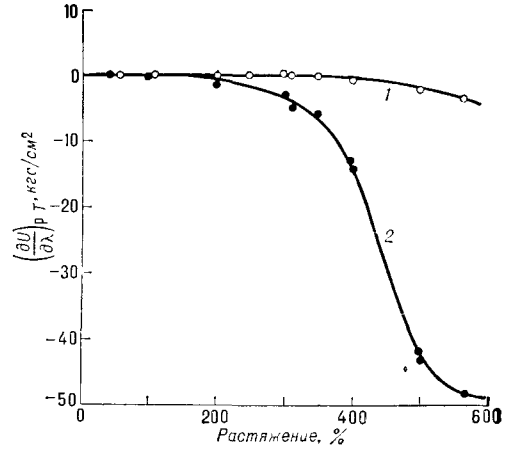


Рис 4. Кривые, поясняющие роль внутренней энергии при равновесной деформации растяжения высокоэластич. материала (резина из натурального каучука) 1 — при 80° С (кристаллизация при растяжении отсутствует), 2 — при 25° С (кристаллизация наблюдается при растяжении свыше 200%) (1 кгс/см² ≈ 0,1 Мн/м²).

физич. величины, характеризующие цепь, проявляются как средние по внутреннему вращению. При расчете таких величин необходимо учитывать различные взаимодействия — в основном взаимодействия соседних боковых групп (ближние взаимодействия), приводящие к заторможенности вращения вокруг простых связей.

Простейшая модель макромолекулы — цепь, состоящая из свободно сочлененных жестких сегментов с неограниченным свободным вращением. Расчет среднего значения квадрата расстояния для цепи со свободно сочлененными сегментами дает $\overline{h^2} = nl_c^2$, где l_c — длина сегмента, n — число сегментов в цепи.

При наличии фиксированного валентного угла при свободном вращении по конусу соседние звенья не будут независимыми. Так, для молекулы полиэтилена при свободном вращении по конусу с сохранением валентного угла $\overline{h^2} = zl^2(1+\cos\alpha)/(1-\cos\alpha)$, где z — число звеньев в цепи; l — длина звена; α — угол, дополнительный к валентному. Реальную полимерную цепь условно можно заменить моделью цепи, состоящей из сегментов длиной $l_c = \varkappa l$, вращение к-рых друг относительно друга независимо; $\varkappa$ характеризует жесткость цепи (для полиэтилена $\varkappa = 2{,}5$, для каучуков $\varkappa = 3-5$).

Заторможенность вращения звеньев цепи учитывается введением потенциальной функции $U(\varphi)$ (где φ — угол поворота). Для цепочки полиэтилена с учетом заторможенности вращения

$$\overline{h^2} = zl^2\,\frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}\,\frac{1+\overline{\cos\varphi}}{1-\overline{\cos\varphi}}$$

При свободном вращении $U(\varphi) = 0$. Поэтому

$$\overline{\cos\varphi} = \int_{-\pi}^{\pi} \cos\varphi \exp[-U(\varphi)/kT]\, d\varphi = 0$$

Функция распределения расстояний h между концами цепи, состоящей из свободно сочлененных сегментов длиной l_c, подчиняется нормальному Гауссовскому закону

$$P(x, y, z)\, dx\, dy\, dz = b^3\pi^{-3/2} \exp[-b^2(x^2+y^2+z^2)]\, dx\, dy\, dz$$

где x, y, z — проекции вектора $\vec{h}$ на координатные оси; b — параметр, квадрат к-рого равен $\frac{3}{2}(nl_c^2)^{-1}$.

Классическая статистич. теория высокоэластичности основывается на следующих допущениях: 1) деформация имеет энтропийную природу ($dW=-TdS$); 2) распределение расстояний между концами цепи в недеформированном состоянии подчиняется нормальному закону; 3) объем при деформации остается неизменным (условие несжимаемости); 4) изменение в проекциях расстояний между концами каждой деформированной цепи в среднем аффинно, т. е. происходит пропорционально макроскопич. деформациям.

Если в недеформированном состоянии расстояние между концами цепи $\vec{h}$, а проекции $\vec{h}$ на координатные оси равны соответственно x, y, z, то после деформации расстояние между концами цепи становится $\vec{h}'$ с соответствующими проекциями x', y', z', причем согласно допущению $x'=\lambda_1 x$, $y'=\lambda_2 y$, $z'=\lambda_3 z$ (λ_1, λ_2, λ_3 — кратности растяжения по трем осям координат). Число цепей в недеформированном состоянии, имеющих проекции расстояний между концами в интервале x, $x+dx$; y, $y+dy$; z, $z+dz$, равно

$$dN=N\left(\frac{b^3}{\pi^{3/2}}\right)e^{-b^2(x^2+y^2+z^2)}\,dx\,dy\,dz$$

где $b^2={}^3/_2(nl_c^2)^{-1}$; l_c — длина сегмента цепи; N — число цепей в единице объема; dN — число цепей, концы к-рых находятся в элементарном объеме $dxdydz$.

Уравнения упругости высокоэластической деформации. Энтропия отдельной цепи s и единицы объема сетки S до и после деформации (недеформированному состоянию отвечает «0» в нижнем индексе) определяется ф-лами:

$$s_0=C-kb^2(x^2+y^2+z^2),$$
$$s=C-kb^2(\lambda_1^2x^2+\lambda_2^2y^2+\lambda_3^2z^2)$$

где C — нек-рая постоянная;

$$S_0=\int s_0\,dN=N\left(C-\frac{3k}{2}\right);$$
$$S=\int s\,dN=N\left[C-\frac{k}{2}(\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2)\right]$$

Т. к. $S-S_0=\frac{Nk}{2}(\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2-3)$, изменение свободной энергии в единице объема при деформации

$$W=-T\int_{s_0}^{s}dS=\frac{1}{2}NkT(\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2-3)=$$
$$=\frac{G}{2}(\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2-3)$$

где $G=NkT$ — константа. Величину W наз. высокоэластическим потенциалом. Это ур-ние состояния идеального высокоэластич. материала рассматривается как основное соотношение, при помощи к-рого рассчитываются высокоэластич. свойства полимеров в гауссовской области (деформации не превышают $^1/_3$ от предельно возможной деформации растяжения, когда цепи сетки полностью выпрямлены). Высокоэластич. потенциал содержит только одну физич. константу — модуль сдвига G. Определяя последний экспериментально, можно рассчитать число цепей сетки в единице объема по формуле $G=NkT$. Физич. модель, приводящая к выражению для высокоэластич. потенциала, лишь приближенно отвечает действительности и не отражает деталей. Напр., переплетение линейных молекул может привести к сцеплениям, к-рые эквивалентны химич. связям (но не равноценны им) и влияют на упругость. Поэтому предлагались различные варианты обобщений теории.

В общем случае высокоэластич. потенциал является функцией трех инвариантов тензора деформации

$$W=W(I_1,\ I_2,\ I_3),$$

где
$$I_1=\frac{1}{2}(\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2-3);$$
$$I_2=\frac{1}{2}(\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2-3)-\frac{1}{4}(\lambda_1^2\lambda_2^2+\lambda_2^2\lambda_3^2+\lambda_3^2\lambda_1^2-3);$$
$$I_3=\frac{1}{8}(\lambda_1^2-1)(\lambda_2^2-1)(\lambda_3^2-1)$$

Число независимых переменных в выражении для высокоэластич. потенциала м. б. сокращено, если принять, что объем сшитого полимера при деформации не изменяется (условие несжимаемости). В этом случае инварианты тензора деформации связаны соотношением $I_1-2I_2+4I_3=0$, т. е. только два из трех инвариантов являются независимыми и выражение для высокоэластич. потенциала приобретает вид $W=W(I_1,\ I_2)$. Любой вид напряженного состояния каучукоподобного полимера при надлежащем выборе координат м. б. описан через три главные нормальные напряжения σ_1, σ_2, σ_3, соответствующие кратностям растяжения λ_1, λ_2, λ_3. В общем случае

$$\sigma_1-\sigma_3=\lambda_1\frac{\partial W}{\partial\lambda_1}-\lambda_3\frac{\partial W}{\partial\lambda_3};\quad \sigma_2-\sigma_3=\lambda_2\frac{\partial W}{\partial\lambda_2}-\lambda_3\frac{\partial W}{\partial\lambda_3}$$

Используя выражение для высокоэластич. потенциала в классич. форме, получим $\sigma_1-\sigma_3=G(\lambda_1^2-\lambda_3^2)$ и $\sigma_2-\sigma_3=G(\lambda_2^2-\lambda_3^2)$. Таким образом, для трех главных нормальных напряжений σ_1, σ_2, σ_3 имеется только два ур-ния, определяющие их разности. Это является следствием принятого допущения о несжимаемости полимеров в процессе высокоэластич. деформации, т. к. предполагалось, что наложение гидростатич. давления p не вызывает деформаций. Поэтому по величинам деформаций можно определить напряжения только с точностью до постоянного слагаемого, равного гидростатич. давлению:

$$\sigma_1=\lambda_1\frac{\partial W}{\partial\lambda_1}+p;\quad \sigma_2=\lambda_2\frac{\partial W}{\partial\lambda_2}+p;\quad \sigma_3=\lambda_3\frac{\partial W}{\partial\lambda_3}+p$$

При одноосном растяжении $\lambda_1=\lambda$, $\lambda_2=\lambda_3=\lambda^{-1/2}$, $\sigma_1=\sigma$, $\sigma_2=\sigma_3=0$. Поэтому σ и λ связаны ур-нием $\sigma=\lambda f=G(\lambda^2-\lambda^{-1})$, где σ — истинное, а f — условное напряжение растяжения. Это однопараметрич. ур-ние хорошо согласуется с экспериментом (рис. 5) до 20—30%-ного растяжения (экспериментально определяется G). Рассчитанная теоретически зависимость деформации от напряжения до 400%-ного растяжения располагается несколько выше экспериментальной кривой. При еще более высоких степенях растяжения экспериментальная и теоретич. кривые резко расходятся, что объясняется тем, что в основе классич. теории высокоэластичности лежит нормальный закон распределения по длинам цепей. Дальнейшие уточнения классич. теории привели к качественно правильному описанию эксперимента при больших деформациях. Ниже приведены ур-ния деформации резин, применяемые на практике.

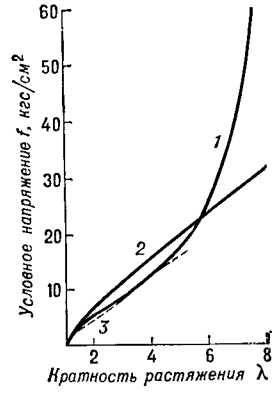


Рис. 5. Кривые растяжения 1 — экспериментальная, 2 — теоретическая по классич. теории, 3 — по ур-нию Волькенштейна, с учетом реальной структуры (1 кгс/см² ≈ 0,1 Мн/м²).

Однопараметрические уравнения (соответственно классическое, ур-ние Бартенева, ур-ние Бартенева — Хазановича):

$$\sigma = \lambda f = G(\lambda^2 - \lambda^{-1}),$$
$$\sigma = E(\lambda - 1),$$
$$\sigma = A(\lambda - \lambda^{-1/2})$$

Двухпараметрические уравнения (соответственно ур-ние Муни, ур-ние Мартина и др., ур-ние Бартенева — Хазановича, ур-ние Волькенштейна):

$$\sigma = C_1(\lambda^2 - \lambda^{-1}) + C_2(\lambda - \lambda^{-2}),$$
$$\sigma = E(1 - \lambda^{-1}) \exp[D(\lambda - \lambda^{-1})],$$
$$\sigma = A(\lambda - \lambda^{-1/2})\{1 - B(\lambda^2 - 2\lambda^{-1}) + $$
$$+ 2B(\lambda + \lambda^{-1/2})(\lambda + 2\lambda^{-1/2} - 3)\},$$
$$\sigma = C_1(\lambda^2 - \lambda^{-1}) + C_2(\lambda - \lambda^{-1/2})$$

Трехпараметрическое уравнение (ур-ние Захорского):

$$\sigma = A(\lambda^4 + \lambda - 2\lambda^{-2}) + B(\lambda^2 - \lambda^{-1}) + C(\lambda - \lambda^{-2})$$

где A, B, C, C_1, C_2 и D — эмпирич. постоянные.

В связи с тем что у аморфных полимеров обнаружены надмолекулярные структуры, предпринимались попытки учесть их влияние на деформацию каучукоподобных полимеров. Считается, что тенденция к упорядочению цепей в пачки «облегчает» растяжение полимера. Поэтому растягивающее напряжение оказывается меньше, чем это следует из классич. теории (см. предпоследнее из приведенных выше ур-ний, где первый член соответствует однопараметрич. ур-нию классич. теории, а второй — ур-нию Бартенева — Хазановича). Из рис. 5 (кривая *3*) видно, что в области средних растяжений указанное ур-ние лучше согласуется с экспериментом, чем ур-ние классич. теории.

Согласно развитой Ди Марцио количественной теории высокоэластичности, учитывающей ориентационную зависимость энтропии упаковки, в нерастянутом образце энтропия упаковки минимальна (отрицательна) и при растяжении возрастает до значения, близкого к нулю. Увеличение энтропии упаковки значительно меньше, чем уменьшение энтропии, обусловленное гибкостью цепей и учитываемое в классич. теории. Однако возрастание энтропии упаковки при деформации образца ведет к появлению добавочной силы, вследствие чего кривая зависимости напряжения от деформации должна идти ниже кривой, вычисленной по классич. теории, что согласуется с опытом. Зависимость добавочной силы от деформации качественно согласуется с экспериментально наблюдаемой. Однако поправочный член составляет всего 0,1—0,5 от наблюдаемого расхождения между классич. теорией и опытом. Большая часть отклонений объясняется неполным достижением равновесия. Таким образом, наблюдаемые на опыте отклонения от классич. теории высокоэластичности м. б. объяснены энтропийными, а не энергетич. эффектами.

Дальнейшее уточнение структуры полимеров в В. с. должно быть сделано с учетом молекулярной упорядоченности (см. *Надмолекулярные структуры*). В линейных полимерах при низких темп-рах обнаруживается молекулярная упорядоченность в виде пачек; при их разрушении и с повышением темп-ры образуются менее устойчивые надмолекулярные структуры. Последние представляют собой упорядоченные области, размеры к-рых порядка сегмента цепи. Они играют роль временных узлов пространственной сетки линейных полимеров. Сегменты, не входящие в такие элементы структуры, можно назвать свободными, т. к. их подвижность значительно больше, чем сегментов, входящих в упорядоченные области. Представления о структуре аморфных полимеров в В. с. как о «смеси» упорядоченных и неупорядоченных микрообластей объясняют многие свойства аморфных полимеров.

Т. к. упорядоченные микрообласти являются временными образованиями, к-рые с течением времени в одних местах распадаются, а в других возникают, то поведение линейных полимеров различно при коротких и длительных наблюдениях. Напр., при больших скоростях деформации в линейных полимерах обнаруживаются большие высокоэластич. силы, т. к. за короткое время микрообласти не успевают разрушаться. За время длительных наблюдений, предпринимаемых с целью изучения термодинамических (равновесных) свойств, упорядоченные микрообласти многократно распадаются и возникают. Эта картина в самом грубом приближении воспринимается как неупорядоченная структура. Поэтому структура линейных полимеров в В. с. при длительных наблюдениях воспринимается в среднем по времени как модель хаотически переплетенных цепей.

Сшитые полимеры, особенно вулканизаты каучуков (резины), имеют менее выраженную молекулярную упорядоченность, чем линейные полимеры (каучуки), т. к. образование пространственной сетки происходит при высокой темп-ре, при к-рой пачечные структуры разрушены. При понижении темп-ры химич. узлы пространственной сетки являются стерич. препятствиями для возникновения молекулярной упорядоченности. Поэтому структура у сеточных полимеров при длительных наблюдениях еще ближе к модели хаотически переплетенных цепей, чем у линейных полимеров.

Дальнейшие исследования структуры полимеров в различных физич. состояниях позволят более глубоко подойти к пониманию природы высокой эластичности.

Лит. Кобеко П. П., Аморфные вещества, М.— Л., 1952, Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М., 1967, Трелоар Л., Физика упругости каучука, пер. с англ., М., 1953, Бирштейн Т. М., Птицин О. Б., Конформации макромолекул, М., 1964, Волькенштейн М. В., Конфигурационная статистика полимерных цепей, М — Л., 1959

Г. М. Бартенев.

ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ ВЫНУЖДЕННАЯ (forced high-elasticity, leathery elasticity; zwangsläufige Hochelastizität; haute-élasticité forcée) — явление, состоящее в том, что в кристаллич. или стеклообразных полимерах при напряжениях, превышающих нек-рый предел $\sigma_в$, развивается высокоэластич. деформация. Величина $\sigma_в$ наз. пределом вынужденной эластичности; при напряжениях, меньших $\sigma_в$, твердый полимер деформируется подобно низкомолекулярному твердому телу.

Развивающиеся в стеклообразном и кристаллич. состояниях большие деформации по своей природе высокоэластические, т. к. связаны с изменением конформаций макромолекул (см. *Высокоэластическое состояние*). Для изменения конформации макромолекулы в твердом состоянии необходимо действие внешней силы. Одно тепловое движение не способно заметно изменять конформации макромолекул, фиксированных межмолекулярным взаимодействием. Поэтому уже развившаяся вынужденная высокоэластич. деформация оказывается после снятия действия внешних сил фиксированной. Характерная для В. в. механич. обратимость больших деформаций наблюдается при нагревании образца до темп-р, близких или превышающих темп-ру стеклования или плавления. В. в. наблюдается обычно в полимерах, у к-рых в твердом состоянии сохраняется рыхлость молекулярной упаковки и вследствие этого может проявляться гибкость цепных молекул или надмолекулярных образований.

На рис. 1 приведены типичные диаграммы растяжения стеклообразных и кристаллич. полимеров. На участке I образец упруго деформируется как единое целое, причем действующее в образце напряжение растет пропорционально деформации (этому участку соответствуют деформации от неск. % до неск. десятков %). В точке A, когда напряжение достигает $\sigma_в$, в наиболее

слабом месте образца образуется т. наз. «шейка», в к-рую по мере растяжения «переходит» весь образец (участок II). Точка *Б* соответствует моменту, когда «шейка» распространилась на всю рабочую часть образца и полимер вновь начинает деформироваться равномерно по всей длине, как на участке I. Однако на III участке увеличивается не только упругая, но и высокоэластич. деформация. К концу III участка развивающиеся в образце трещины приводят к его разрыву и быстрому спаду напряжения до нуля.

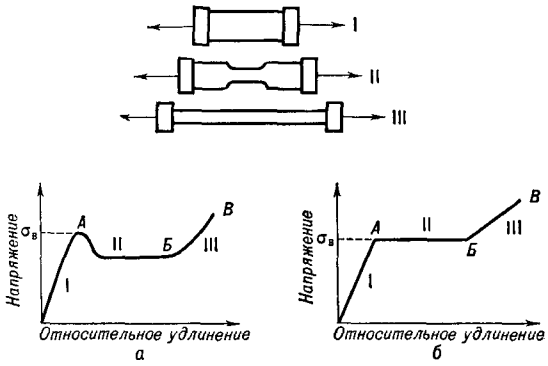


Рис 1. Типичная диаграмма растяжения полимера *а* — аморфного стеклообразного, *б* — кристаллического.

По мере понижения темп-ры $\sigma_в$ увеличивается (рис. 2). При достаточно низких темп-рах (ниже темп-ры хрупкости $T_{хр}$) $\sigma_в$ превышает хрупкую прочность полимера $\sigma_{хр}$ и последний разрушается до достижения точки *A* на диаграмме растяжения (см. рис. 1). С уменьшением мол. массы точка разрыва *B* смещается в сторону меньших деформаций, пока не достигает точки *A* (низкомолекулярные соединения не проявляют В. в. и испытывают хрупкий разрыв). Значение $\sigma_в$ увеличивается при повышении скорости деформации или уменьшении времени нагружения.

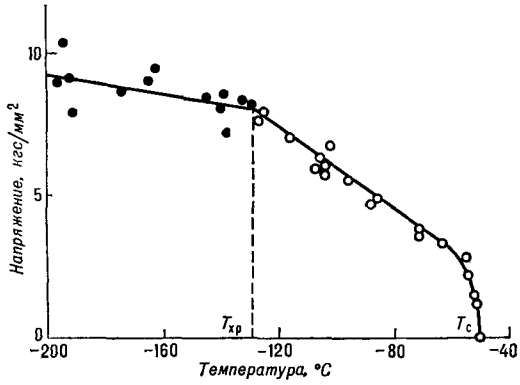


Рис. 2. Темп-рная зависимость предела вынужденной эластичности $\sigma_в$ (светлые точки) и хрупкой прочности $\sigma_{хр}$ (черные точки) бутадиен-стирольного каучука СКС-30 в стеклообразном состоянии (1 *кгс/мм²*≈10 *Мн/м²*).

В. в. аморфных полимеров объясняется релаксационной теорией. Время релаксации τ, характеризующее скорость перегруппировки элементов структуры (сегментов макромолекулы), а следовательно, и скорость высокоэластич. деформации, зависит от напряжения и абсолютной темп-ры *T*:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - a\sigma}{kT}}$$

где τ_0 — постоянная; U_0 — энергия активации, определяемая потенциальными барьерами, к-рые преодолевают элементы структуры при переходе из одного равновесного состояния в другое; *a* — постоянная, зависящая от объема кинетич. единицы — сегмента цепи; *k* — постоянная Больцмана. При низких темп-рах и напряжениях τ может стать гораздо больше времени опыта, поэтому высокоэластич. деформации кажутся «замороженными». Время релаксации τ, сравнимое с временем наблюдения (или скоростью деформации), при к-ром высокоэластич. деформация «размораживается», м. б. достигнуто повышением либо темп-ры до темп-ры стеклования T_c, либо напряжения до $\sigma_в$. Отсюда следует, что T_c и $\sigma_в$ зависят от времени наблюдения или скорости деформации. Из приведенного выше ур-ния следует также, что $\sigma_в$ лишь условная величина и высокоэластич. деформации твердого полимера могут медленно развиваться и при напряжениях меньших $\sigma_в$. Этим обусловливается явление *ползучести* твердых полимеров.

Для кристаллич. полимеров развитие вынужденной высокоэластич. деформации сопровождается структурным переходом от исходной кристаллич. фазы к ориентированной вдоль оси растяжения. Рекристаллизация часто сопровождается скачкообразным изменением длины образца и м. б. формально описана в терминах фазовых переходов 1-го рода. Однако это явление, вероятно, не является истинным фазовым переходом и правильнее его назвать структурным превращением.

У нек-рых кристаллич. полимеров при очень низких темп-рах, т. е. в условиях, когда гибкость макромолекул полностью подавлена, наблюдаются большие обратимые деформации (кристаллич. полипропилен деформируется до 140% при —196° С). Эти деформации развиваются на надмолекулярном уровне и не сопровождаются разрушением исходной кристаллич. структуры. Большие низкотемпературные деформации обратимы, причем упругое восстановление тем полнее, чем выше темп-ра. Природа этих деформаций еще не вполне ясна.

Лит Каргин В А., Слонимский Г Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд , М., 1967, Бартенев Г. М , Усп. хим., 24, в. 7, 815 (1955). Лазуркин Ю. С. [и др.], Высокомол. соед., 6, № 3, 504 (1964).

Г. М. Бартенев

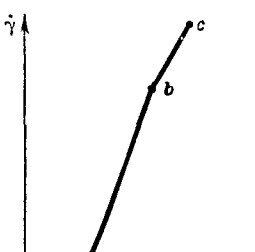
ВЯЗКОСТИ АНОМАЛИЯ, структурная вязкость, эффективная вязкость, псевдопластичность (apparent viscosity; Strukturviskosität; viscosité apparente) — явление, заключающееся в том, что коэфф. вязкости η, определяемый как отношение напряжения сдвига τ к скорости сдвига $\dot{\gamma}$, убывает по мере возрастания $\dot{\gamma}$ (в случае обычных ньютоновских жидкостей этот коэффициент остается постоянным). В. а. типична для большинства полимерных систем (расплавов, конц. р-ров и дисперсий) и представляет собой наиболее яркое проявление специфичности их механич. свойств (см. *Реология*). Очень разбавленные р-ры и низкомолекулярные полимеры могут не проявлять В. а. Так, аномалия вязкости наблюдается, если мол. масса превышает: у полиэтилена $\sim 9 \cdot 10^3$, полистирола $\sim 4 \cdot 10^4$, полиизобутилена $\sim 1{,}7 \cdot 10^4$, натурального каучука $\sim 5 \cdot 10^3$, полидиметилсилоксана $\sim 2{,}7 \cdot 10^4$, полиметилметакрилата $4 \cdot 10^5$.

В. а. развивается в тем более широком диапазоне скоростей сдвига, чем шире молекулярно-массовое распределение. Область В. а. расплавов большинства промышленных полимеров находится в интервале напряжений сдвига от $\sim 10^3$ *н/м²* ($\sim 10^4$ *дин/см²*) до $\sim 10^5$ *н/м²* ($\sim 10^6$ *дин/см²*). При больших τ развивается неустойчивое течение с изменением механизма деформирования полимеров. Для типичного расплава с вязкостью $\sim 10^5$ *н·сек/м²* ($\sim 10^6$ *пз*) В. а. наблюдается в области скоростей сдвига $> 10^{-2}$ *сек*$^{-1}$. Для практически монодисперсных полимеров переход от ньютоновского течения при низких скоростях сдвига к неустойчивому режиму течения происходит в очень узкой области

напряжений вблизи 10^5 *н/м²* (10^6 *дин/см²*), так что диапазон $\dot{\gamma}$, в к-ром наблюдается В. а., узок и завершается переходом к скольжению.

Как правило, уменьшение эффективной вязкости с возрастанием скорости сдвига происходит тем сильнее, чем выше жесткость полимерной цепи, выше молекулярная масса полимера и ниже темп-ра. Напр., В. а. расплавов полиэтилена практически не проявляется при темп-рах выше 290°С, в то время как она в сильной степени выражена для температур 140—200 °С. Поликапролактам и полиэтилентерефталат низкой мол. массы в процессах переработки ведут себя как практически ньютоновские жидкости, и с В. а. этих полимеров можно не считаться. Напротив, при течении полидисперсных каучуков и жесткоцепных полимеров типа эфиров целлюлозы В. а. проявляется во всем практически доступном наблюдению диапазоне скоростей деформации. Пластификация способствует тому, что область, в к-рой проявляется В. а., сдвигается в сторону низких напряжений и охватывает более широкий диапазон скоростей сдвига. При увеличении скорости сдвига от нуля до значений, характерных для технологич. процессов переработки полимеров (экструзии, литья под давлением, каландрования и т. п.), в типичных случаях эффективная вязкость в области В. а. снижается в 10^2—10^4 раз. Поэтому показатели вязкостных свойств полимерных систем, определенные в области низких скоростей и напряжений сдвига, часто оказываются непригодными для описания технологич. свойств этих систем.

Экспериментально В. а. обычно 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. На кривой зависимости $\tau(\dot{\gamma})$ (рисунок) выделена область *ab*, в к-рой наблюдается В. а. При очень низких (область *Oa*), а также при очень высоких напряжениях и скоростях сдвига (область *bc*) течение является ньютоновским, т. е. характеризуется постоянными значениями отношения $\tau/\dot{\gamma}$: наибольшей η_0 и наименьшей η_∞ ньютоновскими вязкостями. В области В. а. происходит уменьшение $\tau/\dot{\gamma}$ от η_0 до η_∞.



Типичная кривая течения с областью аномальной вязкости *Oa* — область ньютоновского течения, характеризуемого значением наибольшей ньютоновской вязкости η_0, *ab* — область аномалии вязкости, характеризуемая постепенным уменьшением коэфф вязкости с возрастанием скорости и напряжения сдвига, *bc* — область ньютоновского течения, характеризуемого значением наименьшей ньютоновской вязкости η_∞.

В. а. может проявляться и противоположным образом: в определенном диапазоне изменения $\dot{\gamma}$ может наблюдаться возрастание η при увеличении $\dot{\gamma}$. Этот эффект (называемый д и л а т а н с и е й) типичен для полимерных систем, содержащих большие количества твердых наполнителей. В ряде случаев возрастание вязкости при увеличении $\dot{\gamma}$ наблюдается также при течении суспензий полимеров в низкомолекулярных растворителях, особенно если полимерная цепь содержит боковые полярные группы. Повышение η по мере развития деформации наблюдается также в переходных (неустановившихся) режимах сдвигового течения и при растяжении полимерных струй. В этих случаях увеличение η обусловлено по крайней мере двумя причинами — разворачиванием макромолекулярных клубков и их деформацией, т. е. ориентационным эффектом.

Уменьшение вязкости при возрастании $\dot{\gamma}$ в общем случае связывают с углубляющимся при возрастании напряжения разрушением структуры деформируемого материала. Конкретный вид этого разрушения зависит от природы взаимодействий в системе. Нек-рые авторы считают, что возможными причинами В. а. являются: конкуренция между ориентацией и броуновским движением, упругая деформация и конформационные превращения макромолекул, абсорбция и стерич. иммобилизация растворителя или сегментов др. макромолекул. К этому следует добавить разрушение надмолекулярных структур в расплавах и р-рах полимеров механич. силами, что связано с уменьшением числа и прочности межмолекулярных контактов («зацеплений»). Для описания В. а. предложено большое число эмпирич. и теоретич. формул, из к-рых для расчетных целей наиболее широко применяют «степенной закон» или его обобщения в виде различных полиномов, а также формулу Эйринга и др. (см. *Реология*). Явление В. а. в полимерных системах связано со всем комплексом их механич. свойств, из к-рых особое значение имеют явления изменения релаксац. характеристик и развития высокоэластич. деформаций, сопровождающие уменьшение эффективной вязкости при возрастании напряжений сдвига.

Изменение структуры полимерных систем, являющееся внутренней причиной В. а. и сопутствующих эффектов, происходит во времени, вследствие чего все эти явления имеют тиксотропный характер. По мере развития деформации происходит постепенно углубляющееся разрушение исходной структуры системы; этот процесс завершается выходом на режим установившегося течения, к-рому отвечает динамич. равновесие процессов восстановления и разрушения структурных связей. Поэтому В. а., экспериментально оцененная при различных скоростях и напряжениях сдвига, характеризует конечные (предельные) степени тиксотропного разрушения структуры, реализуемые при данных механич. и темп-рных условиях деформирования. Кривая течения в области структурной вязкости описывает совокупность таких предельных состояний полимерной системы при различных напряжениях. При этом области наибольшей ньютоновской вязкости отвечает течение с условно неразрушенной структурой (точнее — структурой, изменения в к-рой не удается зафиксировать вискозиметрич. методами), а области наименьшей ньютоновской вязкости — течение системы с полностью разрушенной структурой, так что дальнейшее возрастание напряжения уже не может привести к еще более глубоким структурным превращениям.

Лит.: Р е й н е р М., Деформация и течение, пер. с англ., М., 1963, с. 248.

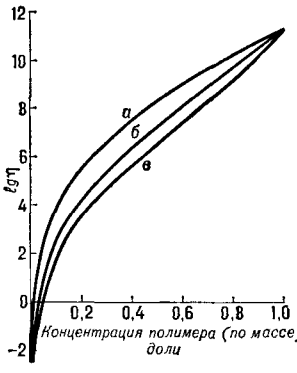
А. Я. Малкин.

ВЯЗКОСТЬ п о л и м е р о в (viscosity, Viskosität, viscosité) — свойство полимерных систем, находящихся в *вязкотекучем состоянии*, оказывать сопротивление необратимому изменению формы образца. Количественно это свойство характеризуется к о э ф ф и ц и е н т о м в я з к о с т и, обычно наз. просто в я з к о с т ь ю η. Размерность В. $[L^{-1}MT^{-1}]$; единица В. в системах СИ и МКС — ньютон-секунда на квадратный метр (*н·сек/м²*), в системе СГС — пуаз (*пз*) [1 *пз*= =0,1 *н·сек/м²*]. Обычно под В. понимают коэфф. пропорциональности между напряжением τ и скоростью деформации $\dot{\gamma}$ в режиме установившегося течения, т. е. $\eta=\tau/\dot{\gamma}$. Это определение применяют, когда: 1) η=const и не зависит от условий деформирования, т. е. от τ или $\dot{\gamma}$; 2) η зависит от $\dot{\gamma}$ (см. *Вязкости аномалия*); 3) для переходных режимов деформации, когда инерционными эффектами можно пренебречь и из полной скорости деформации вычитается скорость развития высокоэластич. деформации. Большинство экспериментальных методов измерения η сводится к независимому определению в опыте τ и $\dot{\gamma}$. Наиболее просто это осуществляется при

течениях через капилляр или в ротационных приборах (см. *Вискозиметрия*). Работа сил вязкого сопротивления при течении полимерных систем приводит к рассеянию энергии, к-рая переходит в тепло. Поэтому за меру В. можно принимать интенсивность этого процесса при сопоставимых условиях деформации.

Для полимеров особенно необходимо строгое разделение в эксперименте полной деформации на необратимую деформацию течения и обратимую (высокоэластическую) деформацию, определяющую упругие свойства текучего полимера. Значение η определяется скоростью только необратимой деформации. Большинство работ по измерению η полимерных систем выполнено в условиях сдвиговой деформации. Однако для полимеров важное значение имеет также метод измерения В. при растяжении η_p. Этот метод моделирует условия переработки полимеров в волокна и пленки и в нек-рых случаях (особенно при очень высоких значениях В. вблизи темп-ры стеклования) измерение с его помощью выполняется проще, чем при сдвиговых деформациях. В простейшем случае — в области, где механич. свойства несжимаемой жидкости описываются линейными ф-циями, $\eta_p=3\eta$ (закон Трутона), но при повышенных скоростях деформации наблюдаются отклонения от этого простейшего соотношения, связанные с возрастанием η_p и убыванием η при высоких напряжениях.

Для полимерных систем типичны значения η от десятых долей *н·сек/м²* (долей *пз*) для очень разб. р-ров полимеров в низкомолекулярных жидкостях до 1 *Тн·сек/м²* (10^{13} *пз*) для полимеров, переходящих в стеклообразное состояние. Вязкость р-ра полимера зависит не только от его концентрации, но и при прочих равных условиях от природы растворителя (рис.).



Зависимость вязкости р-ров полиизобутилена с мол. массой 1,2 10^6 от концентрации в различных растворителях (по А. А Тагер с соавт.): *а* — четыреххлористый углерод; *б* — циклогексан, *в* — изооктан.

В. типичных расплавов полимеров, встречающаяся в практике их переработки в изделия, лежит в диапазоне от десятков *н·сек/м²* (сотен *пз*) для полиамидов, полиэтилентерефталата и др. до 1—100 *кн·сек/м²* (10^4—10^6 *пз*) для полиэтилена, полипропилена, полистирола и даже до 100 *Мн·сек/м²* (10^9 *пз*) для несшитых каучуков. В полимергомологич. ряду В. может изменяться в очень широких пределах. Так, в промышленных масштабах выпускаются полиэтилены, В. к-рых различается более чем в 200 раз. В аналогичных пределах изменяется В. расплавов промышленных марок полипропилена. При возрастании В., происходящем прежде всего вследствие увеличения мол. массы полимера, меняются рекомендуемый способ и режим переработки в области промышленного применения. В. на практике легко регулируется изменением темп-ры. Так, В. расплава полиэтилена снижается почти в 10 раз при повышении темп-ры на 60—80 °С.

В современной технологич. практике для оценки вязкостных свойств полимерных композиций применяют различные условные показатели, отвечающие измерению вязкости в определенных, строго регламентированных условиях (темп-ра и режим деформации), позволяющих наиболее легко производить оценку текучести и моделирующих реальный процесс переработки полимера. Для термопластов наиболее широко принято измерение *индекса расплава*, к-рый представляет характеристику текучести, измеренную методом капиллярной вискозиметрии при строго определенных темп-ре (различной для разных полимеров) и напряжении сдвига. Кроме того, для оценки вязкостных свойств термопластов, перерабатываемых методом литья под давлением, измеряют, на какую глубину затекает расплавленный полимер в спиральный канал стандартной формы. Этот показатель, измеряемый при различных давлениях и темп-рах литьевого цилиндра, служит для характеристики технологич. свойств материала. Для невулканизованных каучуков и резиновых смесей широко распространен метод оценки их вязкостных свойств путем измерения вязкости по Муни (см. *Пласто-эластические свойства*). С помощью всех этих и др. промышленно-технологич. методов оценки вязкостных свойств полимерных композиций измеряется одно произвольно выбранное значение эффективной вязкости при нек-рых скорости и напряжении сдвига. Однако полная характеристика вязкостных свойств полимерных систем м. б. получена только при измерении зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига в очень широком диапазоне изменения этих параметров (см. *Вискозиметрия*).

В. полимеров, как и любых других жидкостей, определяется их молекулярной структурой. Количественно это выражается зависимостью η от относительного свободного объема $V_{св}$. Эта концепция основана на предположении, что текучесть (величина, обратная В.) прямо пропорциональна $V_{св}$. Более точное соответствие с экспериментом достигается, если предположить, что с ростом $V_{св}$ текучесть возрастает экспоненциально. Независимое экспериментальное определение свободного объема, оправдывающее целесообразность использования этого понятия для вычисления η, связано с предположением о том, что $V_{св}$ при нек-рой темп-ре T представляет собой разность между истинным объемом тела и тем гипотетич. объемом, к-рый бы занимало вещество, температурный коэфф. объемного расширения к-рого равен температурному коэфф. объемного расширения полимера в стеклообразном состоянии. Тогда, если при темп-ре стеклования T_c относительный свободный объем полимера равен V_c (как правило, V_c близок к 0,025), то при нек-рой темп-ре T выполняется соотношение $V_{св}=V_c+\Delta\alpha(T-T_c)$, где $\Delta\alpha$ — разность температурных коэфф. объемного расширения выше и ниже T_c. Для очень многих полимерных систем справедливо усредненное («универсальное») значение $\Delta\alpha\cong4{,}8\times10^{-4}$°С$^{-1}$. С помощью концепции свободного объема устанавливают количественную связь между В., с одной стороны, и темп-рой, давлением и содержанием полимера в системе — с другой.

Однако с физич. точки зрения в понятии свободного объема содержится неопределенность, связанная с невозможностью его вычисления для любых систем (кроме сжиженных газов), исходя из данных по межмолекулярным взаимодействиям. В случае полимерных систем положение осложняется анизотропией взаимодействий в системе, а также тем фактом, что в р-рах и расплавах существуют более или менее упорядоченные ассоциаты и элементарные акты течения осуществляются не только на молекулярном, но и на надмолекулярном уровне Поэтому молекулярная теория пока не может предложить подходящую потенциальную функцию взаимодействия, необходимую для количественного описания молекулярно-кинетич. процессов, происходящих при течении полимерных систем. Следовательно, несмотря на практич ценность, понятие о свободном объеме как факторе, определяющем В. полимеров, носит качественный характер.

Другой подход к физич. трактовке В. полимеров, заложенный в работах Я. И. Френкеля и Г. Эйринга, рассматривает течение как кинетич. процесс, происходящий при данных условиях с определенной скоростью. Отсюда следует возможность применения понятий теории абсолютных скоростей реакций к описанию вязкости и ее зависимости от основных параметров процесса. При этом элементарный акт течения рассматривается как переход молекулярно-кинетич. единицы, совершающей этот акт, из одного равновесного положения в другое, отделенное от первого потенциальным барьером. При

приложении внешней силы (напряжения) высота потенциального барьера для движения в направлении действия силы уменьшается, а для движения в противоположном направлении — возрастает. Это предопределяет изменение частоты переходов в противоположных направлениях и, следовательно, приводит к появлению возможности преимущественно направленного перемещения молекулярно-кинетич. единиц, т. е. течения.

Теория в простейшем варианте достаточно хорошо оправдывается для низкомолекулярных жидкостей. Но молекулы по мере увеличения мол. массы начинают двигаться не как единое целое, а сегментами, т. е. в элементарном акте течения участвует не вся молекула, а лишь часть ее цепи (см. *Сегмент макромолекулы*). При этом размер сегментов не зависит от мол. массы цепи в целом. Однако доля завершенных переходов, к-рая и определяет действительную текучесть полимера, зависит от степени связанности сегментов друг с другом, т. е. от вероятности согласованного движения всех сегментов, составляющих цепь. Их число определяется мол. массой полимера и жесткостью его цепи. Таким образом, В. характеризуется двумя факторами: 1) частотой переходов сегментов I, к-рая зависит от темп-ры, давления и содержания полимера в системе, т. е. в конечном счете — от свободного объема, и 2) степенью связности сегментов, к-рая определяется мол. массой. Поэтому в общем случае справедливо соотношение $\eta = F/I$, где фактор F одинаков для различных полимеров и зависит только от длины цепи Z.

Большое число работ посвящено попыткам теоретич. и экспериментального определения функций $F(Z)$ и I. Обычно при теоретич. расчетах принимается существенно упрощенная модель полимерной системы как непрерывной сетки со случайно расположенными нестационарными узлами. Распад и восстановление этих узлов определяют вязкостные свойства системы. Согласно этой модели, наз. моделью «зацеплений», сопротивление деформированию связано с трением в узлах, возникающим при проскальзывании цепей друг относительно друга. Поэтому функция $F(Z)$ одинакова для различных полимеров, но ее вид резко изменяется при нек-рой критич. длине цепи $Z_{кр}$, минимально достаточной для того, чтобы цепи могли образовывать «зацепления». Значение $Z_{кр}$ зависит от природы полимера, в частности от гибкости макромолекул. Расчет функции I основан на представлениях теории свободного объема.

Основной недостаток существующих теоретич. представлений связан с моделированием полимера в виде беспорядочной сетки, что не учитывает существования и влияния на свойства системы устойчивых *надмолекулярных структур*, к-рые под действием внешних напряжений могут до нек-рой степени разрушаться, а при «отдыхе» системы восстанавливаться. Это приводит, в частности, к изменению внутренней структуры системы при переходе от состояния покоя к установившемуся течению и существенно усложняет простейшую картину течения. При этом структура системы зависит от скорости деформации, длительности деформирования и всей предыстории образца. С внешней, макроскопической стороны это выражается в развитии неньютоновского течения (см. *Вязкости аномалия*), тиксотропных явлениях и зависимости релаксационных свойств системы от скорости и длительности деформации (см. *Реология*). Поэтому существование аномалии В., т. е. зависимости эффективной В. от режима деформирования, является важнейшим характерным свойством полимерной системы, определяемым соотношением вязкостных свойств полимера и его строения. При этом также следует учитывать, что В. полимеров и ее изменение при деформировании тесно связаны со всем комплексом механич. свойств и особенностями строения системы. Поэтому при теоретич. и экспериментальном рассмотрении вязкостных свойств текучих полимерных систем всегда необходимо сопоставлять эти свойства с остальными параметрами системы.

Лит. Виноградов Г. В., в кн.: Тагер А. А., Физико-химия полимеров, М., 1968, Фокс Т., Гратч С., Лошек С., в кн.: Реология, под ред. Ф. Эйриха, пер. с англ., М., 1962, Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд. Химия, М., 1967, гл. 6, Berry G. C., Fox T. G., Fortschritte der hochpolymeren Forschung, 5, H. 3, 261 (1968). *А. Я. Малкин.*

ВЯЗКОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ, предельное число вязкости (intrinsic viscosity, Grenzviskosität, viscosité intrinsèque) — условный показатель, определяющий относительный прирост вязкости низкомолекулярного растворителя при введении в него полимера. Эта величина относится к случаю предельно разб. р-ра, в к-ром предполагается полное отсутствие взаимодействия макромолекул друг с другом. В. х. по своему физич. смыслу является мерой дополнительных потерь энергии при течении р-ра, связанных с вращением и упруговязкими деформациями макромолекул в потоке.

Если η и η_0 — вязкости соответственно р-ра концентрацией c и чистого растворителя, то величину η/η_0 наз. относительной вязкостью, величину $\eta_{уд} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ — удельной вязкостью и величину $\eta_{уд}/c$ — приведенной вязкостью. Тогда под В. х. понимают $[\eta] = \lim\limits_{c \to 0} (\eta_{уд}/c)$. Относительная и уд. вязкости — безразмерные величины. Если концентрация р-ра выражена в *г/дл*, то единица В. х. — *дл/г*, если в *г/л* — *л/г*, или *м*^{3}*/кг*.

Экспериментальные методы определения $[\eta]$ сводятся к измерению η_0 и ряда значений η. После этого проводят графич. экстраполяцию полученных данных к $c=0$. На практике для этих измерений обычно используют вискозиметры Оствальда или Уббелоде (см. *Вискозиметрия*), а значение η/η_0 определяют как отношение продолжительностей истечения одинаковых объемов р-ра и чистого растворителя через один и тот же калиброванный капилляр. Часто предлагают заменять операцию экстраполяции экспериментальных данных вычислением В. х. по различного вида аналитич. зависимостям $[\eta]$ от $\eta_{уд}$, позволяющим найти $[\eta]$ по данным ограниченного числа измерений (в простейшем случае по одному значению относительной вязкости). Наибольшее распространение из таких зависимостей получила формула Хаггинса

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c + \ldots$$

в к-рой сохраняется только линейный по концентрации член. Величина k' (константа Хаггинса) характеризует взаимодействие полимера с растворителем и для данной системы постоянна. Значение k' тем больше, чем ниже «качество» растворителя, поскольку с ухудшением качества растворителя возрастает число случайных контактов макромолекул. Величина k' практически не зависит от мол. массы и возрастает от 0,2—0,3 для хороших растворителей до приблизительно 0,5 для θ-растворителя, в к-ром химич. потенциал взаимодействия полимер — растворитель обращается в нуль, т. е. взаимодействие между макромолекулами становится эквивалентным взаимодействию полимера с низкомолекулярным растворителем. Ф-ла Хаггинса удобна для линейной экстраполяции приведенной вязкости к бесконечному разбавлению.

Другое известное ур-ние, предложенное для вычисления $[\eta]$ по относительной вязкости, имеет вид

$$\frac{\ln(\eta/\eta_0)}{c} = [\eta] - k''[\eta]^2 c$$

Между постоянными k' и k'' выполняется приближенное соотношение $k' + k'' = 0{,}5$. Известны и другие аналитич. выражения.

Значение $[\eta]$ обычно определяют при таких скоростях сдвига, когда вязкость р-ра не зависит от скорости истечения. Однако в случае высокомолекулярных

образцов [η] может зависеть от скорости сдвига; тогда полученные значения [η] необходимо экстраполировать к «нулевой» скорости сдвига.

Измерения [η] обычно используют для определения мол. масс M полимеров, т. к. [η] и M связаны формулой Марка — Куна — Хувинка (часто ее называют формулой Марка — Хувинка): $[\eta]=KM^{\alpha}$, где K и α — эмпирич. постоянные, определяемые независимой калибровкой для каждой пары полимер — растворитель. Значения α лежат между 0,5 и 1,0, возрастая при переходе от термодинамически «плохого» к «хорошему» растворителю. Существующие молекулярные модели и теории связывают значения констант K и α с формой макромолекул в р-ре. Известны соотношения между [η] и среднеквадратичным расстоянием между концами гибкой макромолекулы $\langle \bar{h}^2\rangle^{1/2}$.

Для р-ров в θ-растворителе $[\eta]=\Phi_0\langle \bar{h}^2\rangle^{3/2}/M$, где Φ_0 — универсальная постоянная (коэффициент Флори), равная $2{,}84\cdot10^{21}$. Множитель 10^{21} соответствует выражению В. х. в *дл/г*; часто используют значение Φ_0 с множителем 10^{23}, что отвечает выражению В. х. в *см³/г*.

Для полидисперсных полимеров по формуле Марка—Куна — Хувинка определяют т. наз. средневязкостную мол. массу, близкую к среднемассовой. Определение В. х. является наиболее часто используемым экспериментальным приемом измерения мол. масс тех полимеров, для к-рых известны константы K и α. При этом для сравнительных испытаний часто ограничиваются измерением приведенной вязкости при какой-либо одной концентрации. Измерение В. х. для р-ров полимеров в различных растворителях позволяет судить о *гибкости макромолекул* и степени их взаимодействия с низкомолекулярными растворителями.

Произведение В. х. на концентрацию является безразмерным критерием, по к-рому можно условно судить, является ли данный р-р «разбавленным» ($[\eta]c<1$) или «концентрированным» ($[\eta]c>1$).

Лит.: Методы исследования полимеров, под ред П Аллена, М., 1961, с 226, Рафиков С Р, Павлова С. А., Твердохлебова И И, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, М, 1963, гл 9, Цветков В Н, Эскин В Е., Френкель С. Я, Структура макромолекул в растворах, М., 1964, с 93.

А. Я. Малкин.

ВЯЗКОТЕКУЧЕЕ СОСТОЯНИЕ полимеров (viscous-flow state, zähflüssiger Zustand, état viscofluide).

Содержание.

Введение 577
Структурные исследования текучих полимерных систем 578
Механические свойства текучих полимерных систем 579
Вязкостные свойства текучих полимерных систем . . . 580
Кривые течения и аномалия вязкости . . 580
Температурная зависимость вязкости 582
Зависимость вязкости от молекулярной массы 584
Высокоэластичность и тиксотропия текучих полимерных систем . 585
Вязкотекучее состояние и переработка полимеров 587

Введение

Вязкотекучее состояние — одно из основных физич. состояний аморфных полимеров, при к-ром воздействие на полимерное тело механич. сил приводит к развитию в основном необратимых деформаций. Последние могут проявляться уже при темп-рах, незначительно превышающих темп-ру стеклования T_c, однако основную роль в этом случае играют высокоэластич. деформации. Т. о., граница между высокоэластич. и вязкотекучим состояниями условна и зависит от выбранного метода характеристики свойств материала. Оценка перехода в В. с. связана с масштабом времени измерений, к-рый должен превышать характерное время релаксации системы. Иногда область В. с. аморфных полимеров условно определяют как такую, в к-рой релаксационный модуль, измеренный через 10 *сек* после задания деформации, имеет значения меньшие $10^{4,5}$ *н/м²* ($10^{5,5}$ *дин/см²*). Согласно такому определению, переход полимера в В. с. происходит при темп-ре, близкой к темп-ре текучести, к-рую находят с помощью термомеханич. метода в соответствующих условиях нагружения (см. *Термомеханическое исследование*, *Текучести температура*).

Кристаллизующиеся полимеры переходят в В. с. выше их темп-ры плавления, хотя в нек-рых случаях пластические (необратимые) деформации и др. механич. свойства, характерные для В. с., в кристаллич. полимерах могут проявляться и ниже темп-ры плавления кристаллов (но выше T_c).

К параметрам, определяющим область существования В. с. полимеров, относятся не только темп-ра и продолжительность воздействия (длительность испытания), но и гидростатич. давление. В зависимости от давления изменяется темп-ра плавления кристаллизующихся и темп-ра стеклования аморфных полимеров. При изменении темп-ры наблюдается резкое изменение

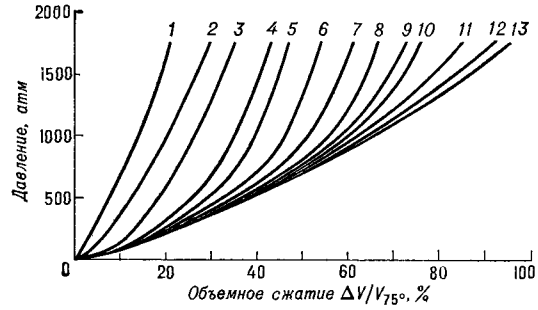


Рис. 1 Объемное сжатие атактич полистирола при различных темп-рах (вблизи и выше темп-ры стеклования) (по Дж. Максвеллу) *1*—82°С, *2*—93° С, *3*—99° С, *4*—104 ° С, *5*—110° С, *6*—116° С, *7*— 121° С, *8*—127 °С, *9*—132 °С, *10*—138 °С, *11*—143 °С, *12*—149 °С, *13*—160 °С

объемной сжимаемости (рис. 1). Высокие значения модуля объемного сжатия, характерные для стеклообразного состояния, сохраняются до тем более высоких темп-р, чем выше гидростатич. давление. В области В. с. для полимеров характерны относительно низкие значения модуля объемного сжатия. Аналогичным образом влияет давление и на темп-ру плавления кристаллич. полимеров. При переходе через темп-ру плавления сжимаемость кристаллизующихся полимеров резко изменяется. Влияние давления на свойства полимеров в области перехода из твердого состояния в вязкотекучее носит релаксационный характер, т. е. связано с длительностью воздействия давления. От этого, в частности, зависит изменение плотности полимера при приложении или снятии давления. Влияние давления на свойства полимера связано с тем, что оно, как и темп-ра, изменяет свободный объем полимерной системы, а следовательно, и все релаксационные характеристики материала.

Структурные исследования текучих полимерных систем

В отличие от низкомолекулярных жидкостей, к-рые обладают только ближним порядком (весьма важное исключение — хорошо известный случай жидких кристаллов), в полимерах даже в В. с. сохраняются в той или иной степени достаточно большие упорядоченные элементы структуры, существование к-рых обусловлено очень большой вязкостью системы и, как следствие, длительными временами перестройки флуктуационных образований (см. также *Аморфное состояние*). Прямым доказательством сохранения надмолекулярного порядка в расплавах являются результаты электронографич. исследований полиэтилена и др. полимеров выше их темп-ры плавления. Плавление, т. е. переход кристал-

лич. полимера в В. с., происходит в широком темп-рном диапазоне и складывается из различных стадий. Этот процесс начинается ниже равновесной темп-ры плавления, что выражается в постепенном уменьшении степени кристалличности при нагревании, и завершается при темп-рах, лежащих намного выше равновесной темп-ры плавления, т. е. процесс плавления полимеров всегда «размыт» по темп-рной шкале. Это связано как с термодинамическими, так и с чисто кинетич. причинами. При киносъемке образцов кристаллич. полимеров в поляризованном свете отчетливо видна многостадийность процесса плавления.

Начальная стадия плавления характеризуется исчезновением кристаллографич. решетки при полном сохранении структурных элементов надмолекулярного порядка. При дальнейшем повышении темп-ры наблюдается прогрессирующее уменьшение *двойного лучепреломления* до его полного исчезновения при сохранении внешних форм структурных элементов. Далее оптич. гетерогенность полимера исчезает, но и на этой стадии в расплаве еще сохраняются остатки структур, играющие при повторной кристаллизации роль гетерогенных зародышей, т. е. обеспечивающие структурную «память» расплава. Существование таких «гетерогенных» остатков структуры в расплаве весьма специфично для полимеров и во многом определяет свойства как расплава, так и полимера после кристаллизации. Структурная «память» полимера сохраняется до темп-р, более чем на 100°С превышающих темп-ру плавления, что доказывает устойчивость в расплаве структурных образований. С технологич. точки зрения регулирование надмолекулярной структуры возможно только тогда, когда в процессе термич. обработки полностью разрушены остатки надмолекулярных структур, к-рые способствуют восстановлению структуры материала, существовавшей до его плавления.

О ступенчатом характере плавления полимеров и сохранении в В. с. упорядоченных образований свидетельствуют также результаты кинетич. исследований. Кинетич. закономерности кристаллизации полимеров из расплавов и растворов весьма чувствительны к термич. предыстории расплава. Так, при значительном превышении темп-ры плавления полимеров индукционный период при кристаллизации из р-ра резко увеличивается. При повторении циклов кристаллизация — плавление весьма существенно изменяется скорость кристаллизации, причем направление этого изменения зависит от природы системы и условий процесса. Напр., при кристаллизации полипропилена из его р-ра в декалине скорость кристаллизации после последовательных переплавок возрастала, а при кристаллизации полипропиленоксида из расплава скорость кристаллизации уменьшалась, причем влияние темп-ры оказывалось нелинейным.

Сложный характер влияния темп-ры на кинетич. закономерности кристаллизации полимеров приводит к представлению о том, что выше темп-ры плавления (или стеклования) в пределах В. с. происходит переход от состояния, в к-ром сохраняется определенная степень упорядоченности, к неупорядоченному состоянию, типичному для низкомолекулярных жидкостей. Такой высокотемп-рный переход в ряде случаев обнаруживается и с помощью динамич. методов по максимуму механич. потерь.

Механические свойства текучих полимерных систем

Наиболее важные особенности В. с. по сравнению с другими физич. состояниями полимеров связаны с особенностями их реологич. свойств, к-рые проявляются в данном полимергомологич. ряду лишь при достижении нек-рой критич. мол. массы $M_{кр}$ (для полистирола ~40 000, полиизобутилена ~17 000, полидиметилсилоксана ~27 000, линейного полиэтилена ~9000). Достижение критич. мол. массы связывают с образованием структурной «сетки» с временными узлами. Фактически это означает образование молекул такой длины, что становится возможным упорядочение элементов структуры. С достижением критич. мол. массы связаны такие эффекты, как резкое изменение характера зависимости вязкости от мол. массы (для полимеров с мол. массой ниже критической вязкость относительно слабо зависит от мол. массы, а выше критической — очень резко), появление возможности аномально вязкого течения (см. *Вязкости аномалия*), образование плато высокоэластичности (т. е. разделение темп-р текучести $T_т$ и стеклования $T_с$) на темп-рной зависимости модуля или на термомеханич. кривой и т. д. Все перечисленные эффекты могут проявляться не только при повышении мол. массы, но и при достижении определенной (критической) концентрации полимера в р-ре.

Протяженность плато высокоэластичности определяется тем, насколько мол. масса данного полимера M превосходит нек-рое критич. значение $M_{кр}$. Между $M/M_{кр}$ и $T_т - T_с$ существует зависимость

$$\lg (M/M_{кр}) = \frac{B(T_т - T_с)}{C + T_т - T_с} \quad (1)$$

где B и C — константы. Эта ф-ла позволяет находить значение $M_{кр}$ по разности $T_т - T_с$, измеренной для полимера с известной мол. массой, или определять мол. массу полимера по разности $T_т - T_с$ и известному значению критич. мол. массы соответствующего полимергомологич. ряда.

Вязкостные свойства текучих полимерных систем. Как уже отмечалось, течение полимеров, находящихся в В. с., всегда сопровождается их обратимыми (высокоэластическими) и необратимыми деформациями, из к-рых только последние связаны с вязкостными свойствами системы. Однако из-за замедленности релаксационных процессов в полимерах разделение полной деформации на необратимую и обратимую составляющие в ряде случаев представляет чрезвычайно сложную экспериментальную задачу. Наиболее просто эта задача решается для сдвиговых деформаций, поскольку в этом случае обычно удается осуществлять достаточно большие полные деформации, в к-рых 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 высокоэластич. деформации.

Другой важный метод разделения полной деформации на обратимую и необратимую — наблюдение за изменением деформации после прекращения действия внешней силы. Прекращение упругого восстановления указывает на завершение релаксационных процессов, и оставшаяся деформация соответствует необратимой составляющей. Однако из-за замедленности упругого восстановления целесообразно контролировать завершенность этого процесса, искусственно увеличивая скорость релаксации. Последнее достигается нагреванием образца или его набуханием в низкомолекулярном растворителе. Критерий завершенности упругого восстановления — идентичность структуры материала в исходном и деформированном состоянии.

Кривые течения и аномалия вязкости. Вязкость полимеров в В. с. зависит от мол. массы и темп-ры, а для данного образца — от режима деформирования (скорости деформации и напряжения), влияние к-рого определяется характером напряженного состояния, а для случая сдвиговых деформаций — видом зависимости напряжений сдвига τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Для описания вязкостных свойств часто пользуются

также отношением напряжения к скорости сдвига $\eta=\tau/\dot{\gamma}$, наз. эффективной вязкостью. Графич. представление зависимости τ от $\dot{\gamma}$ (обычно в координатах $\lg\tau$ — $\lg\dot{\gamma}$) наз. кривой течения. Приведенные на рис. 2 кривые течения показывают, что при повышении скорости сдвига эффективная вязкость снижается. Это явление, наз. аномалией вязкости, очень типично для полимеров, находящихся в В. с. Важнейшая характеристика вязкостных свойств полимерной системы — начальная (наибольшая) ньютоновская вязкость η_0, к-рая определяется как $\lim\eta$ при $\tau\to 0$.

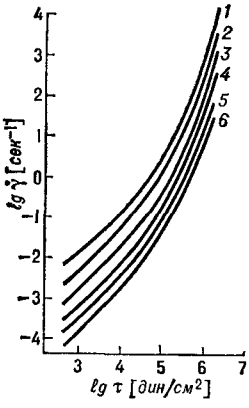


Рис 2. Кривые течения расплава полипропилена при различных температурах (по Г. В Виноградову с соавторами) 1—290 °С, 2—270 °С, 3—250 °С, 4—230° С, 5—210 °С, 6—190 °С.

Зависимости η/η_0 от $\dot{\gamma}\eta_0$ [т. е. зависимости $\eta(\dot{\gamma})$, «нормированные» по значению начальной ньютоновской вязкости] различных линейных полимеров, находящихся в В. с. и характеризующихся статистич. или близким к нему молекулярно-массовым распределением, близки между собой (рис. 3). Для полимеров, находящихся в В. с., эффективная вязкость может снижаться до $\sim 10^4$ раз в реально используемом в лабораторной и технологич. практике диапазоне скоростей сдвига.

Явление аномалии вязкости полимерных систем связано с комплексом структурных изменений, происходящих при деформировании. К числу таких изменений относятся: 1) более или менее глубокое механич.

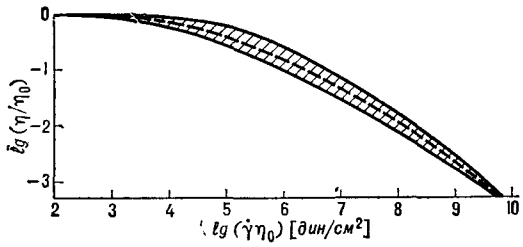


Рис. 3. Область, в к-рой располагаются зависимости η/η_0 от $\dot{\gamma}\eta_0$ для расплавов полимеров (пунктиром показана универсальная — усредненная — температурно-инвариантная характеристика вязкости).

разрушение структурной пространственной сетки и 2) ориентация и деформация макромолекул и их ассоциатов, приводящая к появлению анизотропии механич. свойств расплава.

Скорость деформирования, помимо эффективной вязкости, влияет также на весь комплекс вязкоупругих свойств системы, т. к. она определяет внешний масштаб времени, соотношение к-рого с внутренним масштабом времени (т. е. временами релаксации) характеризует физич. состояние материала.

При очень высоких скоростях деформации может происходить переход текущего полимера в высокоэластич. состояние или его кристаллизация. Это обусловлено тем, что в процессе течения с высоким градиентом скорости происходит распрямление макромолекул, приводящее к повышению их эффективной жесткости и упорядочению строения системы вследствие ориентации.

Вязкое течение полимеров происходит не только при сдвиге, но и при др. видах деформации, из к-рых наибольший интерес представляет растяжение. Вязкость простых низкомолекулярных жидкостей при растяжении (продольная вязкость) в 3 раза выше вязкости при сдвиге. В случае полимеров это соотношение выполняется только при очень малых скоростях деформации. По мере увеличения последней продольная вязкость полимеров, а следовательно, и сопротивление деформированию возрастает. Сопротивление деформированию обусловленное распрямлением цепных макромолекул в ходе растяжения, при заданной постоянной скорости деформации растет до нек-рого предела, соответствующего установлению стационарных распределений конформаций макромолекул.

Темп-рная зависимость вязкости. Вязкость полимеров сильно зависит от темп-ры. Сложилось два подхода к рассмотрению темп-рной зависимости вязкости: один связан с теорией абсолютных скоростей реакций, другой — с теорией свободного объема. Эти подходы не исключают друг друга, а рассматривают различные молекулярно-кинетич. явления, происходящие при течении. Для того чтобы совершился элементарный акт перехода из одного равновесного положения в другое, необходима одновременная реализация двух событий — накопление энергии, достаточной для преодоления потенциального барьера, разделяющего равновесные положения, и существование вблизи «старого» положения равновесия «дырки», в к-рую может перейти молекулярно-кинетич. единица. В активационной теории основное внимание уделяется расчету вероятности первого события, в теории свободного объема — второго. В зависимости от удаленности от T_c лимитирующее значение имеет вероятность того или иного события. Согласно теории свободного объема, зависимость вязкости от темп-ры выражается формулой Вильямса — Лэндела — Ферри, справедливой при $T_c > T > (T_c+120)$:

$$\lg\frac{\eta(T)}{\eta(T_c)} = -\frac{(1/2{,}3\, f_c)(T-T_c)}{(f_c/\Delta\alpha)+(T-T_c)} \qquad (2)$$

где $\eta(T_c)$ — вязкость при $T=T_c$, к-рую можно принять равной 1 *Тн·сек/м²* (10^{13} *пз*); f_c — значение относительного свободного объема при $T=T_c$; $\Delta\alpha$ — разность между температурным коэфф. расширения жидкости (при $T>T_c$) и стекла (при $T<T_c$). Для очень многих полимеров справедливы универсальные значения этих констант: $f_c=0{,}025$; $\Delta\alpha=4{,}8\cdot10^{-4}$ °С$^{-1}$. Ф-ла (2) хорошо оправдывается для самых различных систем, особенно если допустить возможность нек-рых отклонений в значениях констант f_c и $\Delta\alpha$ от приведенных выше универсальных (усредненных) значений. Ф-ла (2) как генетически, так и по своему физич. смыслу тесно связана с ф-лой (1) и, собственно, является ее частным случаем.

При $T>(T_c+120)$ темп-рная зависимость вязкости хорошо описывается экспоненциальной формулой Френкеля — Эйринга — Аррениуса

$$\eta\sim e^{U/RT} \qquad (3)$$

где U — свободная энергия активации вязкого течения; R — газовая постоянная; T — абсолютная темп-ра.

По смыслу активационной теории U должна быть величиной того же порядка, что и теплота испарения $E_и$. Это правило выполняется только в случае низкомолекулярных соединений. Так, для линейных низкомолекулярных углеводородов $U\approx E_и/4$, но с увеличением мол. массы U постепенно становится меньше, чем $^1/_4\, E_и$, стремясь к нек-рому пределу. Отсюда следует очень важное для полимеров положение о том, что по мере удлинения молекул их движение при течении приобретает сегментарный характер.

Предельная (асимптотическая) длина сегмента у линейных углеводородов составляет примерно 20—25 углеродных атомов основной цепи. Этому соответствует предельное значение энергии активации вязкого течения линейных полиэтиленов порядка 25—29 *кдж/моль* (6—7 *ккал/моль*). Поэтому энергия активации вязкого течения полимеров не зависит от их мол. массы. Вместе с тем, она в сильной степени зависит от гибкости и разветвленности цепи. Так, введение в основную цепь атомов кремния снижает энергию активации, к-рая для полидиметилсилоксанов составляет всего 15,5 *кдж/моль* (3,7 *ккал/моль*) — самое низкое известное значение энергии активации вязкого течения полимеров. Энергия активации вязкого течения *цис*-полибутадиена не превышает 18 *кдж/моль* (4,3 *ккал/моль*), но замена звеньев в *цис*-положении на звенья в *транс*-положении приводит к возрастанию энергии активации: для *цис*-полибутадиена с количеством звеньев в *цис*- и *транс*-положении соответственно 90 и 10% энергия активации возрастает до 23,8 *кдж/моль* (5,7 *ккал/моль*), а для полимера с приблизительно одинаковым содержанием *цис*- и *транс*-звеньев она составляет 33,4 *кдж/моль* (8 *ккал/моль*). Введение в линейный полиэтилен 1—3 боковых метильных групп на 100 атомов углерода основной цепи (что соответствует переходу от полиэтилена высокой плотности к выпускаемому промышленностью полиэтилену низкой плотности) приводит к повышению энергии активации до 38—50 *кдж/моль* (9—12 *ккал/моль*). Примерно такие же значения имеет энергия активации вязкого течения изотактич. полипропилена без длинных боковых разветвлений. Введение последних в цепь может привести к увеличению энергии активации вдвое. При замене метильных групп на фенильные (т. е. при переходе от полипропилена к полистиролу) энергия активации продолжает возрастать, достигая ~96 *кдж/моль* (23 *ккал/моль*). Еще выше значение энергии активации поливинилацетата [~250 *кдж/моль* (60 *ккал/моль*)] и ацетата целлюлозы [~290 *кдж/моль* (70 *ккал/моль*)]. Очень высокие значения энергии активации вязкого течения нек-рых полимеров оказываются близкими к энергии химич. связей в этих полимерах. Это косвенно подтверждает возможность механизма течения, согласно к-рому деформация развивается путем разрыва макромолекул с перемещением образовавшихся радикалов и последующей их рекомбинацией (т. н. химическое течение). Наиболее отчетливо химич. течение проявляется в таких процессах, как «сваривание» под высоким давлением образцов из спитых полимеров, не способных вообще к течению по иному механизму.

Очень удобной ф-лой, охватывающей значения вязкости различных полимеров в широком диапазоне темп-р, является уравнение Фогеля (наз. также уравнением Таммана — Фалчера) $\lg\eta \sim 1/\alpha(T_c - T_0)$, где α и T_0 — эмпирич. константы. Типичные значения параметров, входящих в это уравнение, для ряда полимеров, а также обычно принимаемые значения темп-ры стеклования полимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения параметров α, T_c и $T_c - T_0$ для ряда полимеров

Полимер	T_c, К	$T_c - T_0$, К	$\alpha\ 10^4$, $К^{-1}$
Полибутадиен	178	50	7,12
Полистирол	373	60	5,57
Поливинилацетат	308	60	4,58
Полиметилакрилат	275	60	4,34
Полиэтилметакрилат	335	70	3,47
Полиизобутилен	202	80	3,20
Поли-*н*-бутилметакрилат	300	80	3,25
Полиметилметакрилат	388	80	3,88
Поли-*н*-гексилметакрилат	268	90	3,02
Полидиметилсилоксан	150	120	7,12

Обычно при рассмотрении темп-рной зависимости вязкости оперируют значениями начальных ньютоновских вязкостей. Однако существование аномалии вязкости позволяет сравнивать значения вязкости и вычислять энергию активации при различных условиях, в частности при постоянных напряжениях (U_τ) или постоянных скоростях сдвига ($U_{\dot\gamma}$). Для полимеров, находящихся в В. с., типична независимость U_τ от напряжения сдвига, при к-ром эта величина вычисляется, и уменьшение $U_{\dot\gamma}$ по мере возрастания скорости сдвига и удаления от области ньютоновского течения, наблюдавшегося при низких скоростях сдвига.

Зависимость вязкости от мол. массы. Механизм элементарного акта течения, к-рый связан с размером молекулярно-кинетич. единиц — сегментов, а также и значением энергии активации вязкого течения, не зависит от длины молекул. Однако на абсолютные значения вязкости мол. масса влияет существенно, поскольку для необратимого перемещения макромолекул необходимо, чтобы путем независимых перемещений сегментов произошло смещение ее центра тяжести в целом. Чем выше мол. масса, тем большее число согласованных перемещений должно произойти для того, чтобы сместился центр тяжести макромолекулы.

Для очень многих высокомолекулярных соединений выполняется соотношение $\eta \sim M^{3,4}$, если только M превосходит нек-рое критич. значение (в нек-рых случаях находили даже более высокие значения показателя, чем 3,4). При мол. массах, меньших критической, вязкость изменяется приблизительно пропорционально мол. массе. Достижению критич. мол. массы отвечает момент образования в системе устойчивой трехмерной структуры. Этому значению мол. массы соответствуют и др. резкие изменения физико-химич. свойств в полимергомологич. ряду (см. выше). Зависимость вязкости от средневзвешенной длины цепи Z_w и темп-ры T для нек-рых полимеров приведены в табл. 2 (по Фоксу с соавт.).

Таблица 2. Зависимость вязкости (в *пз*) от средневзвешенной длины цепи Z_w и температуры T для ряда полимеров

Полимер	Форма зависимости $\eta(Z_w, T)$	Область значений Z_w
Полиизобутилен	$\lg\eta = 3,4 \lg Z_w + 5,5\ 10^6/T^2 - 10,93$	$\geqslant 610$
Полистирол	$\lg\eta = 3,4 \lg Z_w + 2,7\ 10^{16}/T^6 - 9,51$	$\geqslant 730$
Полидиметилсилоксан*	$\lg\eta = 3,4 \lg Z_w - 9,0$	$\geqslant 950$
Полиметилметакрилат	$\lg\eta = 3,4 \lg Z_w + 4,5\ 10^{34}/T^{13} - 7,4$	$\geqslant 208$
Поливинилацетат	$\lg\eta = 3,4 \lg Z_w + 9,77\ 10^{10}/T^4 - 10,05$	—
Полидекаметиленсукцинат**	$\lg\eta = 3,4 \lg Z_w - 8,0$	$\geqslant 290$

* При 25° С, вязкость — в стоксах ** При 109° С

С увеличением скорости сдвига показатель степени в зависимости $\eta(M)$ уменьшается приблизительно до 1. В случае полидисперсных полимеров в качестве усреднения, определяющего значение наибольшей ньютоновской вязкости, обычно принимают среднемассовое значение мол. массы. Однако форма кривой течения и, следовательно, характер зависимости эффективной вязкости от мол. массы при повышенных значениях скорости сдвига определяется более высокими моментами *молекулярно-массового распределения* макромолекул, т. е. преимущественно фракциями с наиболее высокой мол. массой.

Вязкость полимеров также зависит от таких тонких особенностей строения макромолекул, как их разветвленность и микротактичность. Как правило, разветвленность снижает вязкость при той же мол. массе, если только длина боковых ответвлений не сопоставима с длиной основной цепи и макромолекула не принимает форму «звезды». При нарушении регулярности строения цепи (напр., при введении *транс*-звеньев в *цис*-полибутадиен) вязкость повышается. Однако все вопросы, связанные с влиянием особенностей строения макромолекул на их вязкостные свойства, пока исследованы недостаточно.

Важным положением, обобщающим известные экспериментальные данные по зависимости вязкости полимеров от темп-ры, мол. массы и напряжения сдвига, является правило логарифмической аддитивности, согласно к-рому влияние каждого из этих факторов м. б. представлено в виде функции только одного параметра:

$$\eta(M, T, \tau) = f_1(M) f_2(T) f_3(\tau)$$

Конкретный вид этих функций для различных полимеров в первом приближении одинаков [зависимости $f_1(M)$ и $f_2(T)$ описаны выше, а $f_3(\tau)$ м. б. получена из рис. 3]. Тогда внутренними параметрами, к-рые определяют значение вязкости нек-рого полимера при заданных условиях деформирования, оказываются темп-ра стеклования и отношение его мол. массы к критич. мол. массе в данном полимергомологич. ряду.

При введении в полимер низкомолекулярного растворителя (пластификатора) увеличивается свободный объем системы и меняется характер межмолекулярных взаимодействий. В целом это приводит к изменению упруговязких свойств, эквивалентному происходящему при повышении темп-ры, но выраженному в еще большей степени. Введение низкомолекулярного вещества в полимер, находящийся в стеклообразном состоянии, может привести к понижению темп-ры стеклования до темп-ры, при к-рой проводится эксперимент, и, следовательно, к переходу раствора в В. с. Количественно эффект пластификации зависит в первую очередь от объемного содержания в системе полимера V, но во мн. случаях существенную роль играет и природа растворителя. Это иллюстрируется данными (А. А. Тагер с соавт.) по вязкости и энергиям активации р-ров полистирола в двух растворителях (табл. 3).

Таблица 3 Вязкость и энергия активации вязкого течения растворов полистирола в этилацетате и декалине

V	η, *н сек/м²* (*пз*)	E, *кдж/моль* (*ккал/моль*)
	Этилацетат	
0	$4{,}68\ 10^{-4}$ ($4{,}68\ 10^{-3}$)	7,12 (1,70)
0,100	0,0143 (0,143)	10,89 (2,60)
0,207	0,368 (3,68)	15,50 (3,70)
0,298	3,4 (34,0)	—
0,456	$1{,}68\ 10^{2}$ ($1{,}68\ 10^{3}$)	—
0,520	$8{,}4\ 10^{2}$ ($8{,}4\ 10^{3}$)	27,23 (6,50)
0,595	$6{,}0\ 10^{3}$ ($6{,}0\ 10^{4}$)	35,61 (8,50)
0,650	$4{,}04\ 10^{4}$ ($4{,}04\ 10^{5}$)	43,16 (10,30)
0,685	$1{,}02\ 10^{5}$ ($1{,}02 \cdot 10^{6}$)	53,21 (12,70)
0,704	$5{,}1\ 10^{5}$ ($5{,}1\ 10^{6}$)	—
0,750	$2{,}2\ 10^{6}$ ($2{,}2\ 10^{7}$)	—
	Декалин	
0	$2{,}59\ 10^{-3}$ ($2{,}59\ 10^{-2}$)	13,83 (3,30)
0,05	$2{,}01\ 10^{-2}$ ($2{,}01\ 10^{-1}$)	—
0,100	0,15 (1,50)	19,27 (4,60)
0,313	$1{,}1\ 10^{2}$ ($1{,}1\ 10^{3}$)	38,97 (9,30)
0,381	$6{,}9\ 10^{2}$ ($6{,}9\ 10^{3}$)	—
0,460	$6{,}0\ 10^{3}$ ($6{,}0\ 10^{4}$)	48,60 (11,6)
0,540	$1{,}4\ 10^{5}$ ($1{,}4\ 10^{6}$)	75,00 (17,9)

Высокоэластичность и тиксотропия текучих полимерных систем. Типичная особенность полимерных систем — накопление по мере развития течения высокоэластич. деформаций. Наличие таких деформаций подтверждается прямыми измерениями упругого восстановления после прекращения деформирования, а также возникновением при течении нормальных напряжений (см. *Вайссенберга эффект*) и анизотропии свойств системы. Появление больших упругих деформаций при течении полимеров является следствием отклонения распределения конформаций макромолекул от равновесного из-за приложенных внешних напряжений, аналогично тому, как это имеет место в *высокоэластическом состоянии*. Проявления высокоэластичности у полимеров в В. с. находятся в неразрывной связи с рассмотренным выше явлением аномалии вязкости и тиксотропными превращениями в системе. Поэтому в отличие от сшитых каучуков высокоэластич. деформации в полимерах, находящихся в В. с., связаны с изменениями не только энтропии, но и внутренней энергии системы. Высокоэластичность в состоянии установившегося сдвигового течения, характеризуемого парой значений напряжение сдвига τ — скорость сдвига $\dot{\gamma}$ при темп-ре T, определяется значением упругой деформации $\gamma_{эл}$ и косвенно значением нормальных напряжений.

За меру сопротивления системы развитию упругих деформаций естественно принять модуль высокоэластичности G, определяемый как $G = \tau/\gamma_{эл}$. Для полимеров в В. с. характерно возрастание жесткости (т. е. модуля) в состояниях установившегося течения по мере увеличения скорости деформации в потоке.

Состоянию ньютоновского течения, в к-ром также могут развиваться упругие деформации, отвечает значение начального (наименьшего) модуля. При увеличении скорости сдвига высокоэластич. деформации достигают сотен %, а высокоэластич. модуль возрастает в десятки раз, достигая значений, типичных для слабо сшитых вулканизатов [0,1 *Мн/м²* (10^6 *дин/см²*)]. Влияние темп-ры на высокоэластичность проявляется в резком уменьшении значений $\gamma_{эл}$ при повышении темп-ры, если сравниваются установившиеся течения с одинаковой скоростью сдвига. Однако если сопоставляются значения $\gamma_{эл}$, найденные при условии $\tau = const$, то влияние темп-ры на высокоэластичность проявляется слабо. Начальный модуль высокоэластичности также очень слабо зависит от темп-ры.

Влияние мол. массы, молекулярно-массового распределения и особенностей микростроения полимерных цепей на высокоэластичность полимеров изучено крайне слабо, хотя можно утверждать, что при сопоставимых условиях высокоэластич. деформации увеличиваются по мере повышения мол. массы. Обычно полагают, что способность полимера к высокоэластич. деформациям определяется шириной или высшими моментами молекулярно-массового распределения.

Сочетание высокоэластич. и вязкостных свойств у полимерных систем, находящихся в В. с., также отчетливо проявляется при нагружении образца периодически изменяющейся нагрузкой (в простейшем случае по гармонич. закону), в переходных процессах при задании постоянной скорости деформации или постоянного напряжения, при релаксации напряжений после быстрого прекращения деформирования и т. п. Во всех этих случаях наблюдаются эффекты, свойственные как жидкостям, так и упругим телам, причем в зависимости от временно́го фактора (частоты или длительности нагружения) бо́льшую относительную роль играют эффекты, связанные с упругим или вязким сопротивлением деформированию. Напр., при повышении частоты нагружения возрастают и модуль упругости и модуль потерь, но тангенс угла механич. потерь при этом убывает. Соотношение между этими вязкостными и высокоэластич. эффектами для данного полимера зависит, кроме того, от темп-ры и напряжения, поскольку эти факторы влияют на релаксационные свойства системы. Наличие комплекса вязкоупругих характеристик в жид-

ком состоянии является специфичным для полимерных систем.

Обратимое изменение свойств полимеров под влиянием деформирования обычно характеризуется термином *тиксотропия*. Эти изменения могут протекать с различной скоростью. Иногда требуется значительная продолжительность деформирования, особенно «отдыха», для достижения состояния равновесия. Это часто осложняет правильную оценку свойств полимеров. Изучение тиксотропных явлений в полимерах, находящихся в В. с., пока находится в начальной стадии, и полученные результаты ограничиваются отдельными качественными наблюдениями.

Вязкотекучее состояние и переработка полимеров

Значение В. с. для технологии полимеров определяется тем, что различные процессы переработки, в частности формование изделий из пластмасс, резиновых смесей и р-ров, связаны с необходимостью обязательного развития необратимых деформаций истинного течения. Поэтому анализ таких процессов, как *экструзия*, *литье под давлением* и др., основан на рассмотрении закономерностей поведения полимеров, находящихся в В. с. Особенности свойств полимеров в В. с. предопределяют их технологич. поведение и диапазон параметров процесса переработки. По мере возрастания мол. массы увеличивается вязкость полимера, затрудняется развитие необратимых деформаций, необходимых для придания материалу требуемой формы, и увеличивается склонность к накоплению высокоэластич. деформаций, сохраняющихся в готовом изделии и влияющих на его механич. свойства. Вследствие этого становится необходимым изменение режима формования, а иногда и самого метода переработки. Напр., маловязкие марки полипропилена используются для формования волокон; с повышением вязкости оптимальным методом переработки становится литье под давлением, затем экструзия; наконец, полипропилен с наибольшей мол. массой можно перерабатывать только прессованием. В некоторых случаях, напр. для каучуков, вязкость полимера в В. с. столь велика, что его переработка обычными методами невозможна. Тогда прибегают к искусственному изменению свойств полимерной композиции в В. с. путем, напр., механич. деструкции при пластикации на вальцах или путем нагревания полимера до темп-р, при к-рых начинается его разложение. Иногда, напр. при переработке поливинилхлорида, особенно эффективным способом регулирования свойств полимера в В. с. является введение в него пластификатора или др. низкомолекулярных жидкостей.

Регулирование структуры полимера в В. с. позволяет активно влиять на свойства готовых изделий, поскольку структура твердых полимеров «закладывается» в расплаве и во многом предопределяется его термомеханич. предысторией. Так, от типа растворителя (или пластификатора) может существенно зависеть долговечность пленок и волокон, формуемых из р-ров. Степень перегрева раствора определяет кинетику кристаллизации полимера и, следовательно, характер образующихся надмолекулярных структур. Важный способ регулирования структуры полимера в В. с. в процессе его переработки — введение искусственных зародышей кристаллизации, что благоприятствует образованию надмолекулярных структур с оптимальными механич. свойствами, а также введение низкомолекулярных микродобавок, резко снижающих вязкость расплава.

Подбор технологич. режима формования изделий из полимеров неизбежно требует определения механич. свойств полимеров в В. с. Для оценки свойств резиновых смесей в технологич. практике широко применяют такую характеристику, как вязкость по Муни (см. *Пласто-эластические свойства*), для оценки свойств термопластов — *индекс расплава* и текучесть по спирали, а реактопластов — текучесть по Рашигу. Однако эти показатели недостаточны для характеристики технологич. свойств полимеров, т. к. системы с одинаковыми показателями вязкости по Муни или индексами расплава в разных режимах переработки могут вести себя различно в зависимости от особенностей строения макромолекул или состава композиций. Поэтому необходимо характеризовать свойства полимеров в В. с. в широком диапазоне скоростей сдвига и темп-р с помощью современной вискозиметрич. техники (см. *Вискозиметрия*). Прогрессивным способом характеристики полимеров в В. с. является также оценка их высокоэластич. свойств, напр. по развивающимся при течении нормальным напряжениям (см. *Вайссенберга эффект*) или высокоэластич. деформациям, сопровождающим вязкое течение.

Поскольку именно в В. с. наиболее резко сказывается влияние химич. природы, структуры и длины цепи макромолекул на свойства полимерного тела, изучение механич. характеристик расплавов и растворов полимеров является приемом определения их молекулярного строения.

* * *

Сложность комплекса свойств полимеров, находящихся в В. с., и отсутствие ясности в понимании их микроскопич. структуры затрудняют создание физически обоснованной модели, с помощью к-рой можно было бы количественно описать важнейшие свойства вязкотекучих полимерных систем. Модели упруговязких тел (см. *Максвелла модель*, *Реология*), предлагаемые для описания таких систем, позволяют дать оценку их поведения лишь в ограниченном диапазоне малых напряжений, когда высокоэластич. и тиксотропные свойства системы не играют существенной роли. Более правильную картину дает тиксотропная модель нелинейной вязкоупругости, позволяющая предсказать такие эффекты, как аномалия вязкости, существование больших упругих деформаций и нормальных напряжений, тиксотропия прочностных свойств полимеров. Однако все эти модели являются чисто феноменологическими и не связаны с физикой процессов, к-рые реально осуществляются в полимерах, находящихся в В. с. Разработка более реалистической физич. модели является задачей будущего.

Лит. Портер Р., Джонсон Ю., Хим технол полимеров, № 11, 3 (1966), Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Ж прикл мех и техн физ., № 5, 66 (1964), J Polymer Sci., pt A-2, 4, 135 (1966). Фокс Т., Гратч С., Лошек С., в сб Реология, пер с англ., М., 1962, гл 12, Малкин А. Я., Виноградов Г. В., Высокомол соед., 7, № 7, 1114 (1965), Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., 1967, очерк VI. Тагер А. А., Физико-химия полимеров, М., 1968, гл. 10. Белкин И. М., Виноградов Г. В., Леонов А. И., Ротационные приборы, М., 1968, гл 3. *Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин.*

ВЯЗКОУПРУГОЕ ПОЛИМЕРНОЕ ТЕЛО — см. *Кельвина модель*, *Релаксационные явления*, *Реология*.

Г

ГАЗОНАПОЛНЕННЫЕ ПЛАСТМАССЫ (gas-expanded plastics, gasgefüllte Kunststoffe, matières plastiques expansés aux gaz) — полимерные материалы, являющиеся дисперсными системами типа «твердое тело — газ». Г. п. делят на пенопласты (содержат преимущественно замкнутые поры, или ячейки) и поропласты, или губчатые материалы (содержат преимущественно открытые сообщающиеся поры). В зависимости от упругих характеристик Г. п. условно делят на жесткие, полужесткие и эластичные. Г. п. могут быть получены практически из любых полимеров (о способах получения этих материалов см. *Пенопласты*).

Специфич. строение Г. п. определяет такие их свойства, как низкая кажущаяся плотность (20—820 *кг/м*³) и высокие (особенно для пенопластов) тепло-, звуко- и электроизоляционные характеристики.

В пром-сти Г. п. наиболее широко используют в качестве: заполнителей элементов силовых конструкций для повышения их жесткости; легких демпфирующих материалов, к-рые повышают усталостную прочность конструкций, подвергающихся длительным вибрационным нагрузкам; материалов с высокими эластич. свойствами; теплоизоляции конструкционных элементов, подвергающихся нагреву; составных элементов радио- и электротехнич. аппаратуры для обеспечения их «радиопрозрачности» относительно электромагнитных волн и предохранения от атмосферных воздействий; легких непотопляемых деталей и элементов плавучих конструкций, работающих в различных жидких средах, и т. п. Г. п. выпускают в виде готовых формованных изделий и в виде полуфабрикатов, подлежащих переработке на местах потребления.

Лит. см при ст. *Пенопласты*. *В А Попов*

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ полимеров (gas permeability, Gasdurchlässigkeit, perméabilité aux gaz) — способность полимерной мембраны пропускать газы при наличии перепада давления или темп-ры (в общем случае разности химич. потенциалов). В зависимости от структуры полимерного материала и перепада давления перенос газа может осуществляться в виде диффузионного потока, путем молекулярной диффузии, вязкостного течения и истечения из отверстий. В случае однородных и не имеющих отверстий полимерных материалов перенос обусловлен диффузионной Г., к-рая представляет последовательно протекающие процессы растворения газа в пограничном слое, диффузии частиц газа в полимерах и выделения газа с обратной стороны полимерной мембраны.

Объем газа Q, прошедшего при стационарном потоке через полимерную мембрану толщиной Δx и площадью s за время t при перепаде давлений по обе стороны мембраны Δp, м. б. определен по ф-ле

$$Q = P\,\frac{\Delta p}{\Delta x}\,st \qquad (1)$$

где P — коэффициент газопроницаемости полимера.

$$P = D\sigma \qquad (2)$$

где D — коэфф. диффузии; σ — коэфф. растворимости газа. Единицы измерения D — *м*²/*сек* (или *см*²/*сек*), σ — *м*²/*н* [или (*кгс*/*см*²)⁻¹].

Коэфф. Г. означает объем газа [в *м*³ (или *см*³)] при нормальных условиях, прошедшего в единицу времени (в 1 *сек*) через площадь мембраны [в 1 *м*² (или соответственно в 1 *см*²)] толщиной в единицу длины [в 1 *м* (или в 1 *см*)] при единичной разности давлений газа [в 1 *н*/*м*² (или соответственно в 1 *кгс*/*см*²)]. Единица измерений P *м*²/(*сек*·*н*/*м*²) [или *см*²/(*сек*·*кгс*/*см*²)]; 1 *см*²/(*сек*·*кгс*/*см*²) $\approx 10^{-9}$ *м*²/(*сек*·*н*/*м*²).

Г. полимеров зависит от их химич природы и структуры, природы газа и темп-ры. Существенное значение для Г. имеет микроструктура, определяемая формой, строением, расположением и взаимодействием цепных молекул полимеров. Введение полярных групп в молекулы полимеров, высокая симметрия молекул, линейная конфигурация и неразветвленность цепных молекул, отсутствие двойных связей в основной цепи молекулы способствуют уменьшению коэфф. Г. Наиболее высокая Г. свойственна каучукоподобным полимерам, особенно кремнийорганич. каучукам; пониженная Г.— органич. стеклам, кристаллич. и структурированным полимерам (таблица).

Коэффициенты газопроницаемости нек-рых полимеров
[P 10^8, *см*²/(*сек кгс*/*см*²)] при 20° С для различных газов
[1 *см*²/(*сек кгс*/*см*²) $\approx 10^{-9}$ *м*²/(*сек н*/*м*²)]

Наименование полимера	Темп-ра, °С	N_2	O_2	H_2	CO_2
Каучуки					
диметилсилоксановый	20	182	368	378	1582
изопреновый	20	5,7	15,4	33,5	95
бутадиеновый (СКБ)	20	3,7	11,5	26,1	97
бутадиен-стирольный (СКС-30)	29	3,8	10,3	24,4	112
бутадиен-нитрильный (СКН-18)	20	0,7	2,6	8,8	30,5
хлоропреновый	20	0,7	2,4	7,9	14,8
Полиэтилен низкой плотности	20	1,05	2,6	5,7	12,2
Полистирол	20	0,3	1,3	6,7	5,9
Поликарбонат	20	0,22	1,4	10,2	5,6
Полипропилен	20	0,22	0,87	4,1	3,00
Полиамид-6	20	0,008	0,02	0,7	0,044
Поливинилхлорид непластифицированный	20	0,006	0,034	—	0,10
Полиэтилентерефталат	20	0,005	0,024	0,48	0,14
Полихлортрифторэтилен	20	0,003	0,008	0,74	0,053
Поливинилиденхлорид непластифицированный	20	0,0006	0,002	0,06	0,012

Коэфф. Г. возрастают с увеличением *гибкости макромолекул* и уменьшением межмолекулярного взаимодействия. В области высокоэластич. состояния аморфных линейных полимеров оба эти свойства суммарно м. б. охарактеризованы темп-рой стеклования T_c полимера. Между логарифмом коэфф. Г. и T_c существует линейная зависимость

$$\lg P \approx A - BT_c/T \qquad (3)$$

где T — темп-ра измерения. Изменение физич. состояния полимера существенно влияет на Г. Переход из высокоэластич. в стеклообразное состояние сопровож-

дается переломом прямой, характеризующей линейную зависимость $\lg P$ от $1/T$, обусловленным изменением характера теплового движения цепных молекул полимера. Некоторые органич. стекла ниже темп-ры хрупкости характеризуются наличием системы сквозных микротрещин, способствующих преимущественному прохождению газов с малым диаметром частиц (напр., атомов гелия).

Фазовый переход полимера из аморфного в кристаллич. состояние сопровождается скачкообразным уменьшением коэфф. Г. В частично закристаллизованных полимерах перенос молекул газа осуществляется преимущественно через аморфную область полимера. При ориентации кристаллич. полимеров Г. уменьшается; при ориентации аморфных высокоэластич. полимеров Г. не изменяется вплоть до начала кристаллизации при растяжении. Характер изменения Г. при ориентации аморфных полимерных стекол зависит от уменьшения или увеличения плотности полимера, а также от напряжений в полимере. В общем следует считать, что Г. химически идентичных полимеров, различающихся по своей структуре, логарифмически возрастает с увеличением энтропии полимера, к-рая зависит от ориентации, напряжения и содержания кристаллич. фазы. На значение коэфф. Г. влияет не только степень кристалличности полимеров, но и морфология *надмолекулярных структур*.

Структурирование полимеров приводит к уменьшению Г. в результате снижения гибкости цепных молекул и обеднения конфигурационного набора, влияющих на энтропию активации диффузии. Перспективный метод изменения Г. в нужную сторону — регулирование густоты поперечных связей, напр. путем радиационной модификации полимеров.

Введение в полимеры пластификаторов способствует повышению Г. вследствие уменьшения межмолекулярного взаимодействия и повышения гибкости макромолекул. Введение минеральных наполнителей (до 20% по объему) способствует снижению Г. Наиболее эффективны в этом отношении активные наполнители и наполнители с пластинчатой формой частиц.

Значение коэфф. Г. существенно зависит также от свойств диффундирующих в полимер газов. Растворимость газов в полимерах увеличивается с ростом критич. темп-ры газа. На значения коэфф. диффузии влияют мол. масса, объем, форма, а также химич. природа (полярность и непредельность) диффундирующих молекул газа. С увеличением мол. массы газа коэфф. диффузии уменьшается обратно пропорционально мол. массе в степени от 1 до 2.

Коэфф. Г. (P), диффузии (D) и растворимости (σ) газов в полимерах зависят от темп-ры T согласно выражениям

$$P = P_0 e^{-E_P/RT} \quad (4)$$

$$D = D_0 e^{-E_D/RT} \quad (5)$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta H/RT} \quad (6)$$

где P_0, D_0, σ_0 и R — константы; E_p и F_D — условные энергии активации проницаемости и диффузии; ΔH — теплота растворения.

Условная энергия активации диффузии E_D в системах газ — эластомер не постоянна, а понижается с ростом темп-ры. Значения E_D в системах газ — эластомер находятся в пределах 25—50 *кдж/моль* (6—12 *ккал/моль*); с увеличением сил когезии в полимере и диаметра частиц диффундирующего газа E_D возрастает.

Существуют различные способы определения Г. При использовании манометрического метода газ, проходящий через полимерную пленку, собирается в эвакуированный до высокого [0,1 *мн/м²* — —1 *н/м²*(10^{-6}—10^{-2} *мм рт. ст.*)] или среднего [1— —10 *н/м²*(10^{-2}—10^{-1} *мм рт. ст.*)] разрежения замкнутый объем, соединенный с манометром. Регистрируя показания манометра во времени, можно судить о скорости прохождения газа через пленку и, следовательно, определить коэфф. Г. В объемометрических методах определяется непосредственно объем газа при постоянном давлении, прошедший через пленку за данное время. Наконец, объемное количество прошедшего через пленку газа может быть определено измерением скорости нарастания концентрации газа в замкнутом объеме либо измерением концентрации газа в потоке, омывающем пленку с обратной стороны. Концентрация газа м. б. определена по изменению теплопроводности, оптич. характеристик, с помощью хроматографов и масс-спектрографов, сорбционными и химич. методами, а также по изменению радиоактивности газа.

В СССР методы определения Г. не стандартизованы. В США для определения Г. полимерных пленок рекомендован манометрич. метод.

Г полимеров необходимо знать при разработке и использовании упаковочных материалов, надувных конструкций, герметичных укупорок, прокладок, диафрагм, шин и др. изделий. С Г. связаны защитные свойства полимерных покрытий, скорость окисления полимеров, а также обмен веществ в живых организмах. Существенные различия в коэфф. Г. полимеров позволяют использовать полимерные мембраны для разделения смеси газов.

Помимо технич. интереса, исследование Г. полимерных материалов имеет большое научное значение. Связь Г. с химич. строением и структурой полимеров в значительной мере определяет методы создания новых полимерных материалов с заранее заданным значением проницаемости. Изучение Г., а также диффузии и растворимости газов в полимерах позволяет судить о структуре полимерных материалов и характере теплового движения макромолекул.

Лит. Amerongen G. J., Rubb. Chem., Technol., **37**, № 5, 1065 (1964), Бэррер Р. М., Диффузия в твердых телах, пер. с англ., М., 1948, Рейтлингер С. А., Усп. химии, **20**, 2, 21? (1951), Tuwiner S. B., Diffusion and membrane technology, N. Y., 1962, Crystalline olefin polymers, pt 1—2, N. Y., [1964], p. 675, Конструкционные свойства пластмасс, пер. с англ., М., 1967, с. 193, Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, пер. с англ., М., 1968, с. 229, Rogers C. E., Frisch H. L., Solution and diffusion in polymers, N. Y., 1964, Crank J., Park G. S., [ed.], Diffusion in polymers, L.— N. Y., 1968. *С. А. Рейтлингер.*

«ГАЗОФАЗНАЯ» ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ — см. *Межфазная поликонденсация.*

ГАЗОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (gas-phase polymerization, Gasphasenpolymerisation, polymérisation en phase gazeuse) — полимеризация мономера, находящегося в газообразном состоянии. Поскольку упругость паров полимеров крайне мала, то практически с самого начала реакции образуется твердая полимерная фаза и система становится гетерогенной, т. е. Г. п. — один из видов *гетерофазной полимеризации*. Для инициирования Г. п. используют нелетучие и летучие возбудители, УФ-свет и излучения высокой энергии. Механизм *роста цепей* при Г. п. в зависимости от природы возбудителя может быть радикальным или ионным. При изучении механизма Г. п. важный вопрос заключается в том, в какой фазе происходит рост макромолекул. В принципе рост цепей может осуществляться как в газовой фазе с последующей агрегацией образовавшихся макромолекул, так и на поверхности или в объеме частиц возникающего полимера, способного растворять или сорбировать молекулы мономера.

В случае применения нелетучих возбудителей, не передающих цепь в объем газовой фазы, напр. щелочных металлов (см. *Анионная полимеризация*), полимеризация идет только за счет сорбированного возбудителем

или полимером мономера, т. е. в конденсированной фазе. Близка к этому картина Г. п., инициированной излучениями высокой энергии (см. *Радиационная полимеризация*). Поскольку эффективность радиолиза твердых тел гораздо выше, чем газов, то активные центры полимеризации преимущественно возникают в образовавшемся полимере или на стенках реакционного сосуда, где и идет образование полимера. Преимущественный рост цепей в конденсированной фазе характерен и для Г. п. в условиях гомогенного инициирования в газовой фазе (летучий радикальный или ионный возбудитель или облучение паров мономера УФ-светом). Одним из доказательств этого является найденное для многих таких систем отрицательное значение общей энергии активации полимеризации, что связано с уменьшением концентрации адсорбированного или растворенного полимерной фазой мономера. Это значит, что возникающие в газовой фазе растущие макромолекулы из-за резкого падения их летучести с увеличением мол. массы быстро агрегируют и продолжают свой рост уже в конденсированной фазе.

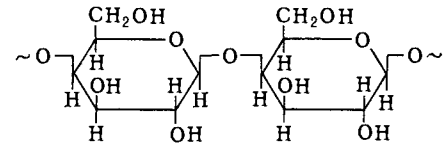
Т. о., независимо от способа и механизма инициирования рост цепей при Г. п. происходит в объеме или на поверхности твердой полимерной фазы, т. е. в высоковязких средах, а мономер поступает в зону реакции из газовой фазы. Поэтому характерной особенностью Г. п. является зависимость ее скорости от скоростей диффузионных процессов подачи мономера в зону реакции. Эти процессы включают как диффузию мономера из газовой фазы, скорость к-рой зависит от парциального давления мономера, темп-ры и других факторов, так и последующую диффузию мономера к активным центрам роста цепи в конденсированной фазе, в свою очередь зависящую от растворимости и сорбции мономера полимерной фазой. При Г. п. по радикальному механизму чрезвычайно низка скорость бимолекулярного обрыва растущих радикалов и высока вероятность образования разветвленных или сшитых продуктов, а также омега-полимеров вследствие передачи цепи на полимер.

Метод Г. п. не получил широкого распространения ни в лабораторных условиях, ни в промышленности. В ранних работах делались попытки применения Г. п. для изучения кинетики и механизма полимеризации ряда мономеров. Изучена радикальная полимеризация метилметакрилата, метилакрилата, винилацетата, винилхлорида, стирола, хлоропрена и др. мономеров, инициированная термически или фотохимически, анионная полимеризация бутадиена, инициированная металлич. натрием (см. *Диенов полимеризация*), катионная полимеризация формальдегида, инициированная газообразными муравьиной к-той, HCl, $SnCl_4$ и BF_3. Однако связать получаемые кинетич. зависимости с механизмом полимеризации и истинными кинетич. параметрами элементарных актов полимеризации оказалось сложно вследствие диффузионного «контроля» таких актов в условиях Г. п. Промышленное значение имеет в настоящее время лишь Г. п. этилена под давлением (см. *Этилена полимеры*).

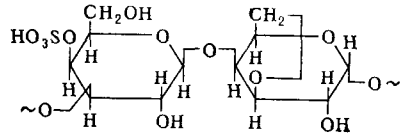
Большой практич. интерес представляет газофазная сополимеризация с образованием *привитых сополимеров*, проводимая для модификации волокон или пленок, на поверхности к-рых имеются активные центры полимеризации. Наиболее распространенными методами образования поверхностных радикалов являются облучение УФ-светом или излучениями высокой энергии, окисление с целью получения нестойких перекисей или гидроперекисей. Можно получать ионные поверхностные активные центры. Напр., катионные центры образуются при обработке поверхности стекловолокна $TiCl_4$. Часто слой привитого сополимера, образующегося при Г. п., оказывается ориентированным и обладает высокими механич. свойствами.

Лит. Бемфорд К. [и др.], Кинетика радикальной полимеризации винильных соединений, пер. с англ., М., 1961, с. 125, Фурукава Дж., Саегуса Т., Полимеризация альдегидов и окисей, пер. с англ., М., 1965, с. 75, Радиационная химия полимеров, М., 1966, с. 131, 160. *В. П. Зубов.*

ГАЛАКТАНЫ (galactanes, Galaktane, galactanes) — полисахариды, состоящие гл. обр. из остатков галактозы. Примером полисахарида этой группы является Г. семян люпина, к-рый состоит из 100—120 D-галактопиранозных остатков, соединенных β-1,4-связями.



К технически важным продуктам, широко применяемым в пром-сти, относятся Г. красных морских водорослей (Rhodophyta) — *агар* и каррагинан. Последний извлекают из водорослей горячей водой; при охлаждении экстракт не образует прочного геля. Каррагинан — смесь полисахаридов, один из компонентов к-рой — κ-каррагинан в присутствии ионов K^+ образует гелеобразный осадок и м. б. отделен таким образом от остающегося в р-ре λ-каррагинана. Характерная черта этих Г. — высокое содержание сульфатных групп. κ-Каррагинан построен из регулярно чередующихся остатков β-D-галактопиранозо-4-сульфата и 3,6-ангидро-α-D-галактопиранозы с моносахаридными заместителями в положении 3 и 4 соответственно:



λ-Каррагинан построен аналогично, но вместо остатков 3,6-ангидро-D-галактозы содержит остаток α-D-галактопиранозо-2,6-дисульфата; положения 4 в соседних остатках галактозы, как правило, не содержат сульфатных групп.

Свойства κ-каррагинана образовывать гели в присутствии ионов K^+ связывают с высокой регулярностью распределения анионных группировок вдоль его молекулы. По-видимому, тем же объясняется его реакция с р-рами казеина молока, в результате к-рой резко увеличивается вязкость таких р-ров. На этом основано широкое применение каррагинана в пищевой пром-сти. Каррагинан биологически активен: он стимулирует рост соединительной ткани, а также проявляет антикоагулянтные свойства (значительно более слабые, чем *гепарин*).

Г. широко распространены в растениях; они найдены также в животных и микроорганизмах. К животным Г. относятся, напр., пневмогалактан, получаемый из легких крупного рогатого скота как побочный продукт производства гепарина, и Г. моллюсков. Нек-рые низшие грибы продуцируют полисахарид галактокаролозу, отличающийся от описанных выше Г. наличием остатков D-галактозы в фуранозной форме.

Лит. Кочетков Н. К. [и др.], Химия углеводов, М., 1967, Методы химии углеводов, пер. с англ., под ред. Н. К. Кочеткова, М., 1967, Smith F., Montgomery R. The chemistry of plant gums and mucilages and some related polysaccharides, N. Y. — L., 1959. *А. И. Усов.*

ГАЛАЛИТ — см. *Белковые пластики.*

ГАЛОГЕНСТИРОЛОВ ПОЛИМЕРЫ — см. *Стирола производных полимеры.*

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ, желатинирование, желатинизация, желирование, студнеобразование, застудневание (gele-

tion, Gelbildung, gélatinisation) — переход жидких (легкоподвижных и вязкотекучих) микрогетерогенных или гомогенных систем в твердообразное состояние геля (желя) или студня. Г. обусловлено возникновением в объеме жидкой системы пространственной фазовой или молекулярной сетки (каркаса), к-рая лишает систему текучести и придает ей нек-рые свойства твердого тела (эластичность, пластичность, хрупкость, прочность).

Обилие терминов, означающих одно и то же по внешним признакам явление Г., объясняется, с одной стороны, разнообразием областей производственной практики и науки, где уже давно используется или наблюдается Г., а с другой — существующим до сих пор разногласием во взглядах на его физич. природу. Неупорядоченность терминологии, особенно в технологич практике, часто приводит к смешению понятий, выражаемых словами «гель» и «студень» и соответственно, их производными. Во многих случаях, гл обр. в технич. литературе, эти термины употребляют как синонимы. Большинство авторов в области физич. химии полимеров и дисперсных систем придерживается рассматриваемых ниже терминологии и систематики твердообразных тел.

Студни — гомогенные аморфные эластичные структурированные системы, состоящие из полимера и низкомолекулярной жидкости. Они представляют собой истинные р-ры высокомолекулярных соединений, макромолекулы к-рых связаны в пространственные сетки молекулярными силами различной природы (подробно см. *Студни*).

Гели — дисперсные системы, образующиеся из золей (микрогетерогенных «коллоидных р-ров») при полной или частичной их коагуляции в результате сцепления частиц дисперсной фазы по отдельным точкам поверхности и удерживания (иммобилизации, «захвата») жидкой дисперсионной среды в ячейках возникшей структуры. Выпавший в осадок коагулят золя наз. коагелем (в случае латексов — коагулюмом). Золи, отвердевающие во всем объеме без выпадения осадка и нарушения однородности системы, образуют лиогели. Гели с водной дисперсионной средой наз. гидрогелями, а с жидкой углеводородной средой — органогелями.

Гели имеют типично коагуляционную структуру, в к-рой контакт между частицами осуществляется через тонкую прослойку дисперсионной среды за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил. Характерные свойства такой структуры — малая прочность, пластичность, нек-рая эластичность и тиксотропия, т. е. способность самопроизвольно обратимо восстанавливаться после механич. разрушения. Чем больше анизометрия (асимметрия) частиц, тем при более низком содержании дисперсной фазы возможно Г.

При удалении из лиогелей жидкой среды образуются аэрогели, или ксерогели (последний термин относят и к высушенным обратимо набухающим студням) — микропористые тела, в к-рых 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 р-ров, в том числе из р-ров высокомолекулярных соединений. В последних возможны два пути конденсационного структурообразования: 1) через промежуточную стадию образования коацерватных капель с повышенным содержанием полимера; 2) через образование в эластичном полимерном студне капель разб. р-ра, т. наз. вакуолей. В первом случае при десольватации и частичной коалесценции перешедших в высокоэластич. состояние капель возникает сетчатая структура срастания (аналогичные структуры образуются из полимерных глобул при желатинизации латекса в процессе произ-ва *губчатых резин*). Во втором случае в результате разрастания и слияния вакуолей создается система связных каналов. Одновременно в результате *синерезиса* происходит обеднение растворителем фазы студня, сопровождающееся возникновением структурной сетки ячеистого типа. Образование конденсационных структур возможно из р-ров синтетич. полимеров и *биополимеров*. При удалении растворителя из конденсационных структур описанных типов (т. наз. псевдогелей) образуются полимерные аэрогели, представляющие практич. интерес в произ-ве различных тонкопористых материалов. *кожи искусственной*, макропористых *ионообменных смол*, мембранных фильтров и др.

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

Установлены количественные соотношения между функциональностью мономерных молекул, степенью полимеризации, степенью завершенности реакции, т. е. долей прореагировавших функциональных групп (p), и Г. В случае, напр., взаимодействия 2 молей глицерина и 3 молей фталевого ангидрида или фталевой к-ты (типичная полифункциональная система) Г., по теоретич. расчетам, подтвержденным экспериментами, наступает при $0{,}67<p<0{,}83$.

Продолжение поликонденсации после Г. увеличивает долю (по массе) трехмерного «геля» в реакционной смеси вследствие превращения непрореагировавших исходных компонентов. Однако из-за прогрессирующего замедления реакции по мере дальнейшего развития Г. в конечном продукте всегда остается нек-рое количество низкомолекулярных веществ, способных растворяться в подходящих экстрагентах.

Лит. Воюцкий С. С., Курс коллоидной химии, М., 1964, с. 334, 533, Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., 1967, с. 213, Тагер А. А., Физико-химия полимеров, М., 1963, с. 426; Ребиндер П. А., Влодавец И. Н., в кн. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, Рига, 1967, с. 5, Бильмейер Ф., Введение в химию и технологию полимеров, пер. с нем., М., 1958, с. 201, Годдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, пер. с англ., М., 1963, с. 84.

См. также лит. к ст. *Студни*. *Л. А. Шиц.*

ГЕЛЬ-ФИЛЬТРАЦИЯ, гель-проникающая хроматография (gel permeation chromatography, Gelpermeationschromatographie, chromatographie par perméation sur gel) — способ разделения смеси веществ с различным размером молекул, основанный на их разной способности проникать в пористые материалы. Разделение осуществляют, пропуская р-р смеси веществ через хроматографич. колонку, заполненную гранулированным пористым материалом. Соединения, размеры молекул к-рых позволяют им проникнуть внутрь пор, движутся вдоль колонки с меньшей скоростью, чем соединения, не способные проникать в поры.

Пористые материалы, используемые при Г.-ф., представляют собой сшитые полимеры с трехмерной структурой, хорошо набухающие (образующие гель) в используемом растворителе и обладающие малой абсорбционной способностью по отношению к разделяемым веществам. Степень сшивки полимера определяет степень набухания и размеры пор геля.

Наиболее распространены материалы, изготавливаемые на основе *декстранов* — сефадекс (Швеция), молсект (Венгрия), и полиакриламида (см. *Акриламида полимеры*) — био-гель (США) и акрилекс (Венгрия). В качестве геля применяют также *агар*. Эти материалы пригодны для разделения в водных р-рах.

В марках материалов приводятся цифры, характеризующие приближенную мол. массу, начиная с к-рой молекулы разделяемых веществ неспособны проникать в поры геля. Нек-рые марки сефадекса и био-геля и соответствующие мол. массы разделяемых веществ приведены ниже:

Сефадекс		Био-гель	
G-10	700	P-2	1600
G-25	3500—4500	P-4	3600
G-50	8000—10 000	P-6	4600
G-75	40 000—50 000	P-10	10 000
G-100	100 000	P-20	20 000
G-150	150 000	P-30	30 000
G-200	200 000	P-60	60 000
		P-100	100 000
		P-200	200 000
		P-300	300 000

Алкилированием гидроксильных групп декстрана в сефадексе G-25 получен сефадекс LH-20, который набухает в органич. растворителях, что позволяет фракционировать соединения, нерастворимые в воде, в том числе многие синтетич. полимеры.

Г.-ф. широко применяют для очистки и выделения *биополимеров*, при разделении биологич. экстрактов на группы по мол. массам и для оценки мол. массы высокомолекулярных соединений. Методом Г.-ф. можно быстро и с минимальными потерями получить обессоленные препараты, что имеет большое значение в связи с широким применением ионообменной хроматографии, в к-рой адсорбированные вещества элюируются р-рами неорганич. солей.

Пористые материалы, используемые для Г.-ф., в сухом виде м. б. применены для концентрирования р-ров высокомолекулярных соединений, не способных проникать внутрь гранул материала. Широко применяют Г.-ф. в тонких слоях, что позволяет экономить время при аналитич. определениях.

Важное направление в развитии Г.-ф.— изготовление универсальных пористых материалов, к-рые можно использовать для разделения в любых растворителях. См. также *Хроматографический анализ*.

Лит. Физико-химические методы изучения, анализа и фракционирования биополимеров, М.— Л., 1966, с. 201, Porath J., Flodin P., Gel filtration, в кн. Protides of the biological fluids. Proc. of the 10 colloquium, Amst.— [a o], 1963, p. 290, Детерман Г., Гель-хроматография, М., 1970.

Е. Д. Свердлов.

ГЕЛЬ-ЭФФЕКТ, эффект Тромсдорфа (gel effect, Geleffekt, effet gel) — явление самопроизвольного увеличения скорости радикальной полимеризации нек-рых 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. Г.-э. обнаруживается при полимеризации метилметакрилата, винилацетата, стирола и др. Г.-э. был впервые обнаружен в конце 30-х гг. 20 в. при исследовании полимеризации некоторых винильных мономеров.

Лит. [Праведников А. Н.], в кн. Багдасарьян Х. С., Теория радикальной полимеризации, 2 изд., М., 1966, с. 176, Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В., Полиэфиракрилаты, М., 1967, Френкель С. Я., Введение в статистическую теорию полимеризации, М.— Л., 1965, Гладышев Г. П., Гибов К. М., Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, Алма-Ата, 1968.

Г. П. Гладышев.

ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗЫ (hemicelluloses, Hemizellulosen, hémicelluloses) — *полисахариды*, входящие наряду с *целлюлозой* и *лигнином* в состав клеточной стенки растительной ткани. В состав Г. входят пентозаны (ксилан, арабан), гексозаны (галактан, маннан, фруктан) и уроновые к-ты. Г. содержатся в древесине (17—41%), в соломе злаков, в шелухе семян, кукурузных початках и отрубях; наряду с крахмалом они (гл. обр. гексозаны) входят в состав резервных веществ, накапливаемых растением для дальнейшего использования.

Г. различных растительных материалов различаются по химич. составу. В Г. древесных хвойных пород преобладают гексозаны, в лиственных — пентозаны. Наиболее распространен в растительном мире ксилан: в лиственной древесине его содержится 25—30%, в хвойной — до 12%. Мол. масса Г. значительно меньше, чем у целлюлозы; степень полимеризации отдельных выделенных полисахаридов обычно находится в пределах 50—300. В отличие от целлюлозы, макромолекулы многих Г. имеют разветвленное строение; большинство из них лучше растворимо в щелочных р-рах и легче гидролизуется разб. к-тами, чем целлюлоза.

В произ-ве, основанном на химич. переработке целлюлозы, Г. обычно наз. ту часть технич. целлюлозы, к-рая растворяется в 17,5%-ном р-ре NaOH при 20° С. В р-ре содержатся также фракции самой целлюлозы со степенью полимеризации ниже 200. Часть Г., выделяющаяся из щелочного р-ра при его подкислении, наз. β-целлюлозой (состоит из продуктов деструкции целлюлозы и небольших количеств маннана и ксилана; средняя степень полимеризации не более 200), а оставшаяся часть — γ-целлюлозой (состоит гл. обр. из ксилана и маннана со степенью полимеризации не более 50).

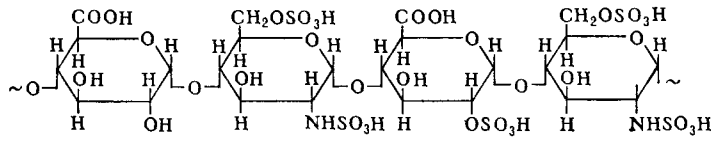
Присутствие Г. в целлюлозной массе, предназначенной для химич. переработки, нежелательно, т. к. эфиры ксилана и маннана, образующиеся наряду с эфирами целлюлозы, ухудшают качество последних (ацетатов и ксантогената целлюлозы). В произ-ве вискозного волокна Г. усложняют регенерацию отработанной щелочи и ухудшают качество готового волокна. Вместе с тем в производстве *бумаги* Г. играют положительную роль, т. к. их присутствие в целлюлозной массе облегчает размол и улучшает механич. свойства бумаги.

Г. используют для получения фурфурола, этилового спирта, кормовых дрожжей и др.

Лит. Никитин Н. И., Химия древесины, М.— Л., 1962, Роговин З. А., Шорыгина Н. Н., Химия целлюлозы и ее спутников, М.— Л., 1953, Die Chemie der Pflanzenzellwand, Hrsg. E. Treibér, B.— [u a], 1957, Kürschner K., Chemie des Holzes, Kurzer Abriss, B., 1962, The chemistry of wood, ed. B. L. Browning, N.Y.— L., 1963.

А. Г. Яшунская.

ГЕПАРИН (heparin, Heparin, héparine) — линейный *полисахарид*, построенный в основном из чередующихся остатков α-D-глюкопиранозилуроновой к-ты и 2-сульфамино-2-дезокси-α-D-глюкозы, связанных 1,4 связями:



Кроме сульфамидных групп, Г. содержит и сульфоэфирные группы (при C_6 остатков глюкозамина и, по-видимому, частично при C_2 остатков глюкуроновой к-ты), так что на каждый тетрасахаридный фрагмент приходится в среднем пять остатков серной к-ты.

Природный Г.— гликопротеид, белковая часть к-рого отщепляется при обычных способах выделения. Г. — сильный электролит, мол. масса 10 000—20 000, растворим в воде, нерастворим в органич. растворителях. В кристаллич. состоянии м. б. выделен в виде различных солей.

Г. обнаружен впервые в печени, впоследствии выделен из др. тканей. Наиболее удобный способ выделения Г.— предварительный протеолиз тканей (печень, лег-

кие крупного рогатого скота) с последующим осаждением Г. в виде бензидиновой соли и переводом в кристаллич. бариевую соль. Небольшие количества Г. можно получать фракционным осаждением цетилпиридиниевых солей или с помощью ионообменной хроматографии.

Важнейшее биологич. свойство Г.— способность препятствовать свертыванию крови, а также ингибировать активность рибонуклеазы и подавлять деление клеток. Г. в качестве антикоагулянта применяется в хирургии и при лечении тромбозов.

Лит. Методы химии углеводов, пер. с англ., под ред. Н. К. Кочеткова, М., 1967, Стейси М., Баркер С., Углеводы живых тканей, пер. с англ., М., 1965, Brimacombe J. S., Webber J. M., Mucopolysaccharides. Chemical structure, distribution and isolation, Amst — London, 1964, Кочетков Н. К. [и др.], Химия углеводов, М., 1967.

А. И. Усов.

ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ (germanium-containing polymers, germaniumhaltige Polymere, polymères contenant du germanium) — полимеры, макромолекулы к-рых содержат атомы германия в главной или боковой цепи. Для германия характерна способность образовывать прочные связи Ge—Ge, Ge—O, Ge—C. Связи Ge—H, Ge—P легко окисляются, связи Ge—галоген, Ge—N, Ge—S легко гидролизуются.

Гомоцепные полимеры с атомами Ge в основной цепи

Неорганич. полимер $[-GeH_2-]_n$ (полигерман, полигермен, полигермилен) — твердое аморфное нелетучее вещество желтого цвета, нерастворимое в органич. растворителях. Полигерман легко деструктируется при нагревании, окислении, бромировании и гидролизе; при неполном гидролизе р-рами щелочей или частичном окислении образуется полиоксигерман $[-\underset{\underset{OH}{|}}{GeH}-]_n$ — продукт красного цвета, обратимо переходящий при действии соляной к-ты в полихлоргерман $[-\underset{\underset{Cl}{|}}{GeH}-]_n$ (оранжевого цвета).

Полигерман получают действием к-т на германид кальция или магния в атмосфере CO_2 или нагреванием тетра- и пентагерманов.

Полидиалкил (диарил) германы $[-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{Ge}}-]_n$, где $R=CH_3$, *н*- и *изо*-C_4H_9, C_6H_5 — аморфные продукты желтого цвета; мол. масса от нескольких тысяч ($R=CH_3$, C_6H_5) до 1 млн. ($R=C_4H_9$); растворяются в CCl_4, бензоле ($R=C_4H_9$ и C_6H_5); нерастворимы и размягчаются при 220—360°C ($R=CH_3$). Эти полимеры гидрофобны; разлагаются бромом, окисляются кислородом и азотной к-той. Получают их взаимодействием галогенидов или алкил(арил)галогенидов германия со щелочными металлами или металлоорганич. соединениями в среде органич. растворителей.

Гетероцепные полимеры с атомами Ge в основной цепи

Полимеры со связями Ge—O в основной цепи. Описаны полигерманоксаны $[-Ge(R_2)O-]_n$, где $R=CH_3$ и C_6H_5.

Полидиметилгерманоксан — белый волокнистый полимер с темп-рой размягчения 132—133° C; растворим в этаноле и ледяной уксусной к-те; в воде растворяется с разложением; в глубоком вакууме деструктируется выше темп-ры плавления. В отличие от циклич. тримера и тетрамера, не растворяется в органич. растворителях. Гидролизуется к-тами и щелочами. Получают полидиметилгерманоксан упариванием водных р-ров циклич. продуктов гидролиза диметилгалогенгерманов.

Полидифенилгерманоксан — белое аморфное вещество с темп-рой размягчения 293—298° C; гидролизуется к-тами и щелочами до три- и тетрамера, к-рые деполимеризуются при кипячении в водно-спиртовой смеси. Полимер можно получить гидролизом дигалогенидов дифенилгермания к-тами и щелочами и полимеризацией олигомеров. Обратимость полимеризации, по-видимому, присуща всем полигерманоксанам.

Полимеры общей ф-лы $\left[-\overset{\overset{R}{|}}{Ge}-O-\underset{\underset{R}{|}}{Ge}-O-\right]_n$

Полимер с $R=н$-C_4H_9 — белый твердый продукт; растворим в CCl_4; выдерживает нагревание без разложения до 140° C/1 *мм рт. ст.*; разлагается бромистоводородной к-той. Такой полимер получают гидролизом р-ра *н*-$C_4H_9GeCl_3$ в CCl_4 водным р-ром аммиака. Полимер с $R=$ *изо*-C_3H_7O — продукт, по внешним признакам напоминающий тальк; не растворяется в органич. растворителях; получен гидролизом тетраизопропоксигермана. Полимерный нелетучий в вакууме оксихлорид ($R=Cl$) нерастворим в органич. растворителях, исключительно гигроскопичен. Получают оксихлорид в виде очень вязких масел или стеклообразного вещества при регулируемом гидролизе $GeCl_4$ в среде органич. растворителей, содержащих воду, и охлаждении. Полимер содержит примесь $[-Ge(Cl)_2O-]_n$

Полигерманодиметилсилоксаны $\left[-\overset{\overset{CH_3}{|}}{Ge}-O-\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}-O-\right]_n$

Группировка Ge—O—Si устойчива к гидролизу, в отличие от группировки Ge—O—Ge. При совместном гидролизе диметилдихлорсилана и диметилдибромгермана образуются бесцветные маслообразные циклич. олигомеры (мол. масса до 580), к-рые полимеризуются в среде конц. H_2SO_4 до высокомолекулярных полимеров (мол. масса 36 000—82 000). Последние представляют собой липкую текучую массу или нелипкий каучукоподобный материал, к-рый после вулканизации по теплостойкости и др. свойствам близок вулканизатам диметилсилоксанового каучука СКТ (см. *Кремнийорганические каучуки*).

Координационный полимер $[-PcGeO-]_n$ построен из полимерной цепочки Ge—O, где атомы Ge с координационным числом 6 находятся в центре фталоцианиновых (Pc) группировок. Полимер содержит более 100 звеньев в цепи, нерастворим в органич. растворителях, неплавок, термостоек до 500° C, устойчив к кипячению в 2M NaOH, но разлагается при кипячении в водном р-ре HF и действии H_2SO_4 при ~20° C. Полимер получен дегидратацией диоксифталоцианингерманин в вакууме.

Полимеры со связями Ge—C в основной цепи. Такие полимеры могут иметь в основной цепи насыщенные и ненасыщенные углерод — углеродные связи, а также ароматич. циклы и гетероатомы (напр., Sn, O). Это наиболее многочисленная группа Г. п.

Поливинилгерман $[-GeH_2CH_2CH_2-]_n$ белое твердое вещество, нерастворимое в органич. растворителях и 30%-ной H_2SO_4, разлагается выше 275° C (337° C в вакууме); получен полимеризацией винилгермана на свету или в присутствии ртути.

Полимер $[-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{Ge}}-CH_2-CH_2-CH_2-]_n$ с мол. массой $2\cdot10^5$ растворим в обычных органич. растворителях, имеет кристаллич. структуру; получен полимеризацией 1,1-диметил-1-германциклобутана с раскрытием цикла при 160° C в среде толуола (выход 88%).

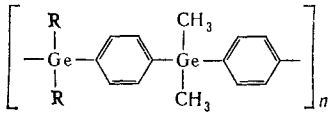
Полимеры общей ф-лы $\left[-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{Ge}}-X-\right]_n$, где R=Cl, CH_3 или C_6H_5,

$$X=CH_2-C(R')=CHCH_2C(R'')(R''')CH_2(R',R'',R'''=H$$

или CH_3) и CH=CH, имеют темп-ру размягчения 50—70° C или 250—350° C (твердые продукты, многие растворимые в ароматич. соединениях). При гидролизе полимеров с R=Cl между цепями образуются мостики Ge—O—Ge, способствующие хорошей адгезии полученных пленок. Полимеры получены взаимодействием трихлоргермана с моноолефинами, сопряженными диенами и ацетиленом; Cl заменяется на R действием магний- или литийорганич. соединений.

Полимеры общей ф-лы $\left[-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{Ge}}-CH=CH-\right]_n$, где R=I, CH_3 и C_6H_5, имеют мол. массу до 33 000 (R=CH_3), растворимы в бензоле и CCl_4. Их получают при действии ацетилена на GeI_2 (выход 55%); замещение I на органич. группы проводят с помощью магнийорганич. соединений

Полимеры общей ф-лы



твердые порошкообразные вещества, растворимые в бензоле; темп-ра размягч. 110—130° C при R=C_6H_5 и 147—175° C при R=CH_3. Такие полимеры получают реакцией Вюрца между эквимолекулярной смесью диметил(фенил)дихлоргермана и *бис-п*-хлорфенилдиметилгермана и суспензией Na в толуоле.

Полимеры общей ф-лы

$$\left[-\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{Ge}}-CH=CH-X-\right]_n$$

где $X=C_6H_4-CH=CH$,

$$CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{Э Л}}-CH_2-CH=CH \quad (ЭЛ=Si,\ Sn);$$

$$CH_2-\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{Ge}}-CH_2,\ CH_2CH_2-CH=CH$$ или отсутствует,

и оловосодержащий полимер —

$$\left[-\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{Sn}}-CH_2-CH_2-C_6H_4-\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{Ge}}-C_6H_4-CH_2CH_2-\right]_n$$

твердые или каучукоподобные продукты; мол. масса от 3000 до 27 000; многие растворимы в бензоле; обладают хорошей термостабильностью (максимум выхода летучих при 350—450° C). Все эти полимеры получают поликонденсацией элементоорганич. дигидридов с соответствующими бифункциональными непредельными соединениями.

Полимеры общей ф-лы

$$\left[-\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{Ge}}-X-\right]_n$$

где $X=(-C\equiv C-)_x$, при x=1,2, $C\equiv C-C_6H_4-C\equiv C$, $CH_2C\equiv C-C\equiv CCH_2 \rightleftarrows CH=C=CH-CH=C=CH$, — желтые или коричневые хрупкие прозрачные вещества, мол. масса 1000—20 000, растворяются в ароматич. углеводородах, темп-ра размягчения 80—220° C; эти соединения м. б. также неплавкими и нерастворимыми порошками. Полимеры обладают высокой химич. стойкостью; они устойчивы к гидролизу, бромируются лишь при повышенной темп-ре (70—100° C), причем по тройной связи присоединяется только 2 атома брома; обладают хорошей термостабильностью (максимальный выход летучих при 450—500° C), фото-э. д. с. 10 *в/вт*, энергия активации проводимости ок. 0,6 *эв* (1 *эв*≈≈0,16 *адж*), уд. поверхностное электрич. сопротивление 1—10 *ом·м* (10^{11}—10^{12} *ом·см*). Полимеры пригодны для изготовления электрографич. слоев, фотосопротивлений, фотоэлементов и т. п. Такие полимеры м. б. получены: 1) взаимодействием дифенилдибромгермана с реактивами Иоцича; 2) окислением бис-этинильных производных Ge безводным $CoBr_2$; 3) по реакции термич. *дегидрополиконденсации* при 180° C с выделением H_2 и 4) из дилитиевых производных диэтинилбензола и дифенилдибромгермана с последующей окислительной дегидрополиконденсацией в присутствии CuCl.

Теплостойкий полиамид

$$\left[-CO(CH_2)_4-\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{Ge}}-(CH_2)_4CONH(CH_2)_5-\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{Ge}}-(CH_2)_5NH-\right]_n$$

получен поликонденсацией при 200 °C соответствующих к-ты и диамина. Сополимеры различных непредельных германийорганич. соединений с метилметакрилатом или стиролом не имеют никаких преимуществ по сравнению с соответствующими полимерами, не содержащими Ge

Полимеры с Ge в боковой цепи. Известно несколько представителей этой группы полимеров.

Политриэтилвинилгерман

$$\left[\begin{matrix}-CH-CH_2-\\ |\\ Ge(C_2H_5)_3\end{matrix}\right]_n$$

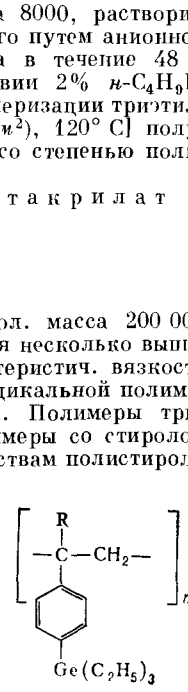
твердый белый порошок, мол. масса 8000, растворим в бензоле и хлороформе. Получают его путем анионной полимеризации триэтилвинилгермана в течение 48 *ч* при темп-ре ок. 20° C в присутствии 2% *н*-C_4H_9Li (выход 26%). При радикальной полимеризации триэтилвинилгермана [600 *Мн/м*²(6000 *кгс/см*²), 120° C] получается низкомолекулярный продукт со степенью полимеризации 3—4.

Политриэтилгермилметакрилат

$$\left[\begin{matrix}CH_3\\ |\\ -C-CH_2-\\ |\\ COOGe(C_2H_5)_3\end{matrix}\right]_n$$

бесцветный прозрачный продукт; мол. масса 200 000 (светорассеяние); темп-ра размягчения несколько выше, чем у полиметилметакрилата; характеристич. вязкость 0,51—0,85 *дл/г*. Полимер получен радикальной полимеризацией триэтилгермилметакрилата. Полимеры триэтилгермилметакрилата и его сополимеры со стиролом и метилметакрилатом близки по свойствам полистиролу и полиметилметакрилату.

Полимеры общей ф-лы



где R=H или CH_3, имеют небольшую мол. массу и низкие механич. свойства; получены полимеризацией соответствующих мономеров под давлением 600 *Мн/м*²

(6000 *кгс/см*^{2}) или без давления в присутствии азо-*бис*-изобутиронитрила.

Полисилоксан $[-\underset{\underset{CH_2Ge(CH_3)_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}-O-]_n$ со свойствами полиорганосилоксана получен по обычной для этих продуктов методике.

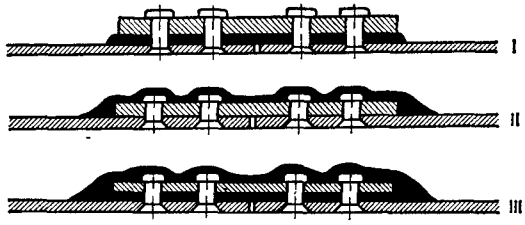
Лит. Тананаев И. В., Шпирт М. Я., Химия германия, М., 1967, Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, под ред. В. В. Коршака, М., 1966, Неорганические полимеры, под ред. Ф. Стоуна и В. Грехэма, М., 1965, Лунева Л. К. [и др.], Изв. АН СССР, Сер. Хим., 1967, 2095, Платэ Н. А. [и др.], Высокомол. соед., 8, 1890 (1966), Наметкин Н. С. [и др.], Изв. АН СССР, Сер. хим., 1969, 976.

Д. Г. Вальковский.

ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЕ СОСТАВЫ, герметики (sealants, Dichtungsmassen, matières d'étanchéité) — композиции на основе полимеров и олигомеров, предназначенные для нанесения на болтовые, клепаные и др. соединения с целью обеспечения их непроницаемости. По консистенции Г. с. могут представлять собой замазки, пасты или р-ры в органич. растворителях. Герметизация обеспечивается в результате отверждения (вулканизации) полимерной основы Г. с. или образования пленки после испарения растворителя. Исключением являются невысыхающие замазки, к-рые после их нанесения никаких изменений не претерпевают.

Г. с., нанесенные на соединительный шов, должны обладать след. свойствами: 1) эластичностью и прочностью, позволяющими им деформироваться без разрушения при эксплуатации конструкции; 2) высокой адгезией к материалу конструкции; 3) атмосферо-, влаго-, тепло- и морозостойкостью, а также устойчивостью к действию рабочих сред; 4) малой коррозионной активностью по отношению к материалам, контактирующим с Г. с.; 5) высокими диэлектрич. свойствами (специальное требование к Г. с., применяемым в радиоэлектронной аппаратуре). Желательно также, чтобы Г. с. были способны к отверждению или вулканизации при комнатной темп-ре и не содержали растворителей (последнее требование, естественно, не относится к Г. с., применяемым в виде р-ров). В наибольшей степени перечисленному комплексу требований отвечают так наз. самовулканизующиеся Г. с. на основе полисульфидов и кремнийорганич. полимеров.

Технология герметизации. В зависимости от консистенции Г. с. наносят на герметизируемые швы с помощью шприца, шпателя, кисти или пульверизатора.



Схемы герметизации соединительных швов (слой герметика зачернен) I — внутришовная герметизация, II — поверхностная, III — комбинированная.

Герметизируемые поверхности предварительно очищают и обезжиривают органич. растворителями (бензином, ацетоном). В нек-рых случаях на поверхности предварительно наносят специальные подслои, способствующие повышению адгезии Г. с. Герметизацию производят по одной из трех схем, показанных на рисунке. Для внутришовной герметизации обычно используют самовулканизующиеся пасты, к-рые наносят с помощью шприца или шпателя на поверхности деталей перед их сборкой. Иногда для герметизации применяют уплотнительные ленты (ткань, покрытую слоем невысыхающей замазки), к-рые закладываются между соединяемыми деталями, а стык дополнительно герметизируют замазкой, наносимой с помощью шприца. При поверхностной герметизации Г. с. наносят на стык деталей после их сборки. В этом случае применяют самовулканизующиеся пасты, высыхающие замазки или р-ры Г. с. в органич. растворителях; последние наносят гл. обр. с помощью кисти.

Выбор схемы герметизации определяется типом конструкций и условиями их эксплуатации. Напр., для емкостей с агрессивными жидкостями, находящимися под избыточным давлением, используют комбинированную герметизацию, для жестких конструкций с небольшими зазорами — поверхностную. Малогабаритные изделия, напр. нек-рые приборы, герметизируют, погружая их в Г. с. («метод обволакивания»), заливкой и т. д. В зависимости от характера отверждения конструкцию с нанесенным на нее Г. с. выдерживают при комнатной или при повышенной темп-ре.

Состав и свойства герметиков. Полимерной основой Г. с. служат каучуки — полисульфидные, кремнийорганические, бутадиеновые, уретановые, бутилкаучук, фторкаучуки, бутадиен-нитрильные каучуки, полиизобутилен, а также феноло-формальдегидные и эпоксидные смолы и др.

Герметики на основе полисульфидов. Эти Г. с. изготовляют на основе низкомолекулярных жидких (мол. масса 1500—4000) линейных полисульфидов (тиоколов). Они содержат наполнители (мел, TiO_2, литопон, сажу или др.), адгезивы (феноло-формальдегидные или эпоксидные смолы), вулканизующие агенты (перекиси металлов, парахинондиоксим, перекись бензоила или др. окислители), пластификаторы и др. ингредиенты. В состав типичного полисульфидного герметика входят (в мас. ч.): жидкий тиокол LP-2—100; сажа типа SRF—30; стеариновая к-та —1; феноло-формальдегидная смола — 5; перекись свинца—7,5; дибутилфталат — 7,5.

Жидкие полисульфиды вулканизуют при комнатных темп-рах в течение 12—72 ч. Механизм вулканизации заключается в окислении концевых и боковых сульфгидрильных групп макромолекул; при этом одновременно происходят рост и сшивание цепей, что сопровождается переходом Г. с., имеющих консистенцию паст или вязких жидкостей, в резиноподобный материал.

Таблица № 1. Свойства вулканизованных герметизирующих составов на основе различных полимеров

Показатели	Герметики на основе жидких полисульфидов	Герметики на основе жидких полиорганосилоксанов	Герметики на основе фторуглеводородных каучуков
Плотность, *г/см*^{3}	1,2—1,8	1,0—2,3	1,6—2,3
Прочность при растяжении, *Мн/м*^{2} (*кгс/см*^{2})	1,5—4,0 (15—40)	1,5—4,5 (15—45)	7,0—14,0 (70—140)
Относительное удлинение, %	150—500	150—600	300—700
Остаточное удлинение, %	5—15	0—10	20—50
Уд усилие отслаивания, *кн/м*, или *кгс/см*	1,5—4,5	1,3—2,5	3,0—6,0
Темп-ра хрупкости, °C	—42	—78	от —20 до —30

Способность полисульфидных Г. с. к вулканизации при комнатных темп-рах обусловливает необходимость раздельного хранения герметизирующей пасты и вулканизующего агента (такие Г. с. наз. двухкомпонентными). Иногда используют трехкомпонентные Г. с., напр. при необходимости введения ускорителя вулканизации. Жизнеспособность готового к употреблению Г. с. зависит от рецептуры композиции, темп-ры, влажности окружающей среды и составляет 0,5—12 ч.

Вулканизованные полисульфидные Г. с. обладают удовлетворительными физико-механич. свойствами, хо-

рошей адгезией к металлам и неметаллич. материалам (табл. 1), высокой атмосферо- и влагостойкостью. Они стойки к действию керосина, бензина, минеральных масел, спиртов, разб. к-т, оснований и др. агрессивных сред и не вызывают коррозии металлов (за исключением меди и серебра). Нек-рые виды этих Г. с. обладают хорошими диэлектрич. свойствами. Температурный интервал эксплуатации полисульфидных Г. с.— от —60 до 135° С.

Кроме самовулканизующихся Г. с. на основе жидких полисульфидов, известны также невысыхающие замазки, к-рые получают смешением высокомолекулярного полисульфидного каучука с наполнителями (мелом, сажей, асбестом). Температурные пределы эксплуатации таких замазок — от —50 до 50° С.

Герметики на основе полиорганосилоксанов. Основа этих Г. с. — жидкие кремнийорганич. каучуки (мол. масса 20 000—100 000) линейного строения, содержащие боковые алкильные или арильные и концевые гидроксильные группы. Промышленное применение получили гл. обр. полидиметилсилоксаны (отечественная марка — СКТН) и полиметилфенилсилоксаны (СКТНФ).

Г. с. получают смешением этих каучуков с минеральными наполнителями (высокодисперсной SiO_2, TiO_2, ZnO и др.) и вулканизующими агентами — мономерными или полимерными полифункциональными кремнийорганич. соединениями (напр., эфирами ортокремневой к-ты, алкилтриацетоксисиланами). В состав типичного кремнийорганич. герметика входят (в мас. ч.): каучук—100; двуокись кремния марки У-333—30; метилтриацетоксисилан — 6.

Вулканизация кремнийорганич. Г. с. протекает энергично при комнатной темп-ре; механизм реакции заключается во взаимодействии концевых гидроксильных групп полиорганосилоксанов с функциональными группами вулканизующих агентов. В результате вулканизации композиции, имеющие консистенцию паст или вязких жидкостей, превращаются в резиноподобный материал. В зависимости от природы вулканизующего агента эта реакция протекает в присутствии катализаторов или под воздействием влаги воздуха. Катализаторы (оловоорганич. соединения, нек-рые амины) обычно применяют в сочетании с эфирами ортокремневой к-ты. Герметизирующую пасту и катализатор хранят раздельно (последний — в герметичной таре) и смешивают перед применением (двухкомпонентные Г. с.). Жизнеспособность таких кремнийорганич. Г. с. составляет 1—6 *ч*; продолжительность их вулканизации при комнатной температуре 12—48 *ч*. В присутствии алкилтриацетоксисиланов Г. с. вулканизуются под воздействием влаги воздуха. Такие Г. с., содержащие все необходимые ингредиенты (однокомпонентные), хранят в герметичных тубах. Продолжительность вулканизации после выдавливания Г. с. из тубы зависит от толщины наносимого слоя (напр., при толщине слоя, равной 3 *мм*, она составляет 24 *ч*).

Вулканизованные Г. с. на основе жидких полиорганосилоксанов характеризуются удовлетворительными физико-механич. свойствами (см. табл. 1), высокой атмосферо- и влагостойкостью, малой коррозионной активностью по отношению к металлам. Эти Г. с. нестойки к действию нефтяного топлива и предназначены для работы в воздушной среде при темп-рах от —70 до 300° С. Для их крепления к металлич. и др. поверхностям применяют специальные подслои (напр., П-11, П-12Э, праймеры SS-4004, SS-4056).

Особая группа Г. с. на основе жидких полиорганосилоксанов — композиции, содержащие вспениватели. При комнатной темп-ре в результате протекающих одновременно процессов вспенивания и вулканизации из таких Г. с. образуется резиноподобный пористый материал (плотность 0,4—0,7*г/см*^{3}) преимущественно с замкнутыми порами. Эти Г. с. характеризуются хорошими диэлектрич. свойствами, водопоглощением в пределах 0,8—1,3% (30 *сут* при комнатной темп-ре); их темп-ра хрупкости составляет ок. —76 ° С.

Диэлектрич. свойства Г. с. на основе жидких полиорганосилоксанов приведены ниже:

Тангенс угла диэлектрич. потерь	0,001—0,04
Уд объемное электрич. сопротивление *Гом м (ом см)*	20—45000($2\cdot10^{12}$—$4,5\cdot10^{15}$)
Уд поверхностное электрич сопротивление, *Гом (ом)*	40—1500($4\cdot10^{13}$—$1,5\cdot10^{15}$)

Известны замазки на основе высокомолекулярных полиорганосилоксанов, к-рые вулканизуют путем ступенчатой обработки при темп-рах от 150 до 250° С.

Герметики на основе полифторорганосилоксанов. Основа этих Г. с. — жидкие полиметилтрифторпропилсилоксаны или сополимеры трифторпропилсилоксана с диметилсилоксаном. По способу применения, а также по физико-механич. и адгезионным свойствам такие герметики близки к Г. с. на основе полиорганосилоксанов, но, в отличие от них, стойки к действию нефтяного топлива, масел и нек-рых др. сред при темп-рах 150—230° С. Г. с. на основе полифторорганосилоксанов уступают по физико-механич. свойствам и сопротивлению диффузии топлива герметикам на основе фторуглеводородных каучуков (см. ниже), но превосходят последние по морозостойкости и более просты в применении.

Герметики на основе фторуглеводородных каучуков. Эти Г. с. получают на основе сополимеров фторвинилидена с трифторхлорэтиленом или гексафторпропиленом (СКФ-32, СКФ-26, вайтон, кель F и др.). Композиции, содержащие, кроме полимера, наполнители и вулканизующие агенты, растворяют в органич. соединениях (кетонах, сложных эфирах). В состав типичного герметика такого вида входят (в мас. ч.): вайтон А—100; MgO—10; сажа печная — 20; гексаметилендиаминкарбамат — 1,3; метилэтилкетон — 774. Жидкие или пастообразные композиции сушат и вулканизуют путем ступенчатого нагрева до 160—177° С и выдержки при этих темп-рах в течение 1—3 *ч*. Для обеспечения адгезии таких Г. с. к металлам наносят специальные подслои. На основе фторуглеводородных каучуков получают также Г. с., способные вулканизоваться при умеренных (60—70° С) и даже комнатных темп-рах.

Вулканизованные пленки таких Г. с. характеризуются высокими физико-механич. свойствами (см. табл. 1), исключительной стойкостью к действию топлив, масел и др. агрессивных сред, водо- и атмосферостойкостью. Эти свойства сохраняются при темп-рах до 250°С. Недостаток фторуглеводородных Г. с.— низкая морозостойкость.

Герметики на основе бутадиен-нитрильных каучуков представляют собой р-ры смесей каучука (отечественные марки СКН-26, СКН-18) с наполнителями, феноло-формальдегидными смолами и др. ингредиентами в органич. растворителях. В зависимости от содержания растворителя Г. с. имеют консистенцию от жидкой до вязкой (пастообразной). В состав типичного герметика такого вида входят (в мас. ч.): СКН-26—100; краситель — 0,5; феноло-формальдегидная смола — 50; растворитель — 450. В качестве растворителей применяют смеси ацетона с этилацетатом и др. Эти Г. с., как правило, не вулканизуют; герметизирующая пленка образуется при комнатной темп-ре в результате испарения растворителя. Общие свойства герметизирующих пленок — стойкость к действию бензина, керосина, воды, хорошая адгезия к металлам, высокая эластичность. Темп-ра эксплуатации этих Г. с. не выше 100° С.

Известны Г. с. на основе бутадиен-нитрильного каучука, к-рые вулканизуют при 140—160° С. Такие

Г. с. превосходят невулканизующиеся по механич. прочности, стойкости к действию растворителей и др. химич. агентов. Верхний температурный предел эксплуатации этих герметиков — ок. 150° С.

Герметики на основе бутадиеновых каучуков. За рубежом получили распространение заливочные Г. с. на основе жидких бутадиеновых каучуков, способные вулканизоваться при комнатных темп-рах. В состав таких Г. с. обычно входят (в мас. ч.): каучук — 100; нафтеновое масло — 25; перекись свинца — 10; парахинондиоксим — 5.

Вулканизаты бутадиеновых герметиков имеют прочность при растяжении ок. 2 *Мн/м*² (20 *кгс/см*²), относительное удлинение 200—300% и обладают хорошими диэлектрич. свойствами. Г. с. с аналогичными свойствами получают на основе жидкого бутадиен-стирольного и деполимеризованного натурального каучука.

Таблица 2. Типы герметизирующих составов

Типы герметиков		Основа композиции	Вид герметика
отечественные	зарубежные		
У-30М, УТ-32	PR-1221, PR-1422, EC-801	Жидкие полисульфиды	Двух- или трехкомпонентные самовулканизующиеся пасты
УЗТ	—	Высокомолекулярные полисульфиды	Невысыхающая замазка
ВГО	CAF, RTV-102, RTV-731	Жидкие полиорганосилоксаны	Однокомпонентные самовулканизующиеся составы
Виксинт	Силастик-RTV Силастен, Силпрен	То же	Двухкомпонентные самовулканизующиеся составы
ВПГ, Сильпен	RTV-120, RTV-160	То же	Вспенивающиеся композиции
ТГ-18	—	Высокомолекулярные полиорганосилоксаны	Вулканизующаяся при повышенных темп-рах замазка или уплотнительная лента
ВГФ	—	Жидкие полифторорганосилоксаны	Двухкомпонентные самовулканизующиеся составы
5Ф-13	PR-1710, PR-1730	Фторуглеводородные каучуки	Пасты различной консистенции, содержащие растворители
ВГК-18	Бостик, PR-1005-L	Бутадиен-нитрильный каучук	Невулканизующаяся композиция
ГЭН	—	То же	Вулканизующаяся композиция
У-20-А	—	Полиизобутилен	Невысыхающая замазка или уплотнительная лента
Арзамиты 1—6	—	Феноло-формальдегидная смола	Двухкомпонентные замазки
Ра-6	—	Резорцино-формальдегидная смола	Раствор смолы и др. ингредиентов в спирте

Герметики на основе уретановых каучуков характеризуются водо- и бензостойкостью, удовлетворительными адгезионными и высокими прочностными свойствами, а также хорошим сопротивлением истиранию. Их можно эксплуатировать при темп-рах до 150° С (более подробно о свойствах этих Г. с. см. *Компаунды полимерные*).

Герметики на основе насыщенных каучуков. Эти Г. с. получают на основе каучуков, неспособных к вулканизации, гл. обр. на основе полиизобутилена. Прочность при сдвиге соединения невысыхающей замазки на основе полиизобутилена с металлом при 20° С ок. 15 *кн/м*² (0,15 *кгс/см*²). Замазка стойка к действию кислых и щелочных сред, нестойка в топливах и маслах. Она предназначена для эксплуатации в воздушной среде при темп-рах от —50 до 70° С. Аналогичными свойствами обладают замазки на основе этилен-пропиленового каучука и бутилкаучука.

Герметики на основе синтетических смол. Помимо большой группы Г. с. на основе эластомеров, известен также ряд Г. с., получаемых на основе феноло-формальдегидных (или их различных модификаций) и эпоксидных смол. Эти Г. с. представляют собой, как правило, р-ры или дисперсии смол в органич. растворителях (напр., в этиловом спирте) или в воде. В нек-рых случаях композиции содержат наполнители (графит и др.). После высыхания или отверждения образуются пленки, обладающие высокими прочностными свойствами и хорошей адгезией к металлам, стойкостью к бензину, керосину, маслам. Невысокие относительные удлинения отвержденных Г. с. этого типа не позволяют применять их для герметизации соединений, подвергающихся при эксплуатации значительным деформациям и тепловым ударам.

На основе феноло-формальдегидных смол получают также замазки типа арзамит — двухкомпонентные композиции, состоящие из р-ра смолы (арзамит-раствор) и тщательно перемешанных инертного наполнителя и ускорителя отверждения смолы (арзамит-порошок). Смесь компонентов замазки отверждается при комнатной темп-ре в течение 24 *ч*. Отвержденные Г. с. обладают высокой прочностью при растяжении [4,5—6,5 *Мн/м*² (45—65 *кгс/см*²)], водостойкостью, стойкостью к действию органич. растворителей (бензола, толуола) и др. агрессивных сред (едкого натра, серной, соляной, уксусной и муравьиной к-т). Нек-рые марки арзамита стойки к действию фтористоводородной к-ты.

О свойствах герметиков на основе эпоксидных смол см. *Компаунды полимерные*.

Области применения и типы герметиков. Г. с. (гл. обр. на основе полисульфидов и полиорганосилоксанов) применяют для обеспечения герметичности кабин самолетов и автомобилей, топливных отсеков и баков, водонепроницаемых переборок и отсеков судов, а также радиаторов, трубопроводов, различных коммуникаций. Их используют также в радиоэлектронной пром-сти и приборостроении для герметизации различных узлов и блоков аппаратуры.

Г. с. широко применяют для герметизации химич. аппаратов, а также в строительстве для герметизации стыков панелей. Простота использования и ценные свойства обусловили целесообразность применения Г. с. в областях, не связанных с их основным назначением, напр. для создания точных слепков и отливок в производстве изделий из пластмасс, а также в зубопротезной технике и в криминалистике. Ассортимент типов Г. с. отличается большим разнообразием (табл. 2).

Лит.: Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Климов Н. С., Общая технология резины, 3 изд., М., 1968, с. 521, Федорова В. Г., Смыслова Р. А., Науч. и рез., № 8, 28 (1964), Лабутин А. Л., Монахова К. С., Федорова Н. С., Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе жидких каучуков, М. — Л., 1966, Барановская Н. Б. [и др.], ДАН СССР, 122, № 4, 603 (1958), Козловская Л. Н., Соловей В. В., Науч. и рез., № 9, 13 (1966), Борисов С. Н., в кн. Каучуки специального назначения, М., 1961, Галил-Оглы Ф. А. [и др.], Фторкаучуки и резины на их основе, М., 1966, Смирнов В. К., Кацнельсон С. Х., Химически стойкие замазки арзамит и лаки холодного отверждения, М., 1957.

Н. Б. Барановская, Л. Н. Козловская.

ГЕРМЕТИКИ — см. *Герметизирующие составы*.

ГЕТЕРОГЕННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (heterogeneous polymerization, heterogene Polymerisation, polymérisation hétérogène) — полимеризация на гетерогенных катализаторах или инициаторах. Механизм Г. п. может быть радикальным, ионным или координационно-ионным в зависимости от природы возбудителя. К числу

веществ, вызывающих радикальную Г. п., относятся, напр., твердые перекиси металлов (Na_2O_2, BaO_2, NiO_2 и др.); такую же роль могут играть частички полимерасодержащие захваченные при радикальной *гетерофазной полимеризации* радикалы. Известно большое число систем, являющихся возбудителями Г. п. по ионному и координационно-ионному механизмам, напр. щелочные металлы (см. *Анионная полимеризация*), *Циглера—Натта катализаторы*, *алфиновые катализаторы*, *окисно-металлические катализаторы* и др.

Особенность Г. п.— протекание элементарных актов *роста цепи* в адсорбционных слоях на поверхности возбудителя. Поэтому механизм Г. п. и мол. масса получаемых полимеров в значительной степени определяются характером диффузии мономера к активным центрам и диффузионного отрыва образовавшихся макромолекул от поверхности возбудителя. Г. п. открывает большие возможности для получения стереорегулярных полимеров благодаря возможности получения сложных каталитич. комплексов на поверхности возбудителя и упорядочивающему действию адсорбционных сил на присоединяющиеся молекулы мономера.

Состав и внутримолекулярное распределение звеньев при гетерогенной сополимеризации могут зависеть от характера сорбции каждого из мономеров на поверхности возбудителя и отличаться от таковых при гомогенной сополимеризации в аналогичных условиях.

В. П. Зубов.

ГЕТЕРОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (hetero-phase polymerization, Heterophasenpolymerisation, polymérisation en phase hétérogène) — полимеризация в негомогенной многофазной системе, в к-рой рост цепи может происходить одновременно в нескольких фазах и на границах раздела между ними. Полимеризацию в негомогенных системах, где цепи растут только в одной фазе, напр. эмульсионную и суспензионную полимеризацию нерастворимых в воде мономеров, следует считать разновидностью гомофазной полимеризации. Наиболее распространена Г. п. в двухфазных системах, где одна из фаз — мономер в жидком, газообразном или твердом состоянии, в чистом виде или в смеси с др. веществами, практически не содержащий полимера («мономерная фаза»); другая фаза — полимер, не смешивающийся с мономерной фазой, но способный растворять или сорбировать нек-рое количество мономера («полимерная фаза»). Механизм Г. п. может быть радикальный, ионный или координационно-ионный в зависимости от природы возбудителя и мономера.

Типичные примеры радикальной Г. п.— радикальная полимеризация в массе мономеров (напр., акрилонитрила, винилхлорида, винилиденхлорида трифторхлорэтилена), полимеры к-рых не растворяются в собственном мономере; полимеризация этилена при темп-рах ниже темп-ры плавления полиэтилена; полимеризация ряда мономеров в среде, являющейся растворителем для мономера, но не растворяющей полимер (полимеризация акрилонитрила и винилацетата в водной дисперсии).

Характерная особенность кинетики радикальной Г. п.— автоускорение. Поскольку при введении в реакционную систему веществ, являющихся растворителями для полимера, автоускорение не наблюдается, его связывают не с расходом ингибирующих примесей в исходной системе, а с присутствием частичек образующегося полимера. Вводя в реакционную систему мелкодисперсный «готовый» полимер, можно наблюдать повышение скорости реакции с самого начала. Типичным примером служит полимеризация винилхлорида в массе. В этом случае автоускорение пропорционально массе полимера в степени $^3/_2$, т. е. является функцией размера поверхности частиц полимера. Порядок реакции по концентрации инициатора или по интенсивности инициирующего облучения при Г. п. многих мономеров часто оказывается выше $^1/_2$ (это значение характерно для гомофазной полимеризации тех же мономеров). Так, при полимеризации акрилонитрила в массе порядок реакции приближается к единице. Образовавшийся полимер в отсутствие кислорода или ингибиторов радикальной полимеризации в течение длительного времени оказывается способным инициировать полимеризацию новых порции мономера и сохраняет активность в течение длительного времени, т. е. в таких системах имеет место продолжительный *пост-эффект*. Наконец, в частицах образовавшегося полимера обнаруживаются долгоживущие радикалы, концентрация к-рых значительно превышает стационарную концентрацию при полимеризации в жидкой фазе. При повышении темп-ры радикалы освобождаются, вызывая быструю полимеризацию, и при этом быстро гибнут.

Указанные выше особенности радикальной Г. п. объясняются тем, что часть, а в ряде случаев большинство растущих радикалов, образующихся в объеме жидкой мономерной фазы, захватывается полимерной фазой. Дальнейшая судьба окклюдированных радикалов зависит от физич. характеристик системы. В среде осадителя растущие радикалы сворачиваются в достаточно плотные клубки, и активный конец радикала оказывается «спрятанным» внутри клубка. Кроме того, клубки коагулируют, образуя осадок полимерной фазы. В результате скорости всех реакций с участием таких радикалов (рост, передача, обрыв) зависят от скорости диффузии меньше, чем при полимеризации в маловязкой жидкой среде. В первую очередь замедляется бимолекулярный обрыв растущих радикалов, к-рый контролируется диффузией даже в маловязких средах (см. *Радикальная полимеризация*). Это приводит к увеличению как средней концентрации радикалов в системе, так и в особенности их концентрации в частицах полимера. Обрыв цепи происходит либо в результате взаимодействия «застрявших» радикалов с более подвижными радикалами, приходящими из объема жидкой фазы, либо в результате полного «захоронения» застрявших радикалов в массе полимера. Наблюдаемое часто повышение порядка реакции инициирования по сравнению с гомогенной полимеризацией в жидкой фазе указывает на преобладание второго механизма. Скорость роста цепи с участием окклюдированных радикалов также несколько замедляется вследствие замедленной диффузии мономера внутрь полимерных клубков. Но этот эффект, как правило, перекрывается значительно большим снижением скорости обрыва цепей. Поэтому общая скорость реакции при переходе от гомофазной к гетерофазной полимеризации обычно возрастает. При очень малых скоростях диффузии мономера реакция может остановиться полностью. Проницаемость клубков полимера, определяющаяся скоростью диффузии мономера к активным центрам, м. б. существенно улучшена введением в систему небольших количеств растворителя для полимера; большие количества растворителя приводят к снижению скорости полимеризации вследствие возрастания скорости бимолекулярного обрыва радикалов, застрявших в полимерной фазе.

Т. о., характерная черта радикальной Г. п.— практически полная иммобилизация макрорадикалов в полимерной фазе при сохранении ими относительной доступности по отношению к молекулам мономера в результате действия чисто физич. факторов, таких, как растворимость и диффузия реагирующих частиц. С этой точки зрения проявлением граничного случая Г. п. можно считать *гель-эффект*, к-рый наблюдается в тех случаях, когда мономер является плохим растворителем для полимера. Хотя при этом полимер и не выделяется в отдельную фазу, но его макромолекулы сильно свернуты, т. е. происходит своеобразное микро-

расслоение, что приводит к снижению скорости бимолекулярного обрыва цепей и к автоускорению полимеризации.

Создание общей количественной кинетич. теории радикальной Г. п., описывающей общую скорость реакции и скорость образования полимера в каждой из фаз, по-видимому, чрезвычайно сложная задача, поскольку скорости элементарных реакции в гетерофазных системах зависят от скоростей диффузионных процессов и не связаны непосредственно с истинными кинетич. параметрами этих реакций.

Существенная информация о механизме Г. п. может быть получена путем изучения *молекулярно-массового распределения* (ММР) продуктов Г. п. Анализ ММР при Г. п. основан на следующих соображениях. Полимеризация в гетерофазных системах происходит одновременно в нескольких фазах, каждая из к-рых характеризуется своей концентрацией мономера, скоростью инициирования, скоростью и механизмом обрыва. Кроме того, в системе может происходить ряд межфазных реакций инициирования и обрыва цепи. Из самых общих соображений следует, что полимеры, полученные в каждой из фаз, будут отличаться друг от друга значениями мол. масс. Количество полимера, образовавшегося в каждой из фаз, должно быть однозначно связано со скоростями полимеризации в них, т. е. с общим механизмом Г. п.

Рассмотрим теоретич. вывод ММР для случая бифазной полимеризации при инициировании в гомогенном р-ре мономера. В этом случае растущие радикалы, возникшие в мономерной фазе, могут либо закончить свой рост в этой фазе, либо быть поглощенными полимерной фазой, где и будут продолжать рост, но уже с другой скоростью. Обрыв радикалов, застрявших в частичках полимерной фазы, наступает в результате межфазной реакции захвата частичками полимера единичных радикалов из жидкой фазы или вследствие реакций радикалов в пределах полимерной фазы. Распределение растущих радикалов по длинам в мономерной фазе выражается функцией вида:

$$q(M) = \alpha e^{-\alpha M} \qquad (1)$$

где $q(M)$ — функция распределения, M — мол. масса, α — параметр, характеризующий вероятность обрыва растущей цепи. Для перехода от распределения растущих радикалов к распределению макромолекул необходимо задаться механизмом гибели растущих радикалов. В случае обрыва путем диспропорционирования мгновенное распределение молекул в жидкой фазе будет совпадать с распределением растущих цепей. Поэтому:

$$S(M) = \alpha e^{-\alpha M} \qquad (2)$$

где $S(M)$ — функция распределения молекул, возникших в мономерной фазе. ММР полимера, образовавшегося в полимерной фазе, можно рассматривать как рекомбинационное распределение захваченных частичками полимера радикалов с выросшими на них отрезками молекул. Тогда:

$$q(M) = \int_0^M q(\xi) \cdot f(M-\xi)\, d\xi \qquad (3)$$

где $q(M)$ — функция распределения молекул, возникших в полимерной фазе, $q(\xi)=\alpha e^{-\alpha\xi}$ — функция распределения радикалов, захваченных полимерной фазой, $f(M-\xi)=\beta e$ — функция распределения отрезков молекул, выросших в полимерной фазе на захваченных радикалах. Подставляя в (3) значения q и f, получаем:

$$q(M) = \frac{\alpha\beta}{\alpha-\beta}\left(e^{-\beta M} - e^{\alpha M}\right) \qquad (4)$$

Максимум на соответствующей функции распределения сдвинут по сравнению с максимумом функции $S(M)$ в сторону больших молекулярных масс. Полная функция распределения равна:

$$q(M) = AS(M) + (1-A)\, q(M) \qquad (5)$$

где A соответствует доле молекул, образовавшихся в жидкой фазе. Т. о., распределение оказывается бимодальным. Полимодальность функции распределения — характерная черта радикальной Г. п. и для др. механизмов обрыва цепи. Экспериментальные данные подтверждают, что при переходе от гомофазной к гетерофазной полимеризации одного и того же мономера унимодальная кривая распределения переходит в мультимодальную.

Другая характерная особенность ММР при Г. п.— его зависимость от глубины превращения, т. е. от количества полимерной фазы. Увеличение размеров и числа частиц полимера обусловливает большую эффективность захвата ими радикалов из жидкой фазы. Поэтому доля макромолекул, образовавшихся в р-ре, убывает с ростом глубины конверсии, что выражается в изменении соотношения площадей пиков, соответствующим макромолекулам, выросшим в каждой из фаз. Анализ детального механизма Г. п. путем изучения ММР сводится к определению числа максимумов, отнесению их к внутрифазным и межфазным процессам образования полимера, определению количества получающегося в каждой из фаз полимера, исследованию изменения скорости полимеризации в каждой из фаз системы со степенью конверсии в зависимости от природы и растворяющей способности среды и т. д.

При сополимеризации в гетерофазных системах, исходя из общих закономерностей Г. п., следует ожидать, что образование сополимера должно идти в нескольких фазах. Если относительная растворимость или сорбция сополимеризующихся мономеров полимерной фазой не одинаковы, то их концентрация в полимерной и мономерной фазах будут различаться. Следствие этого — композиционная неоднородность получаемого полимера и изменение состава сополимера и внутримолекулярного распределения звеньев по сравнению с сополимеризацией в гомогенных условиях. Эффект определяется не только различиями в растворимости или в сорбции, но и относительными скоростями образования полимера в каждой из фаз, причем последние, как уже упоминалось, зависят от глубины конверсии. Так, при гетерофазной сополимеризации акрилонитрила с этилметакрилатом сополимер оказывается обогащенным акрилонитрилом, сильнее сорбирующимся на частицах образующегося сополимера, где в основном и происходит образование полимера.

Г. п. по ионному механизму изучена в гораздо меньшей степени, чем по радикальному; специфич. влияние гетерофазности системы проявляется для подобных систем слабее вследствие отсутствия бимолекулярного обрыва растущих цепей. Обособление растущих цепей в осадке полимерной фазы в ряде случаев, напр. при полимеризации формальдегида, может быть фактором, ограничивающим мол. массу получаемого полимера.

Лит. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, пер. с англ., М., 1961; Френкель С. Я., Введение в статистическую теорию полимеризации, Л., 1965, Faserforschung und Textiltechnik, 12, H 4, 133 (1961), Фурукава Дж., Саегуса Т., Полимеризация альдегидов и окисей, пер. с англ., М., 1965. *В. П. Зубов.*

ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ (hetero-chain polymeres, Heterokettenpolymere, polymères a hèterochaines) — полимеры, основная цепь к-рых содержит не менее двух различных атомов в элементарном звене.

ГЕТЕРОЦИКЛОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ — см. *Циклических мономеров полимеризация.*

ГЕТИНАКС (getinaks) — слоистый пластик на основе бумаги.

Наполнитель и связующее. Для изготовления Г. электротехнич. 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. Декоративный Г. получают из бумаги на основе сульфитной целлюлозы или смеси сульфитной и хлопковой целлюлоз. Для изготовления плиточного материала применяют более впитывающую, т. наз. пропиточную бумагу, а для производства намоточных изделий (труб, цилиндров) — менее впитывающую, т. наз. намоточную бумагу. Иногда Г. фольгируют красномедной электролитич. фольгой, облицовывают хлопчатобумажными, стеклянными или асбестовыми тканями. Низкочастотный Г. может иметь впрессованные в материал упрочняющие наполнители (ткань или металлич. сетку).

В качестве связующих при производстве Г. применяют феноло-формальдегидные, эпоксидно-фенольные и меламино-формальдегидные смолы, реже — эпоксидно-феноло-анилино-формальдегидные и мочевино-формальдегидные смолы. Содержание смолы в Г. 40—55%.

Свойства. Ниже приведены основные свойства Г.:

Плотность, *г/см³*	1,25—1,4
Прочность, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
при растяжении	70—160 (700—1600)
при статич изгибе (по основе)	75—150 (750—1500)
Прочность при раскалывании по слоям, *н* (*кгс*)	800—2000 (80—200)
Ударная вязкость, *кн/м*, или *кгс см/см²*	8—20
Водопоглощение за 24 *ч*, *г/дм²*	0,3—0,6
Теплостойкость по Мартенсу *, °С	150
Нагревостойкость **, °С	115—125
Уд поверхностное электрич. сопротивление, *Гом* (*ом*)	10—100 (10^{10}—10^{11})
Тангенс угла диэлектрич потерь при 1 *Мгц*	0,07—0,10

* Для асбогетинакса 185 °С ** Темп-ра, к-рую материал «выдерживает» в воздушном термостате в течение 2 *ч* без образования вздутий, трещин, пузырьков Для асбогетинакса этот показатель составляет 150 °С

Изделия, полученные из пропиточной бумаги, обладают лучшими электроизоляционными свойствами, особенно в условиях повышенной влажности.

Получение. Для получения листового Г. бумагу пропитывают спиртовым или водно-спиртовым р-ром смолы (т. наз. лаковый метод). Полученные листы сушат, режут, собирают в пакеты и прессуют. В случае использования феноло-формальдегидных смол давление прессования составляет 10—15 *Мн/м²* (100—150 *кгс/см²*), время выдержки 4—5 *мин* на 1 *мм* толщины готового Г., температура 150—160° С. После выдержки материал охлаждается под давлением. Дополнительная термообработка производится путем ступенчатого нагрева (до 120—130 °С) в масле или воздушных термостатах. Для получения фольгированных материалов на фольгу (обычно медную) наносят связующее; после его высыхания фольгой обкладывают пакет (с одной или двух сторон), к-рый прессуют на гидравлич. прессах по описанной выше технологии.

Технология изготовления цилиндров из лакированной бумаги, имеющей слой связующего только с одной стороны (содержание смолы 28—35%), следующая: пройдя через систему валков (140—160° С) намоточного станка, бумага наматывается на металлич. оправку; смола при этом плавится и склеивает слои бумаги. Из пропитанной бумаги (содержание смолы 55—60%) намоточные изделия обычно изготовляют в две стадии: 1) холодная намотка заготовки и 2) укатка ее на станке с горячими валками. После этого трубки и цилиндры подвергают тепловой обработке (130—140° С, 2—24 *ч* и более в зависимости от толщины изделия) в воздушных термостатах или с помощью токов высокой частоты. Термообработанные изделия снимают с оправок с помощью волочильного стана. Намоточные изделия из лакированной бумаги дополнительно лакируют бакелитовым лаком. При изготовлении специальных конденсаторных трубок между слоями бумаги закладывают алюминиевую фольгу.

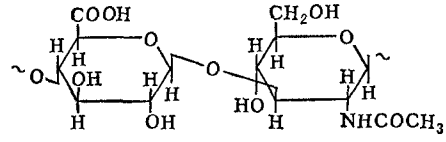
Переработка и применение. Основную массу деталей из Г. изготовляют *механической обработкой*: штампованием, фрезерованием, распиловкой, сверлением, а также обтачиванием.

Г. применяют в качестве электроизоляционного материала для длительной работы при темп-рах от —65 до 105° С. Г. широко используют в производстве электромашин, телефонной аппаратуры, как высоковольтную изоляцию в трансформаторах и др. аппаратах, радиотехнике и др. Из фольгированного Г. изготовляют печатные схемы. Благодаря относительно низкой стоимости Г. применяют для изготовления различного рода панелей, крышек, втулок, шестерен, шайб и др. Намоточные изделия применяют для изготовления каркасов катушек индуктивности, высокочастотных контуров и др. Декоративный Г. используют для облицовки мебели, в судостроении, в строительстве.

О пластике на основе бумаги из синтетич. волокон см. *Органогетинакс*.

Лит Барановский В. В., Шугал Я Л., Слоистые пластики электротехнического назначения, М, 1963, Справочник по электротехническим материалам, т 1, М, 1958, Справочник по пластическим массам, под ред М И. Гарбара [и др.], М., 1967, с. 367, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v 8, N. Y — L —[a. o], 1968, p 121—63. *Б. А. Киселев.*

ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА (hyaluronic acid, Hyaluronsäure, acide hyaluronique) — линейный *полисахарид*, построенный из регулярно чередующихся остатков β-D-глюкопиранозилуроновой к-ты с моносахаридным заместителем в положении 4 и 2-ацетамидо-2-дезокси-β-D-глюкопиранозы с заместителем в положении 3:



Свойства Г. к зависят от метода выделения и источника получения. Обычные препараты имеют мол. массу порядка 10^6. Г. к. растворима в воде и нерастворима в большинстве органич. растворителей.

В нативном состоянии Г. к. образует комплексы с белками; содержание последних достигает 30%.

Г. к. широко распространена в тканях животных и человека. Наиболее удобные для выделения источники Г. к.— стекловидное тело, синовиальная жидкость крупного рогатого скота и пупочные канатики человека. Г. к. могут синтезировать и нек-рые бактерии. Описаны многочисленные методы выделения Г. к. Наиболее удобна предварительная обработка ткани пепсином и трипсином для разрушения белка, окончательная очистка от белка экстракцией хлороформом с н-амиловым спиртом и осаждение Г. к. сульфатом аммония и пиридином. Выход гиалуроната натрия по этой схеме достигает 5,6% от массы сухой ткани. При выделении небольших количеств полисахарида хорошие результаты дает фракционное осаждение хлористым цетилпиридинием или хроматография на эктеола-целлюлозе.

Лит. см при ст *Гепарин*. *А И. Усов.*

ГИБКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ (flexibility of macromolecules, Biegsamkeit von Makromolekülen; flexibilité des macromolécules) — способность полимерных цепей изменять свою конформацию в результате внутримолекулярного (микроброунова) теплового движения звеньев (равновесная, или термодинамическая, гибкость) или же под влиянием внешних механических, в частности гидродинамических, сил (кинетическая, или механическая, гибкость). Г. м. обусловлена тем,

что мономерные звенья при тепловом или любом ином движении вращаются вокруг простых (одиночных) связей основной цепи. Любое изменение конформации макромолекул сопряжено с серией таких элементарных поворотов. Свобода поворотов ограничена гл. обр. вследствие взаимодействия боковых групп соседних звеньев. Интенсивность взаимодействий и соответственно степень торможения характеризуются функцией, имеющей смысл потенциальной энергии. Эта функция $U(\varphi)$ наз. потенциалом торможения; дуговой угол φ, в пределах к-рого звено может совершать вращательные колебания (рис. 1), является характеристикой жесткости макромолекулы (часто этим термином удобнее пользоваться, чем «гибкостью»).

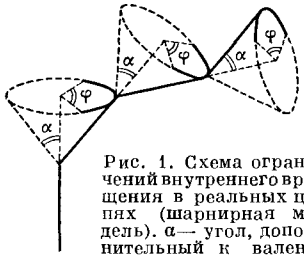


Рис. 1. Схема ограничений внутреннего вращения в реальных цепях (шарнирная модель). α — угол, дополнительный к валентному.

Г. м.—одна из важнейших характеристик полимерной молекулы, с к-рой связаны основные макроскопические термомеханич. и релаксационные свойства полимерных систем и необычные свойства р-ров полимеров. Согласно определению, данному выше, Г. м., выражаемая через $U(\varphi)$, является «внутренним» свойством макромолекул; внешние факторы — взаимодействие с р-рителем или соседними цепями — ограничивают подвижность цепи (к-рую иногда путают с гибкостью). Формально для оценки воздействия внешних факторов можно к $U(\varphi)$ добавить потенциал межмолекулярных взаимодействий. Однако отдельные макромолекулы оказываются при этом обезличенными, и соответственно «кажущаяся гибкость» уже зависит не только от химич. структуры цепи, но и от ряда внешних факторов. Поэтому однозначные численные выражения гибкости возможны лишь для изолированных цепей; на опыте этому соответствуют измерения, проводимые в предельно разб. р-рах.

Равновесная (термодинамическая) гибкость. Этот вид Г. м. проще всего определяется отношением среднеквадратичных размеров, принимаемых свернутой в статистич. клубок цепью в т. наз. θ-растворителе (см. *Флори θ-температура*), к размерам, к-рые эта же цепь имела бы при абсолютно свободном вращении звеньев. В последнем случае размеры макромолекул можно определить по ф-ле

$$\langle \overline{h^2} \rangle_0^{1/2} = \left(Z b_0^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \right)^{1/2} \qquad (1)$$

где $\langle \overline{h^2} \rangle_0^{1/2}$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи; Z — степень полимеризации макромолекулы; b_0 — «сухая» длина мономерного звена; α — угол, дополнительный к валентному (см. рис. 1). Заторможенность вращения приводит к увеличению размеров цепи при сохранении конформации статистич. клубка. Для реальных макромолекул в θ-растворителе размеры цепи можно оценить по ф-ле

$$\langle \overline{h^2} \rangle^{1/2} = \langle \overline{h^2} \rangle_0^{1/2} \psi [U(\varphi)] \qquad (2)$$

Функция потенциала торможения ψ м. б. определена экспериментально. Определение «невозмущенных» размеров именно в θ-растворителе необходимо для того, чтобы исключить «внешние» ограничения подвижности, упомянутые выше. В табл. 1 приведены для ряда полимеров отношения $\langle \overline{h^2} \rangle^{1/2} / \langle \overline{h^2} \rangle_0^{1/2}$, являющиеся численной характеристикой равновесной Г. м.

Другой способ оценки равновесной гибкости связан с представлением о статистич. элементе Куна, или статистич. *сегменте макромолекулы*. В любой реальной цепи можно определить такую последовательность n звеньев, что угловая ориентация $(i+n)$-го звена м. б. любой по отношению к звену i. Эта последовательность и представляет собой сегмент. Реальная макромолекула м. б. представлена состоящей из N сегментов длиной A со степенью полимеризации χ (рис. 2). При этом

$$\langle \overline{h^2} \rangle^{1/2} = AN^{1/2} \text{ и } L = AN \qquad (3)$$

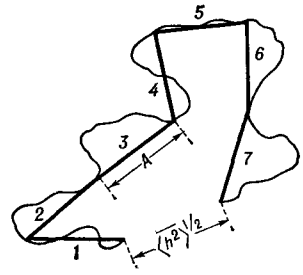


Рис 2. Схема разбивки реального клубка на статистические элементы Куна (выбор семи элементов совершенно произволен и служит только для иллюстрации).

где L — длина вытянутой цепи с недеформированными валентными углами.

Еще один метод определения равновесной Г. м. связан с представлением о «червеобразной» (персистентной) цепи с непрерывной кривизной (рис. 3). Здесь мерой жесткости является персистентная длина макромолекулы a, равная величине проекции вектора среднеквадратичного расстояния между концами клубка на направление касательной к началу клубка (т. е. на направление первой связи цепи) при $Z \to \infty$. Средний косинус угла закручивания равен

$$\overline{\cos\varphi} = e^{-L/a} \qquad (4)$$

причем можно показать, что $a = A/2$. Поэтому на первый взгляд характеристики гибкости a и A (или χ) идентичны. Существенно, однако, что методы (гл. обр. рентгеноструктурный анализ) определения a не связаны с ограничениями, накладываемыми длиной или подвижностью цепи. Действительно, если $Z \leqslant \chi$ или $\chi/2$ (что соответствует a), цепочка практически не способна изменить конформацию, но это не значит, что ее равновесная гибкость уменьшилась: просто размер цепи слишком мал, чтобы она могла проявиться. (То же можно сформулировать иначе: гибкость сохраняется, но ограничивается подвижность; этим еще раз подчеркивается физич. различие обоих понятий, хотя они и взаимосвязаны). Однако a можно измерить непосредственно и в этом случае и оценить Г. м. независимо от Z. Чем больше a, тем больше жесткость. Для жесткой палочки $\overline{\cos\varphi} = 0$ и $a = \infty$, т. е. вся цепь как бы обращается в один сегмент; в этом случае, однако, понятие сегмента вряд ли сохраняет смысл. Заметим еще, во избежание недоразумений, что угол закручивания φ в моделях шарнирной (см. рис. 1) и персистентной (см. рис. 3) цепи один и тот же; иными словами, угол Ψ на рис. 3 равен: $\Psi = \arccos(\overline{\cos\varphi})$ (разумеется, $\cos\overline{\varphi} \neq \overline{\cos\varphi}$).

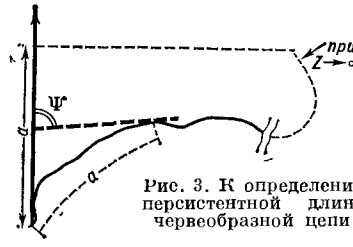


Рис. 3. К определению персистентной длины червеобразной цепи.

Поскольку равновесная гибкость выражается через размеры невозмущенного (в θ-точке) статистич. клубка, то для определения ее пригоден любой экспериментальный метод, позволяющий определить размеры цепи и Z [светорассеяние, малоугловое рассеяние рентгеновых лучей (см. *Рентгеноструктурный анализ*), *седиментация* в ультрацентрифуге, свободная диффузия, определение *вязкости характеристической* и др.].

Представления о равновесной гибкости, так или иначе сводимые к степени свернутости цепи, неприменимы к макромолекулам блок- или привитых сополимеров, многих дифильных сополимеров и биополимеров. Вследствие сильных избирательных внутрицепных взаимодействий такие макромолекулы могут принимать

Таблица 1. Характеристики равновесной гибкости некоторых полимеров *

Полимер	$\frac{\langle \overline{h^2} \rangle^{1/2}}{\langle \overline{h^2} \rangle_0^{1/2}}$	A, нм (Å)	χ	T_c, К
Полиэтилен	2,3—2,4	2,08 (20,8)	8,3	—
Полипропилен	2,4	2,17 (21,7)	8,6	—
Полиизобутилен	2,2	1,83 (18,3)	7,3	—
Поливинилхлорид	2,8	2,96 (29,6)	11,7	353
Полистирол	2,2—2,4	2,00 (20,0)	7,9	354
Поли-β-винилнафталин	3,2	3,87 (38,7)	15,4	—
Полиакрилонитрил	2,6—3,2	3,17 (31,7)	12,6	500
Поливинилацетат	2,1—2,3	1,74 (17,4)	6,9	301
Полиметилметакрилат	1,8—2,2	1,51 (15,1)	6,0	373
Полиоктилметакрилат	2,3	2,00 (20,0)	7,9	—
Полилаурилметакрилат	2,85	3,07 (30,7)	12,2	—
Полидиметилсилоксан	1,4—1,6	1,40 (14,0)	4,9	Ок 150
Полиметилфенилсилоксан	1,5	1,40 (14,0)	4,9	
Полибутадиен	1,7	—	—	233
цис-Полиизопрен (натуральный каучук)	1,7	—	—	203
транс-Полиизопрен (гуттаперча)	1,45	—	—	—
Полихлоропрен	1,4	—	—	233
Этилцеллюлоза	4,0	20 (200)	20	—
Тринитроцеллюлоза	4,2	20 (200)	20	—
Полиэтиленоксид	1,4	—	—	—
Полиметиленоксид	2,0	—	—	—
Полипропиленоксид	1,6	—	—	—
Полиэфиры сложные	1,3—1,8	—	—	Ок. 250 (линейные)
Найлон-6,6	2,1	1,66 (16,6)	6,6	—
Др. полиамиды	1,65—1,85	—	—	Ок 350 (линейные)
Полиакриламид	2,72	—	—	—
Полиметилакрилат	2,05	—	—	280

* χ — степень полимеризации статистич сегмента. Для сопоставления в ряде случаев приводится темп-ра стеклования T_c.

конформации, сильно отличающиеся от статистич. клубка; подвижность всех или значительной части звеньев подавлена, и возвращение к конформации клубка при изменении темп-ры или р-рителя происходит очень резко, будучи по физич. смыслу аналогично фазовому превращению (этот особый тип жесткости иногда наз. структурной жесткостью).

Кинетическая (механическая) гибкость. Во внешнем, обычно гидродинамическом, поле макромолекула может проявлять подвижность (включая изменение формы или размеров) в целом или на отдельных участках цепи. Определяя минимальный участок цепи, способный при внешнем воздействии изменять форму, т. е. проявлять гибкость, как кинетический сегмент, можно охарактеризовать «ответ» изолированной макромолекулы на внешнее воздействие целым спектром времен запаздывания, или релаксации (см. *Релаксационные явления*). Ситуация здесь аналогична разложению функции, описывающей сложное колебательное движение, в ряд Фурье. Участки струны, соответствующие гармоникам или обертонам, аналогичны участкам макромолекулы, перестройка к-рых определяет перестройку макромолекулы в целом. С деформацией малых участков связаны малые времена релаксации и т. д. Но отсюда уже видно, что, в отличие от статистич. сегмента, длина кинетич. сегмента даже у изолированной молекулы не является константой и зависит от скорости воздействия. В квазиравновесных условиях (очень медленная деформация) она близка к длине статистич. сегмента; при очень быстрой деформации вся макромолекула ведет себя как абсолютно жесткая («превращается» в один кинетич. сегмент), ибо не успевает деформироваться. Поэтому более или менее однозначная оценка кинетич. сегмента изолированных макромолекул и вообще кинетич. гибкости м. б. произведена лишь в экспериментах, где цепи деформируются в стационарном режиме. Мерой кинетич. гибкости является в этом случае внутренняя вязкость B, определяемая из соотношения

$$F = -B\frac{dh}{dt} \qquad (5)$$

где F — деформирующая сила; dh/dt — скорость деформации (растяжения) макромолекулы. Параметр B связан с подвижностью (см. выше): чем больше Z, тем бо́льшую деформацию способна претерпеть цепь, т. е. тем меньше B. Эта неоднозначность устраняется при введении коэфф. жесткости $\gamma = BZ$, который уже от Z не зависит (ибо $B \sim 1/Z$) и выражается через $\cos\varphi$ или a.

При переходе к конденсированным системам основные закономерности для кинетич. гибкости сохраняются, но осложняются из-за межцепных взаимодействий, дополнительно ограничивающих свободу вращения звеньев. Тем не менее представление о кинетич. гибкости лежит в основе подразделения всех практически важных полимеров на эластомеры и стекла. Кинетич. гибкость в конденсированных системах начинает проявляться выше темп-ры стеклования T_c, к-рая может служить качественной мерой Г. м. По аналогии с кинетич. сегментом можно определить механический сегмент как эквивалентную цепь, по достижении длины к-рой T_c перестает зависеть от Z. При известных мол. массе или Z размер механич. сегмента м. б. оценен из термомеханич. кривых по ф-ле, аналогичной ур-нию Вильямса — Ланделла — Ферри, но выведенной значительно раньше В. А. Каргиным и Г. Л. Слонимским:

$$N_к = \exp\left[\frac{C(T_т - T_c)}{D + (T_т - T_c)}\right] \qquad (6)$$

Здесь $N_к$ — число механич. сегментов в цепи (равное $Z/\chi_к$, где $\chi_к$ — степень полимеризации механич. сегмента); $T_т$ — темп-ра текучести; C и D — эмпирич. константы для данного полимера. Напомним, что, в отличие от N и χ, $N_к$ и $\chi_к$ зависят от способа определения T_c и $T_т$. Поэтому, хотя интервал $\Delta T = T_т - T_c$ и зависит от Z, ф-ла (6) может использоваться для приближенных оценок Z лишь при ряде оговорок. Сама же по себе зависимость ΔT от Z снова характеризует увеличение подвижности или числа возможных конформаций цепи с ее удлинением, будучи в этом смысле аналогична зависимости внутренней вязкости от Z.

Выше $T_т$, т. е. в условиях, когда расплав способен к истинному течению, вязкость его является функцией Z, следуя закону $\eta = KZ^b$. Для большинства исследованных полимеров показатель степени b по достижении Z и концентрацией (в случае р-ров) нек-рых предельных значений становится равным 3,4. Коэфф. K зависит от концентрации, становясь при тех же условиях пропорциональным ее пятой степени. Теплота активации вязкого течения до определенного предела также растет с Z, принимая затем постоянное значение. Это значение Z м. б. другой мерой длины механического (или «реологического») сегмента, к-рая не обязательно совпадет с оценкой по ф-ле (6). Впрочем, в соответствии с описанными релаксационными принципами, даже ф-ла (6) при изменении режима измерения приведет к изменению $N_к$.

Некоторые макроскопические проявления гибкости макромолекул. Одно из технически важных проявлений кинетич. гибкости связано с ориентационными процессами, или продольным течением. При сведении к мини-

муму проскальзывания цепей одноосное растяжение выше $T_т$ приводит к непрерывному разворачиванию клубков, т. е. обеднению их конформационного набора, что эквивалентно (см. выше) уменьшению их кинетич. гибкости или увеличению механич. сегмента. На макроскопич. уровне это проявляется как увеличение продольной вязкости с ростом деформации (или скорости деформации) и механич. стеклование. Явления этого рода особенно важны при формовании химич. волокон.

Таблица 2. Температура стеклования и термодинамические характеристики плавления некоторых полимеров

Полимер	$t_с$, °C	$t_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, *кдж* (*кал*) *	$\Delta S_{пл}$, *дж*/К (*кал*/К) **
Полиизопрен				
цис-	—70	28	4,5 (1050)	4,81 (1,15)
транс-	—	74	12,7 (3040)	12,2 (2,92)
Полистирол изотактический	81—100	239	8,4 (2000)	8,16 (1,95)
Полихлоропрен	—40	80	8,4 (2000)	7,91 (1,89)
Полиакрилонитрил	Ок 300	317	5,0 (1200)	4,2 (1,0)
Политетрафторэтилен	—150	327	6,1 (1460)	6,07 (1,45)
Полиэтилентерефталат	Ок 50	267	23 (5500)	7,1 (1,7)
Тринитроцеллюлоза	>500	>700	3,4—5,9 (900—1500)	3,1 (0,75)
Трибутират целлюлозы	—	207	12,6 (3000)	13 (3,1)
Трикаприлат целлюлозы	—	116	13,0 (3100)	16,7 (4,0)

* В расчете на мономерное или повторяющееся звено ** На одну связь цепи

Проявления термодинамической гибкости в конденсированных системах связаны с кристаллизацией, плавлением и растворением. Так, большие энтропии растворения полимеров связаны именно с размерами и термодинамич. гибкостью, т. е. числом разрешенных конформаций, к-рые цепь может принять в р-ре. Гибкостью определяются и фазовые равновесия в системе полимер — растворитель. Действительно, в р-ре абсолютно жестких стержневидных макромолекул (как правило, обладающих структурной жесткостью — см. выше) уже при очень малых концентрациях возникает вторая — жидкокристаллическая, или «тактоидная», фаза. В нек-рых случаях прямое взаимодействие («комплексообразование») с растворителем приводит к столь резким изменениям функции $U(\varphi)$, что растворение протекает в заведомо энергетически невыгодных условиях. В др. случаях неспособный к кристаллизации в сухом виде полимер при определенном соотношении концентраций полимера и растворителя приобретает эту способность.

Мы кратко рассмотрели термодинамические эффекты. Не меньшую роль, чем в рассмотренных термодинамич. эффектах, гибкость играет и в кинетике кристаллизации и растворения. В процессе кристаллизации гибкость определяет возможность переупаковок цепей, ведущих к образованию зародышей кристаллов; скорость кристаллизации всегда максимальна при нек-рой темп-ре, лежащей между $T_с$ и темп-рой плавления $T_{пл}$.

Энтропия плавления $\Delta S_{пл}$, равно как и энтропия растворения, также зависит от термодинамич. гибкости, а значит, м. б. и ее мерой. Действительно, и плавление, и растворение связаны с резким увеличением подвижности (т. е. числа разрешенных конформаций) цепей. Поэтому чем больше термодинамич. гибкость, тем больше и $\Delta S_{пл}$. Поскольку же $T_{пл}=\frac{\Delta H_{пл}}{\Delta S_{пл}}$ (где $\Delta H_{пл}$ — теплота плавления), ясно, что чем больше жесткость цепи, тем выше и теплостойкость полимера и соответственно тем ниже его растворимость.

Т. о., имеется тесная связь между Г. м. и такими показателями, как высокоэластичность, $T_с$ и $T_т$, кинетич. и термодинамич. характеристики кристаллизации, плавления, растворения, ориентации и т. п. Табл. 2 показывает существование очевидных качественных корреляций между нек-рыми из названных характеристик для ряда полимеров, а значит, и корреляций между проявлениями термодинамич. и кинетич. гибкости.

Что касается численных оценок Г. м., основанных на представлениях о сегментах как эффективных или эквивалентных участках цепей, в пределах к-рых проявляется то или иное измеряемое свойство, то всегда следует помнить о широких спектрах времен релаксации, характеризующих поведение как отдельных цепей, так и образца в целом. Поэтому значение Г. м. не может не зависеть от способа или режима (если способ один и тот же) измерения. Чем ближе условия измерения к стационарным, тем лучшего согласия можно ожидать. Однако полностью реализовать стационарные условия при операциях с конденсированными системами практически невозможно. Реально удается лишь «отсечь» бо́льшую или меньшую область релаксационного спектра. (Так, при фиксации ориентации квазиравновесие достигается благодаря тому, что в спектре сохраняются лишь времена релаксации порядка нескольких месяцев и больше). Стационарные условия можно реализовать в опытах с изолированными молекулами (разб. р-ры). Однако такие опыты не охватывают и не позволяют предсказать все технически важные макроскопич. свойства полимеров.

Лит. Волькенштейн М. В., Конфигурационная статистика полимерных цепей, М.— Л., 1959, Бирштейн Т. М., Птицын О. Б., Конформации макромолекул, М., 1964, Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей, Собр. избр. трудов, т. 3, М — Л., 1959, Flory P., Statistical mechanics of chain molecules, N. Y., 1969, Бресслер С. Е., Ерусалимский Б. Л., Физика и химия макромолекул, М.— Л., 1965, гл. 2, Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я., Структура макромолекул в растворах, М., 1964, Френкель С. Я., Введение в статистическую теорию полимеризации, М.— Л., 1965, гл. 2, Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., 1967, Бартенев Г. М., Зуев Ю. С., Прочность и разрушение высокоэластичных материалов, М., 1964, Манделькерн Л., Кристаллизация полимеров, М — Л., 1966, Джейл Ф., Полимерные монокристаллы, Л., 1968, дополн. 1, Brandrup I., Immergut E. H., Polymer handbook, N. Y., 1966

С. Я. Френкель.

ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗА, целлюлоза II (hydrated cellulose, Hydratzellulose, hydrate de cellulose) — одна из структурных модификаций *целлюлозы*. Г. получается из другой структурной модификации — природной целлюлозы (целлюлозы I): 1) осаждением из р-ра; 2) обработкой конц. (17—35%) р-рами щелочей и последующим разложением щелочной целлюлозы; 3) этерификацией и последующим омылением сложных эфиров; 4) размолом. Из Г. состоят *вискозные волокна* и *медноаммиачные волокна*, к-рые поэтому называют гидратцеллюлозными.

Превращение природной целлюлозы в Г. сопровождается изменением пространственного расположения звеньев макромолекул целлюлозы. Г., особенно полученная переосаждением из р-ров, превосходит природную целлюлозу по гигроскопичности, интегральной теплоте смачивания, растворимости в щелочах и реакционной способности в водной среде. В отсутствие влаги реакционная способность Г. обычно ниже, чем у природной целлюлозы (напр., высушенный вискозный шелк, представляющий собой Г., ацетилируется медленнее хлопкового волокна). Однако, если высушенное гидратцеллюлозное волокно обработать водой, а затем вытеснить воду ледяной уксусной к-той, то скорость ацетилирования этого волокна будет значительно выше, чем хлопкового. Вероятная причина этого — наличие у гидратцеллюлозных волокон более тонких субмикроскопич. каналов, в к-рые не могут проникнуть громоздкие

молекулы уксусной к-ты, но свободно проникают молекулы воды, что приводит к частичному разрыву водородных связей между макромолекулами целлюлозы.

Переход природной целлюлозы в Г.— обратимый процесс: при нагревании щелочной целлюлозы в глицерине при 250 °С или гидратцеллюлозных волокон в жидкостях, вызывающих набухание, при 150 °С, Г. превращается в природную целлюлозу.

Лит. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н., Химия целлюлозы и ее спутников, М.— Л., 1953, Никитин Н. И., Химия древесины и целлюлозы, М.— Л., 1962, Успехи химии целлюлозы и крахмала, под ред. Дж. Хонимена, пер. с англ., М., 1962, Шарков В. И., Усп. хим., **36**, в. 2, 312 (1967).

К. П. Хомяков.

ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ВОЛОКНА — см. *Волокна искусственные*, *Гидратцеллюлоза*.

ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ПЛЕНКИ (hydrated cellulose films, Hydratzellulosefilme, films d'hydrate de cellulose) — пленки, формируемые из щелочных р-ров ксантогената целлюлозы (вискозы) или получаемые омылением ацетилцеллюлозной пленки. Пром-сть выпускает Г. п. в основном из вискозы, т. наз. целлофан. Метод получения Г. п. из ацетилцеллюлозной пленки, несмотря на хорошие механич. свойства получаемых пленок, не нашел широкого промышленного применения из-за ряда технологич. затруднений. В настоящей статье описаны только Г. п. из вискозы.

Получение. Г. п. из вискозы получают целлофановым и транспаритовым методами. Технология приготовления вискозы для производства Г. п. отличается от применяемой в пром-сти при получении вискозного волокна (см. *Вискоза*) продолжительностью стадии созревания вискозы (~90 *ч* для пленки и 18—30 *ч* для волокна).

Целлофановый метод наиболее распространен в пром-сти. По этому методу вискозу через фильтр равномерно подают в фильеру с щелевидным отверстием. Нижняя часть фильеры погружена в осадительную ванну на 20—25 *мм*. Длина щели фильеры должна

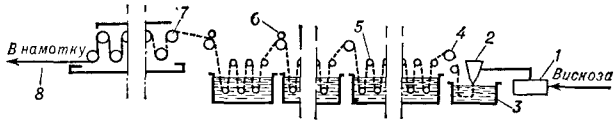


Рис. 1. Схема целлофановой машины: *1* — тарельчатый фильтр, *2* — фильера, *3* — ванна (барка), *4* — передаточные валы для пленки, *5* — передаточные валы в ваннах, *6* — отжимные валы, *7* — сушильные цилиндры.

быть больше заданной ширины готовой пленки, т. к. при формовании и последующей обработке пленка усаживается на 40—45%. Из фильеры вискоза попадает в специальный р-р (осадительную ванну), где происходит формование пленки вследствие осаждения ксантогената целлюлозы и его омыления. В зависимости от того, как проводят эти процессы (осаждение или омыление) — одновременно или последовательно, различают соответственно одно- и двухванный способы формования Г. п. При двухванном способе осаждение ксантогената целлюлозы проводят в смеси р-ров $(NH_4)_2SO_4$ и Na_2SO_4, а омыление — в разб. р-ре H_2SO_4. При однованном способе (наиболее распространенном) осадительной ванной служит смесь р-ров Na_2SO_4 и H_2SO_4, взятых примерно в эквимолярном соотношении. Скорость формования целлофана в обоих случаях составляет 30—100 *м/мин*.

Пленку, используемую в качестве оболочки для колбасных изделий, формуют в виде полой тонкостенной трубки, применяя фильеру с кольцевой щелью. Вискоза, вытекающая из фильеры, подвергается воздействию осадительной ванны не только с наружной, но и с внутренней стороны в результате введения осадительной ванны в образующуюся оболочку через трубку, расположенную в центре фильеры.

Свежесформированная пленка проходит через последовательно расположенные емкости, в к-рых циркулируют различные р-ры, и подвергается промывке, десульфурации и пластификации. Иногда перед пластификацией пленку отбеливают и красят. Затем пленку сушат и наматывают в рулоны. Пластификатором для Г. п. обычно служит глицерин. Вместо него могут быть применены маннит, пентаэритрит, а также оксикислоты.

Г. п. сушат на полых цилиндрах (сушильных барабанах), обогреваемых изнутри горячей водой. Для ускорения сушки пленка дополнительно обдувается горячим воздухом. Темп-ра сушки не должна превышать 75 °С во избежание частичного улетучивания пластификатора (глицерина). Влажность пленки, поступающей на сушку, составляет 300—350%, после сушки — 10—12%. Высушенную пленку (ширина ее обычно 1250 *мм*) наматывают в рулоны массой 60—100 *кг*.

При получении Г. п. транспаритовым методом вискозу с помощью разливочного приспособления (мажущей фильеры) наносят на поверхность вращающегося барабана диаметром ок. 3 *м*, нижняя часть к-рого погружена в осадительную ванну (такую же, как при целлофановом методе). По выходе из ванны пленку сматывают с барабана и подвергают тем же обработкам, что и при целлофановом методе. Достоинство транспаритового метода — получение пленки с высокой прозрачностью и без «полосатости» (штрихов). Недостаток метода — низкая производительность.

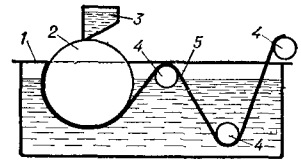


Рис. 2. Схема головной части транспаритной машины: *1* — ванна (барка), *2* — формовочный барабан, *3* — фильера, *4* — валы для пленки, *5* — пленка.

Свойства. Г. п. обладают высокой паро- и влагопроницаемостью, высокой стойкостью к действию жиров. В продольном направлении вследствие ориентации прочность Г. п. всегда выше, а относительное удлинение — ниже, чем в поперечном направлении. Однако получать высокоориентированные пленки в большинстве случаев нецелесообразно, т. к. они имеют низкую прочность при изгибе. Гидратцеллюлозная пленка, используемая как упаковочный материал, имеет титр (в *г/м*²) 35, прочность при растяжении в продольном направлении не менее 75 *Мн/м*² (7,5 *кгс/мм*²), в поперечном 35 *Мн/м*² (3,5 *кгс/мм*²), а относительное удлинение соответственно не менее 10% и 14% (в мокром состоянии прочность на 65—70% меньше). Содержание глицерина в таких пленках составляет 12—16%.

Нек-рые свойства Г. п. приведены в таблице.

Модификация. В результате модификации получают Г. п., к-рые обладают пониженной паро- и влагопроницаемостью, хорошо перерабатываются в изделия методом тепловой сварки, не слипаются при хранении в рулонах. Применяют следующие методы модифицирования Г. п.: дублирование с пленкой из полиэтилена или др. полимеров, лакирование, обработка т. наз. антиблоком (водной суспензией меламино-формальдегидной смолы).

Дублирование проводят на машине-ламинаторе, к-рая снабжена экструзионной головкой и обычно размещается в одну линию с целлофановой машиной. Скорость дублирования можно регулировать от 20 до 100 *м/мин*, а ширину наносимого покрытия от 1200 до 1800 *мм*. В ламинаторе на Г. п. при помощи экструзионной головки наносят расплав полиэтилена. Затем дублированная пленка проходит зону охлаждения (25—30 °С) и в пластичном состоянии поступает на прижимные валки [давление ок. 1,6 *Мн/м*² (16 *кгс/см*²)],

Свойства гидратцеллюлозных пленок

Виды пленки	Прочность при ударе, *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	Прочность при проколе, *н* (*кгс*)	Число двойных изгибов до разрушения	Показатель паропроницаемости *, *кг/м²* (*г/дм²*)	Показатель водопроницаемости *, *кг/м²* (*г/дм²*)
Целлофан немодифицированный	47 (4,8)	26 (2,6)	2—6	1,0—2,0 (10—20)	1,5—2,5 (15—25)
лакированный нитролаком	47 (4,8)	26 (2,6)	2—6	0,1—0,2 (1,0—2,0)	0,12—0,25 (1,2—2,5)
лакированный лаком на основе сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом	47 (4,8)	26 (2,6)	2—6	0,004—0,008 (0,04—0,08)	0,005—0,01 (0,05—0,1)
Омыленная ацетилцеллюлозная пленка	180 (18)	130 (13)	20	—	—

* Условия испытаний: время—24 *ч*, давление—101 *кн/м²* (1,03 *кгс/см²*), толщина немодифицированной пленки — 25 *мкм*, лакированной — 28 *мкм*.

в результате чего увеличивается сцепление между Г. п. и полиэтиленом. Толщина полиэтиленового покрытия зависит от соотношения скоростей перемещения целлофана и истечения расплава полиэтилена. Так, при соотношении, равном ~ 4, получают покрытие с титром ~ 30.

При лакировании Г. п. выдерживают в среде влажного воздуха (относительная влажность 80%), а затем пропускают через ванну с лаком. После этого пленку подают в сушильную камеру, через к-рую противотоком поступает нагретый воздух. На этой стадии из пленки удаляется большая часть лакового р-рителя. Окончательно высушивается пленка на сушильных цилиндрах. В последнее время стремятся использовать инфракрасные сушильные агрегаты. Для лакирования Г. п. применяют в основном нитроцеллюлозные лаки (см. *Эфироцеллюлозные лаки и эмали*), хотя наилучшее качество покрытия обеспечивают лаки на основе сополимеров винилиденхлорида с акрилонитрилом или винилхлоридом.

Обработку Г. п. «антиблоком» проводят на стадии пластификации. В результате взаимодействия феноло-формальдегидной смолы с гидроксильными группами целлюлозы снижается гигроскопичность пленки.

Применение. Лакированную и дублированную Г. п. применяют в качестве упаковочного материала для жирных мясо-молочных продуктов, очищенных фруктов, кондитерских изделий, сигар и т. п. Обычную Г. п. используют для упаковки товаров народного потребления, а также технич. продуктов.

Лит Козлов П. В., Брагинский Г. И., Химия и технология полимерных пленок, М., 1965, Роговин З. А., Основы химии и технологии производства химических волокон, 3 изд., т. 1, М.— Л., 1964, Волков А. Н., Производство целлофана, М., 1950, Гуль В. Е., Беляцкая О. Н., Пленочные полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов, М., 1968.

В. Е. Гуль.

ГИДРИРОВАНИЕ КАУЧУКОВ (hydrogenation of rubbers, Hydrierung von Kautschuken, hydrogénation des caoutchoucs) — присоединение водорода по кратным связям макромолекул каучуков. Продукты гидрирования натурального и нек-рых синтетич. каучуков наз. гидрокаучуками. Сравнительное изучение свойств исходного и гидрированного каучуков сыграло важную роль в установлении высокомолекулярной природы натурального каучука и утверждении понятия макромолекулы. В дальнейшем существенное внимание уделялось гидрированию синтетич. каучуков, прежде всего полимеров бутадиена-1,3.

Гетерогенное каталитическое гидрирование. В этом случае применяют значительные количества катализатора, что, по-видимому, связано со спецификой структуры р-ров полимеров. Достаточно крупные частицы катализатора не могут, вероятно, вступить в контакт с внутренними областями ассоциатов макромолекул, в то время как положение мелкодисперсных частиц более или менее фиксировано по отношению к определенным макромолекулам в растворе.

По-видимому, этим же объясняется и трудность очистки р-ров каучука после гидрирования от мелкодисперсного катализатора. Более крупные частицы катализатора можно удалять центрифугированием р-ра или пропусканием его через колонку, наполненную металлич. опилками и помещенную в сильное магнитное поле. Удалению мелкодисперсных частиц благоприятствует разбавление р-ра и обработка его активированными глинами. Чем выше мол. масса каучука, тем сложнее очистка р-ров гидрокаучука от катализатора. Эффективность Г. к. возрастает с разбавлением р-ра, повышением темп-ры и при использовании катализаторов с развитой поверхностью (палладий на $CaCO_3$ или угле, никель на кизельгуре). Чем меньше мол. масса каучука, тем легче гидрирование.

Степень замещения олефиновых группировок исходного полимера оказывает влияние на скорость гидрирования. В случае натрий-бутадиенового каучука и эмульсионного полибутадиена обнаружена нек-рая предпочтительность в гидрировании 1,2-звеньев перед 1,4-звеньями. Как правило, бутадиеновые полимеры гидрируются легче изопреновых. Однако, по данным Натта, 1,2-полибутадиены (изо- и синдиотактические) не удалось прогидрировать обычным каталитич. путем. В этом случае винильные группы восстанавливали до этильных с помощью диизобутилалюминийгидрида. Продукты частичного гидрирования натрий-бутадиенового и изопренового каучуков химически неоднородны: они могут быть разделены на фракции, значительно различающиеся по глубине гидрирования.

По-видимому, химической неоднородностью продуктов объясняется и появление кристалличности на ранних стадиях гидрирования 1,4-*цис*-полибутадиена. Неоднородный характер продуктов гетерогенного гидрирования может обусловливать несовместимость гидрированного полимера с исходным и затруднять тем самым процесс глубокого гидрирования.

Гомогенное каталитическое гидрирование. Для преодоления затруднений гетерогенного Г. к. проведены работы с применением катализаторов, растворимых, как и каучуки, в углеводородах (декалин, метилциклогексан, изооктан). К таким катализаторам относятся бортриалкилы, в присутствии к-рых прогидрированы 1,4-полибутадиен, полипиперилен, полиизопрен и бутадиен-стирольный полимер. Недостаток метода — необходимость поддержания темп-ры не ниже 200° С. В этих условиях Г. к. сопровождается деструкцией.

При обычных темп-рах Г. к. может быть проведено с комплексными металлорганич. катализаторами, напр. с системой триизобутилалюминий — ацетилацетонат хрома. С этими катализаторами удается изучать кинетику Г. к. и проводить селективное гидрирование моно- и дизамещенных этиленовых группировок в бутадиеновых полимерах. При использовании трис-(трифенилфосфин)-хлородия можно осуществить гомогенное гидрирование ненасыщенных каучуков с полярными группами. Однако и при гомогенном Г. к. необходимо принимать во внимание возможность образования надмолекулярных структур при увеличении концентрации р-ра каучука.

Гидрокаучуки обладают повышенной стойкостью к нагреванию, к действию различных окислителей, озона и растворителей. Физико-механич. свойства гидрокаучуков зависят от строения исходного каучука. При Г. к. нерегулярного строения получаются аморфные полимеры, сохраняющие достаточно высокую эластичность; морозостойкость каучуков в нек-рых случаях даже улучшается. Гидрированный эмульсионный полибутадиен, выпускаемый в США под маркой «гидропол», не становится хрупким вплоть до температуры —160° С. Он рекомендуется для использования в арктических условиях, например как изоляция для проводов. Продукты гидрирования каучуков с высоким содержанием 1,4-звеньев (1,4-*цис*-полибутадиен) кристаллизуются подобно полиэтилену и даже способны к образованию сферолитов. Гидрокаучуки этого типа могут быть использованы как основа клеевой композиции, предназначенной для горячего крепления полиэтилена к латуни и резине, с прочностью при растяжении 8—10 *Мн/м*² (80—100*кгс/см*²).

Низкомолекулярные полимеры можно эффективно гидрировать в р-рах достаточно высокой концентрации. Представляет интерес получение насыщенных блоков с функциональными группами гидрированием соответствующих низкомолекулярных полимеров бутадиена и изопрена. Насыщенные блоки используют далее для синтеза различных блоксополимеров.

Лит Химические реакции полимеров, под ред. Е. Фетеса, пер. с англ., т. 1, М., 1967, с 159, Encyclopedia of polymer science and technology, v. 7, N. Y.—[a o.], 1967, p 557, Туторский И. А., Новиков С. В., Догадкин Б. А., Усп. химии, 36, в. 11, 2026 (1967), Тихомиров Б. И. [и др], European Polymer Journal — Supplement, 1969, p. 561.
Б. И Тихомиров.

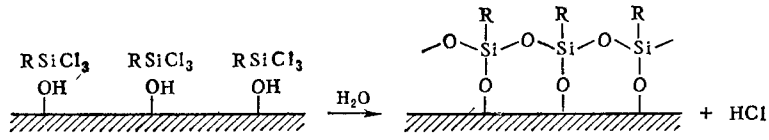
ГИДРОКАУЧУКИ — см. *Гидрирование каучуков.*

ГИДРОКСИЛЬНОЕ ЧИСЛО — см. *Ацетильное число.*

ГИДРОФОБИЗАТОРЫ кремнийорганические (water-repellent agents, wasserabweisende Mittel, agents hydrophobes) — вещества, применяемые для поверхностной обработки различных материалов с целью придания последним гидрофобных (водоотталкивающих) свойств. Сущность гидрофобизации заключается в сорбции различных *поверхностно-активных веществ* на обрабатываемой поверхности. При этом молекулы Г. ориентируются на поверхности таким образом, что неполярные, напр. углеводородные, фрагменты молекул оказываются направленными во внешнее пространство, а полярные — к обрабатываемой поверхности. В результате последняя оказывается защищенной гидрофобными углеводородными группами и теряет способность смачиваться водой. При гидрофобизации на обрабатываемой поверхности образуется не сплошное покрытие типа лакового, а тончайший (в пределе — мономолекулярный) слой вещества, благодаря чему сохраняется паро- и газопроницаемость материала.

К Г. относятся различные кремнийорганич. соединения, имеющие функциональные группы у атома кремния, за счет к-рых и образуется связь Г. с поверхностью обрабатываемого материала. К числу этих Г. относятся алкилхлорсиланы R_xSiCl_{4-x}, алкилацетоксиланы $R_xSi(OCOCH_3)_{4-x}$, алкилалкоксисиланы $R_xSi(OR)_{4-x}$, органоаминосиланы $R_xSi(NR_2)_{4-x}$, а также полиалкилгидросилоксаны $[Si(R)(H)O]_n$, полиорганосилазаны $[R_2SiNH]_n$ и органосиланоляты щелочных металлов $R_2Si(OH)_2ONa$. Большинство Г. — бесцветные жидкости, хорошо растворяющиеся в органич. растворителях. Исключение составляют алкилацетоксиланы, к-рые могут находиться в кристаллич. состоянии, и алкилсиланоляты щелочных металлов — твердые продукты, растворяющиеся в воде при pH>13 и в низших спиртах, но нерастворимые в большинстве органич. растворителей.

Т. к. на поверхности обрабатываемого материала всегда имеется слой адсорбированной влаги, Г. реагируют не только с функциональными группами материала, но и с влагой, образуя силанолы, к-рые легко конденсируются и дают полиорганосилоксановую пленку, химически связанную с поверхностью материала, напр.:



Основные типы гидрофобизаторов

Алкилхлорсиланы легко гидролизуются влагой воздуха с образованием полиорганосилоксанов и выделением HCl. При гидрофобизации алкилхлорсиланами активные атомы хлора взаимодействуют с гидроксильными или аминными (в случае материалов белкового происхождения) группами поверхности. Обычно для гидрофобизации применяют смеси алкилхлорсиланов различной функциональности, напр. смесь метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана. Кроме низших алкилхлорсиланов, употребляют также и высшие, напр. гексилтрихлорсилан, нонилтрихлорсилан. О свойствах кремнийорганич. соединений см. *Мономеры кремнийорганические.*

Алкилхлорсиланы — наиболее дешевые, доступные и эффективные Г. Основной их недостаток — образование в процессе обработки HCl, разрушающе действующего на многие материалы. Поэтому алкилхлорсиланы обычно применяют для обработки материалов, к-рые инертны к действию HCl (стекло, керамика, бумага, картон). Обработку осуществляют парами алкилхлорсиланов при 30—60° С с последующей отдувкой HCl и нейтрализацией обработанной поверхности газообразным аммиаком. Закрепление гидрофобной пленки на материале происходит при комнатной темп-ре за 2—10 *сек.* Для достижения лучших результатов обрабатываемые материалы предварительно выдерживают в течение 12—24 *ч* при ~20° С и 60—80%-ной относительной влажности воздуха для создания на поверхности материала равномерной пленки адсорбированной влаги. Аппаратура для гидрофобизации алкилхлорсиланами должна быть герметичной и коррозионностойкой.

Гидрофобизацию можно также проводить, используя р-ры алкилхлорсилана в инертных органич. растворителях. При этом разбавленные (1—5%-ные) Г. наносят на изделия или пропускают материал через ванну с р-ром алкилхлорсиланов и высушивают. При сушке удаляется HCl и закрепляется гидрофобная пленка.

Алкилацетоксиланы реагируют с соединениями, содержащими подвижный водород, и при действии воды легко образуют алкилсиланолы и уксусную к-ту, к-рая обладает гораздо меньшей коррозионной активностью, чем HCl. Фиксирование гидрофобной пленки на поверхности материала происходит как в результате непосредственного взаимодействия ацетоксиланов с OH-группами материала, так и вследствие конденсации алкилсиланолов на поверхности обрабатываемого вещества. Наиболее часто для гидрофобизации применяют метилтриацетоксисилан, диметилдиацетоксисилан, бутилтриацетоксисилан, а также смешанные ацилоксипроизводные, напр. метилдиацетоксистеароксисилан $CH_3Si(OCOCH_3)_2OCOC_{17}H_{35}$ или ацетоксиалкоксиланы, в частности бутокситриацетоксисилан $C_4H_9OSi(OCOCH_3)_3$.

Для гидрофобизации целлюлозных материалов (тканей, бумаги) алкилацетоксиланы применяют в виде 3—4%-ных р-ров в органич. растворителях (толуол, дихлорэтан). Для лучшего закрепления гидрофобной

пленки в гидрофобизирующий состав рекомендуется вводить катализаторы — эфиры ортотитановой к-ты, напр. тетрабутилтитанат. Материал с гидрофобным покрытием нагревают при 160° С в течение 10 *мин*.

Алкилалкоксисиланы медленно гидролизуются водой с образованием алкилсиланолов:

$$RSi(OR')_3+3H_2O \longrightarrow RSi(OH)_3+3R'OH$$

Алкилсиланолы конденсируются на поверхности материала и образуют гидрофобную пленку, для закрепления к-рой требуется термообработка.

К этой же группе Г. относится тетраэтоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$, к-рый обеспечивает гидрофобный эффект за счет частично сохраняющихся при гидролизе этоксильных групп.

Т. к. скорость гидролиза алкилалкоксисиланов на обрабатываемой поверхности недостаточна для быстрого образования гидрофобной пленки, в гидрофобизирующие составы вводят катализаторы гидролиза (к-ты или щелочи) или используют алкилалкоксисиланы для обработки таких материалов, к-рые имеют щелочную реакцию (известковая штукатурка и др.). Для гидрофобизации можно также применять продукты частичного гидролиза алкилалкоксисиланов, к-рые имеют более высокую температуру кипения и не улетучиваются с обрабатываемой поверхности прежде чем не закончится фиксация гидрофобной пленки.

В качестве Г. используют также этилтриэтоксисилан, диэтилдиэтоксисилан и их смеси, частично гидролизованный тетраэтоксисилая (этилсиликат-40) и продукты частичного гидролиза фенилтриэтоксисилана или фенилтрибутоксисилана. Метилтриметоксисилан гидролизуется быстро и его можно применять для гидрофобизации даже из газовой фазы; побочный продукт реакции — токсичный метиловый спирт.

Органоаминосиланы реагируют с гидроксилсодержащими соединениями с выделением аминов по реакции:

$$R_2Si(NR'_2)_2+2R''(OH) \longrightarrow R_2Si(OR'')_2+2R'NH$$

При гидрофобной обработке поверхностей фиксация гидрофобной пленки происходит по аналогичной реакции. Выделяющиеся амины не вызывают деструкции материала, поэтому органоаминосиланы удобно применять для гидрофобной обработки тканей, бумаги и других подобных материалов.

Полиорганосилазаны — более доступные соединения, чем органоаминосиланы. Их можно использовать для гидрофобизации в виде 1—5%-ных р-ров в органич. растворителях. В отдельных случаях их употребляют в виде водных эмульсий (длительно не хранящихся), поскольку постепенный гидролиз в мягких условиях приводит к образованию реакционноспособных силанольных групп. Ввиду высокой реакционной способности этих соединений гидрофобную обработку можно проводить при комнатной темп-ре без последующей термообработки. При гидрофобизации тканей указанные соединения рекомендуется применять совместно с хромоланом для повышения гидрофобизирующего эффекта и увеличения устойчивости гидрофобной отделки.

Полиорганогидросилоксаны, получившие наибольшее распространение для гидрофобизации, получают гидролизом алкилдихлорсиланов, иногда в присутствии незначительного количества триалкилхлорсиланов:

$$2R_3SiCl+nRHSiCl_2+(2n-1)H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R_3SiO-[-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{Si}}-O-]_n-SiR_3+(2n+2)HCl$$

В этой реакции получается также нек-рое количество циклич. продуктов состава $[-RHSiO-]_n$.

Полиорганогидросилоксаны устойчивы в нейтральной и слабокислых средах, но легко разлагаются водой в присутствии щелочей с выделением водорода. При реакции группировки Si—H с гидроксильными группами обрабатываемой поверхности образуется силоксановая связь и выделяется молекулярный водород. Кроме того, гидролиз групп Si—H водой, адсорбированной на поверхности обрабатываемого материала, приводит к образованию силоксановых групп, способных образовывать устойчивые связи с поверхностью.

Полиалкилгидросилоксаны применяют в виде 2—5%-ных р-ров в органич. растворителях и в виде водных эмульсий. При использовании р-ров гидрофобизацию проводят при 20—25° С с последующим высушиванием и термообработкой при 130—150° С в течение 5—10 *мин* в случае отсутствия катализатора.

Водные эмульсии полиалкилгидросилоксанов готовят с применением в качестве эмульгаторов желатины, поливинилового спирта, полиоксиалкилированных высших фенолов и др. веществ нейтрального характера, т. к. щелочные эмульгаторы вызывают разложение Г. Эмульсии используют так же, как и р-ры. Для снижения темп-ры, при к-рой фиксируется гидрофобная пленка, применяют различные катализаторы — ортотитанаты, этаноламинтитанаты, нефтенат свинца, нек-рые соли олова. Добавление 2% ацетата или оксихлорида циркония не только снижает темп-ру и время обработки, но и усиливает гидрофобный эффект и придает стойкость гидрофобной пленке к механич. и химич. воздействиям.

Алкилсиланоляты щелочных металлов получают при растворении в щелочах продуктов гидролиза алкилтрихлорсиланов:

$$(RSiO_{1,5})_n+NaOH+H_2O \longrightarrow nRSi(OH)_2ONa$$

Состав технич. продуктов можно выразить ф-лой

$$HO[(R)Si(ONa)O]_nH$$

Алкилсиланоляты являются дешевыми Г., т. к. для их производства можно использовать различные отходы, напр. кубовые остатки после ректификации алкилхлорсиланов. Алкилсиланоляты закрепляются на поверхности за счет реакционноспособных силанольных групп. Кроме того, силанолятные группы, взаимодействуя с CO_2 и влагой воздуха, образуют новые силанольные группы, способные образовывать дополнительные связи.

При нейтрализации р-ров алкилсиланолятов натрия до pH ~ 5 образуется осадок полиалкилсилоксанов, нерастворимый в воде. При реакции с нек-рыми неорганич. солями и окислами металлов образуются нерастворимые продукты. Устойчивые р-ры алкилсиланолятов с pH 5—8 получаются при нейтрализации их р-ров катионитами (напр., полистиролсульфокислотой). Существует способ понижения щелочности этих Г. растворением в них металлич. Al или добавлением р-ров $AlCl_3$, к-рые могут понижать pH р-ра до 5—8. Наиболее широкое практич. применение находят метил-, этил- и винилсиланоляты натрия.

Алкилсиланоляты щелочных металлов применяют исключительно в виде водных р-ров, гл. обр. для обработки строительных материалов (керамики, стекла). После нанесения 1,5—2%-ного р-ра на обрабатываемую поверхность закрепление пленки происходит за счет действия CO_2 и влаги воздуха. Для обработки целлюлозных материалов используют частично нейтрализованные р-ры. Высокий гидрофобизирующий эффект достигается при двухстадийной обработке тканей сначала солями тяжелых металлов (кобальта, никеля, меди) и затем р-ром силанолята.

Полиорганосилоксаны. В качестве Г. часто используют *кремнийорганические жидкости*, не содержащие функциональных групп у атома кремния, напр. полидиметилсилоксаны, полидиэтилсилоксаны, полиметилфенилсилоксаны. Эти Г. фиксируются на

Основные типы отечественных промышленных гидрофобизаторов

Марка	Химич. формула	Вид товарного продукта	Способ применения	Обрабатываемые материалы
ГКЖ-8	$[C_2H_5Si(H)NH]_n$	65%-ный р-р в бензине	1—5%-ный р-р в органич растворителях	Текстильные материалы
ГКЖ-16	$[CH_3Si(H)NH]_n$	20%-ный р-р в уайт-спирите	То же	То же
ГКЖ-94	$[CaH_5Si(H)O]_n$	100%-ное вещество или 50%-ная водная эмульсия	2—5%-ный р-р в органич р-рителе или водной эмульсии	Стекло, керамика, текстильные материалы
ГКЖ-94М	$[CH_3Si(H)O]_n$	То же	То же	То же
ГКЖ-10	$C_2H_5Si(OH)_2ONa$	30%-ный водно-спиртовой р-р	0,5—3%-ный р-р в воде	Строительные материалы, стекло
ГКЖ-11	$CH_3Si(OH)_2ONa$	То же	То же	То же
ГКЖ-12	$CH_2CHSi(OH)_2ONa$	»	»	Стеклоткань

поверхности только за счет адсорбционных сил. Однако, если изделие с такой гидрофобной пленкой нагреть до 250—280° С, органич. радикалы у атома Si частично окисляются и образуются группы Si—OH, к-рые химически связываются с поверхностью и повышают устойчивость гидрофобной пленки к внешним воздействиям. Таким способом можно гидрофобизировать материалы, способные выдерживать нагревание до указанных темп-р, напр. стекло или керамику. Основные типы промышленных Г. приведены в таблице.

Области применения гидрофобизаторов

Строительные материалы. В большинстве случаев термообработка для закрепления Г. на поверхности строительных конструкций неосуществима. Поэтому для их гидрофобизации наиболее удобны р-ры органохлорсиланов или органосиланолятов щелочных металлов. Большинство строительных материалов (бетон, известняк, гипс, кирпич) сильно впитывает воду. При этом уменьшается прочность изделий, ухудшаются их термоизоляционные свойства. Вода при замерзании в порах материалов оказывает разрушающее действие. В результате гидрофобизации строительные материалы приобретают устойчивость к капельно-жидкой воде, но сохраняют паро- и воздухопроницаемость, что необходимо с точки зрения санитарно-гигиенич. требований. Добавка алкилсиланолятов натрия в количестве 0,3% к автоклавному газобетону с портландцементом в качестве связующего увеличивает пластичность сырьевой смеси и повышает прочность на сжатие газобетона от 4,2 до 5,5 *Мн/м*² (от 42 до 55 *кгс/см*²). При этом увеличивается долговечность железобетонных конструкций и повышается их морозостойкость.

Добавка 0,15% полиэтилгидросилоксана к цементному клинкеру заметно интенсифицирует его помол, повышая производительность мелющих агрегатов на 20—25%. Полученная смесь приобретает гидрофобность с одновременным сохранением исходной активности цемента. При нанесении на пористые асбоцементные плиты толуольно-ксилольного р-ра полиметилфенилсилоксана (с добавкой 5% диоктилсульфосукцината Na) в количестве 2 *г/м*² и последующей выдержке на воздухе в течение 15 *сут* водопоглощение материала снижается более чем в 2 раза. При гидрофобизации бетонных поверхностей лучшие результаты дает 5%-ный водный р-р метилсиликоната натрия; водопоглощение обработанных материалов не превышает 3,5%. Этот же Г. применяют для обработки строительного белого камня, керамич. облицовочных плит. Он повышает погодоустойчивость различных поверхностей, окрашенных известковыми, силикатными или цементными красками. При нанесении р-ров полиэтилгидросилоксана на поверхность изделий из газосиликальцита и последующей выдержке на воздухе в течение 7 *сут* водопоглощение снижается от 20—27 до 3—11%.

Для предохранения зданий и сооружений от проникновения в них сырости из почвы или от атмосферных осадков кирпичную или каменную кладку пропитывают смесью р-ра метилсиланолята натрия и латекса. Последний закупоривает поры, образуя пленку, препятствующую продвижению воды в кладке. Для придания водостойкости гипсовой штукатурке, применяемой для изготовления армированных гипсовых плит, в гипсовый р-р вводят 0,01—2% метил- или этилсиланолята натрия.

Гипсоперлит, пеногипс, газогипс обрабатывают с поверхности 0,5—4%-ным водным р-ром метилсиликоната натрия; уд. расход р-ра 10—25 *г/м*². Обработанные материалы сохраняют в течение 4 лет стойкость к действию воды, солнечных лучей, периодич. действию низких темп-р. Наилучшие Г. для гипса — водные р-ры (pH3—5) алюмометилсиликонатов натрия.

Электроизоляционные материалы. В электропромышленности Г. применяют в основном для обработки диэлектриков, поскольку адсорбированная на поверхности электроизоляционных материалов влага резко снижает диэлектрич. показатели. При обработке электрокерамики смесью паров метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана с последующей выдержкой в течение нескольких часов на воздухе уд. поверхностное электрич. сопротивление возрастает от 0,13 до 200 *Гом* (от $1{,}3\cdot10^8$ до $2\cdot10^{11}$ *ом*). Асбоцементные изоляционные детали для повышения водостойкости пропитывают разб. р-рами полифенилсилоксана или полифенилметилсилоксана. Для обработки стекла линейные полидиметилсилоксаны $(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_n Si(CH_3)_3$ наносят на поверхность в виде 0,05—3%-ного р-ра в органическом растворителе и фиксируют гидрофобную пленку нагреванием до 300° С; при этом уд. поверхностное электрич. сопротивление стекла возрастает от 10 *Мом* до 10 *Том* (от 10^7 до 10^{13} *ом*).

Пластмассы. В производстве стеклопластиков Г. используют весьма эффективно для поверхностной обработки стеклянного волокна и ткани. На поверхности стекловолокна постоянно имеется адсорбционно связанная пленка воды, к-рая может привести к поверхностному разрушению стекловолокна, особенно при повышенной темп-ре. При гидрофобизации стеклоткани метилтрихлорсиланом, метилтриэтоксисиланом или полиметилгидросилоксаном значительно улучшается ее смачивание полимерным связующим, в результате чего повышаются механич. прочность и водостойкость материала. Адгезия связующего к наполнителю при использовании нек-рых полифункциональных кремнийорганич. соединений заметно повышается также вследствие взаимодействия химически активных групп Г. с поверхностью стекловолокна и с полимерным связующим. В зависимости от природы связующего применяют различные Г., к-рые химически связываются с полимером: для полиэфирных — соединения, содержащие винильные группы, напр. винилтриэтоксисилан или винилсиланолят натрия; для эпоксидных и фенольных — γ-аминопропилтриэтоксисилан и т. п.

Гидрофобизации подвергают также и порошкообразные наполнители. Пластмассы, изготовленные на основе полиэфирной (ПН-1) и эпоксидной (ЭД-6) смол, наполненных порошкообразным трепелом или маршаллитом, предварительно обработанными полиэтилгидросилоксаном, имеют прочность на 25—30% выше, чем у мате-

риалов, содержащих необработанный наполнитель; водопоглощение за 7 *сут* снижается в два раза.

Порошкообразная SiO_2 и каолин, гидрофобизированные парами алкилхлорсиланов, значительно лучше смешиваются с каучуком.

Текстильные материалы, обработанные Г., не смачиваются водой, мягки на ощупь, стойки к загрязнениям, имеют большую чистоту и яркость окраски, лучшую устойчивость к истиранию. В текстильной пром-сти применяют почти весь набор Г. Закрепление Г. на поверхности натуральных волокон происходит в результате его взаимодействия как с адсорбированной на волокне влагой, так и вследствие реакции гидроксильных групп целлюлозы или аминогрупп кератина шерсти с реакционноспособными группами Г.

Хлопчатобумажная ткань, предварительно высушенная до влажности 60%, обработанная аэрозольной смесью метилхлорсиланов в течение 30 *сек* с последующей нейтрализацией при 38° С конц. водным р-ром $NaHCO_3$, не дает усадки более чем на 1% и обладает высокими гидрофобными свойствами. Шерстяная ровница после обработки аэрозолем смеси метилхлорсиланов и последующей обдувки струей воздуха (93° С, влажность 30%) для удаления HCl приобретает, кроме гидрофобных свойств, низкую свойлачиваемость. При обработке высшими алкилхлорсиланами (лаурил- или стеарилхлорсиланом) шерсть приобретает хороший гриф. Органохлорсиланы непригодны для обработки полиамидных волокон, т. к. последние не выдерживают даже кратковременного действия HCl.

Ткани, обработанные 4%-ным р-ром метилдиацетоксистеароксисилана в дихлорэтане с 0,01% этилортотитаната, после термообработки (10 *мин*, 160° С) приобретают повышенную водостойкость. В результате гидрофобизации хлопчатобумажного сатина 3%-ной эмульсией полиметилгидросилазанов в воде достигаются высокая водостойкость и низкое влагопоглощение, весьма незначительно снижающиеся после трехкратной стирки. Поливинилспиртовые волокна, легко растворимые в воде, после обработки р-ром полиметилгидросилазана или полиметилгидросилоксана в органич. растворителе полностью теряют растворимость даже в кипящей воде и приобретают высокие гидрофобные свойства. Для придания ацетатному волокну гидрофобности и одновременно устойчивости к сминанию в сухом состоянии его пропитывают эмульсией полиэтилгидросилоксана, содержащей триэтаноламинтитанат. При пропитке расходуется 2 *г* гидрофобизатора на 100 *г* ткани; обработанную ткань сушат 4 *мин* при 150° С.

Полиметилгидросилоксан в сочетании с полиметилсилоксаном одинаково пригоден для гидрофобизации полиэфирных волокон, смесок полиэфирного волокна с хлопком, шерстью или вискозой. Катализаторы закрепления гидрофобной пленки — ацетат циркония или хлористое олово. Введение в водные эмульсии полиорганогидросилоксанов ацетата кадмия снижает темп-ру фиксации пленки на ткани до 100° С, что важно при обработке термочувствительных волокон. Кроме чисто химич. закрепления Г. на ткани, возможна также радиационная прививка. Хлопчатобумажная ткань, облученная ^{60}Co [258 *к/кг* (10^6 *р*)] с последующей обработкой полиметилгидросилоксаном, имеет степень прививки 4% и приобретает устойчивость к многократному действию воды.

Бумага. Гидрофобизированная бумага сохраняет прочность во влажном состоянии и не прилипает к липким продуктам. Такую бумагу широко используют при изготовлении многослойных мешков для упаковки синтетич. каучука, смол, асфальта, а также неразмокающих этикеток, обоев. Широкое применение она находит для упаковки пищевых продуктов, в том числе замороженных.

Гидрофобизацию бумаги можно проводить в газовой фазе метилхлорсиланами с последующей нейтрализацией образующегося HCl. Однако такая обработка несколько снижает прочность бумаги. Гораздо более эффективна пропитка 1—3%-ным толуольным р-ром полидиметилсилоксана в присутствии солей органич. к-т. Закрепление пленки проводят при 130° С в течение 3—5 *мин* и затем в течение 1—3 *мин* при 140° С. Уд. расход полимера составляет 0,5—2 *г/м*^{2}. По другому способу бумагу пропитывают 5%-ным ксилольным р-ром смеси полиметилгидросилоксана и полидиметилсилоксана в присутствии олеината олова с последующей термообработкой (10 *мин* при 80° С, 3 *мин* при 120° С).

Прочие материалы и изделия. Г. используют для обработки стеклянной тары с целью снижения боя стекла при мойке и заполнении тары на поточных линиях. Обработка гидрофобизаторами форм для выпечки хлеба позволяет снизить пригар теста к форме и сократить расход масла для смазки форм. Гидрофобизация конвейерных лент тестоделочных линий приводит к снижению расхода муки, идущей на подсыпку для предотвращения прилипания теста.

Большое значение имеет использование Г. для обработки медицинского оборудования, ампул, склянок для хранения лекарств. Гидрофобные стенки сосудов позволяют точно дозировать лекарства и снижают потери веществ вследствие прилипания к стенкам. При гидрофобизации многих гигроскопичных сыпучих веществ (неорганич. солей, удобрений) удается снизить их комкование при хранении.

Лит. Андрианов К. А., Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, М., 1962, Бажант В., Хваловский В., Ратоуский И., Силиконы, пер с чешск, М., 1960, Милс Р. Н., Льюис Ф. М., Силиконы, пер с англ, М., 1964, Орлов Н. Ф., Андросова М. В., Введенский М. В., Кремнийорганические соединения в текстильной и легкой промышленности, М., 1966. *А. А. Жданов.*

ГИДРОХЛОРИДКАУЧУКОВЫЕ ПЛЕНКИ (rubber hydrochlorid films, Kautschukhydrochloridfilme, films en caoutchouc hydrochloré) — пленки на основе гидрохлорида натурального каучука или синтетич. изопренового каучука.

Состав композиции. В композицию для получения Г. п., кроме гидрохлорида каучука, входят также пластификаторы, стабилизаторы, красители и пигменты.

Гидрохлориды каучуков получают двумя способами. По одному из них газообразный HCl пропускают (барботируют) через р-р каучука в бензине, бензоле, метиленхлориде или дихлорэтане. По окончании процесса готовый продукт высаживают из р-ра спиртом, нейтрализуют щелочью, промывают и сушат. По другому способу гидрохлорирование проводят при темп-рах от —10 до —35° С и давлении в десятые доли *Мн/м*^{2} (несколько *кг/см*^{2}). Гидрохлориды изопреновых каучуков (плотность 1,16 *г/см*^{3}) — биологически инертные продукты без цвета, запаха и вкуса, устойчивые к действию плесени, масел, жиров и разб. водных р-ров щелочей и к-т.

Выбор остальных ингредиентов композиций, из к-рых получают Г. п., гл. обр. пластификаторов, определяется областью применения пленки. Обычно пластификаторами служат дибутилфталат, дибутил- и диоктилсебацинаты или их смеси, к-рые обеспечивают достаточную эластичность пленки даже при пониженных темп-рах. Г. п., содержащие 10—20 мас. ч. дибутилсебацината, имеют наибольшую прочность. При использовании бутилцеллозольвлаурата получают Г. п., через к-рые легко диффундирует кислород. Иногда в качестве пластификаторов используют полимеры.

Пигментами для Г. п. служат TiO_2, алюминиевая пудра, ZnS, сажа, Fe_2O_3, а иногда органические пигменты. Для стабилизации свойств Г. п. обычно используют эпоксидированные масла,

в частности эпоксидированное соевое масло для пленок, применяемых в пищевой пром-сти.

Производство. Г. п. получают каландрованием смеси компонентов или поливом из р-ра компонентов в метиленхлориде. Последний способ, получивший наиболее широкое распространение, аналогичен способу получения пленок из ацетатов целлюлозы (см. *Эфироцеллюлозные пленки*). По этому способу раствор через фильеру выдавливается на непрерывную движущуюся ленту из нержавеющей стали, покрытую «зеркальным слоем» (обычно из водорастворимого полимера). На ленте удаляется большая часть растворителя и образуется пленка, к-рая затем подается в сушильный агрегат.

Г. п. биологически инертны, масло-, эфиро- и плесенестойки, не имеют запаха и вкуса. При вытягивании в нормальных условиях пленки легко ориентируются и после снятия нагрузки не усаживаются; при нагревании (70° С) они сокращаются на 50—60%, обволакивая упакованный в них продукт или изделие. Г. п. хорошо сопротивляются истиранию, многократному изгибу и проколу; имеют хороший внешний вид и воспринимают типографскую печать. Эти пленки легко перерабатываются в изделия методом тепловой сварки; они имеют хорошую адгезию к бумаге и целлофану, а к дереву и металлу приклеиваются резиновыми клеями на основе полихлоропрена. Нек-рые свойства Г. п. приведены в таблице.

Свойства гидрохлоридкаучуковых пленок различных марок

Показатели	Эскаплен (СССР)	Шринквpэп (Англия)
Толщина, *мм*	0,025—0,04	0,01—0,06
Плотность, *г/см³*	1,11—1,16	1,11—1,15
Теплостойкость, °С	80—90	80—90
Морозостойкость, °С	—	—30
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	30—40 (300—400)	25—30 (250—300)
Относительное удлинение, %	300—500	200—800
Температура сварки, °С	120—130	125—150
Водопоглощение за 24 *ч*, %	—	0,6—1,3
Газопроницаемость (при 20 °С), *м²/(сек н/м²)* [*см²/(сек·кгс/см²)*]		
по O_2	$0,5\ 10^{-18}$ [$0,5\ 10^{-9}$]	$(2—6)\ 10^{-18}$ [$2\ 10^{-9}—6\ 10^{-9}$]
по воздуху	$0,33 \cdot 10^{-18}$ [$0,33 \cdot 10^{-9}$]	—
по CO_2	$2,0\ 10^{-18}$ [$2\ 10^{-9}$]	—
Показатель водопроницаемости ($\sigma=40$ *мкм*; $p=0,1$ *Мн/м²=1 кгс/см²*; $\tau=48$ *ч*), *г/м²* [*г/дм²*]	11,2 [0,112]	—
Показатель паропроницаемости ($\sigma=40$ *мкм*, $p=0,1$ *Мн/м²=1 кгс/см²*, $\tau=48$ *ч*), *г/м²* [*г/дм²*]	8,7 [0,087]	—

Г. п. в чистом виде, а также дублированные с бумагой или целлофаном широко применяют в качестве упаковочных материалов для хранения различных пищевых продуктов (включая замороженные). Кроме того, Г. п. используют для защиты металлич. изделий от коррозии.

Г. п. выпускают в различных странах под названиями эскаплен (СССР), плайофильм (США), шринквpэп (Англия) и т. д.

Лит.: Sole Nolla, J. Rev. Plast., 11, № 61, 20, 1960, Гуль В. Е., Беляцкая О. Н., Пленочные полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов, М., 1968, Пат. США № 2772127 (1956), Shelor E., Food Technol., 8, 490 (1954), Франц пат. № 1025219 (1953)

В. Е. Гуль

ГИДРОЦЕЛЛЮЛОЗА (hydrocellulose, Hydrozellulose, hydrocellulose) — продукт частичного гидролиза *целлюлозы*. Г. состоит из молекул с различной степенью полимеризации: от неизмененной целлюлозы до нерастворимых в воде олигомеров. Г. получают действием на целлюлозу воды в присутствии соляной или серной к-ты. При этом часть 1,4-β-глюкозидных связей в макромолекулах целлюлозы частично разрывается, по местам разрыва присоединяются молекулы воды с образованием концевых альдегидных групп. Последнее обусловливает более высокую восстановительную способность Г. по сравнению с исходной целлюлозой.

Лит.: Роговин З. А., Шорыгина Н. Н., Химия целлюлозы и ее спутников, М.— Л., 1953; Никитин Н. И., Химия древесины и целлюлозы, М.— Л., 1962

К. П. Хомяков.

ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ в полимерах (hysteresis phenomena, Hysteresis-Erscheinungen, phénomènes d'hystérésis) — отставание во времени реакции полимера на изменяющееся внешнее воздействие при нарастании или убывании интенсивности этого воздействия.

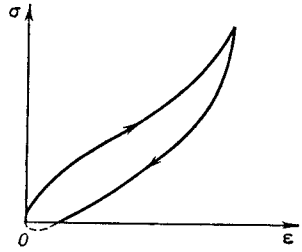


Рис. 1. Петля гистерезиса при растяжении — сокращении.

Гистерезис связан с рассеянием энергии внешних воздействий и является мерой термодинамич. необратимости вызываемых ими релаксационных процессов. Г. я. проявляются при различных видах воздействий (периодич. деформирование, кристаллизация и плавление, периодич. воздействия электрических и магнитных полей и т. д.). Для полимеров наибольшее значение имеет упругий (или механический) гистерезис, проявляющийся при периодич. деформировании, а также гистерезисные явления при электрич. поляризации полимеров (см. *Диэлектрические свойства*).

Диаграмма (рис. 1), изображающая напряжение (σ) как функцию циклически изменяющейся деформации (ε), имеет вид петли (т. наз. петля гистерезиса), площадь к-рой пропорциональна механическим потерям цикла — доле упругой энергии, превращающейся в тепло за каждый цикл. При повторных нагружениях форма петли наиболее существенно изменяется за несколько первых циклов, а затем, если нет вязкого или химич. течения (см. *Вязкотекучее состояние*, *Течение химическое*), она практически стабилизуется (рис. 2).

Наибольшее практич. значение имеют проявления упругого гистерезиса при динамич. нагружении, когда

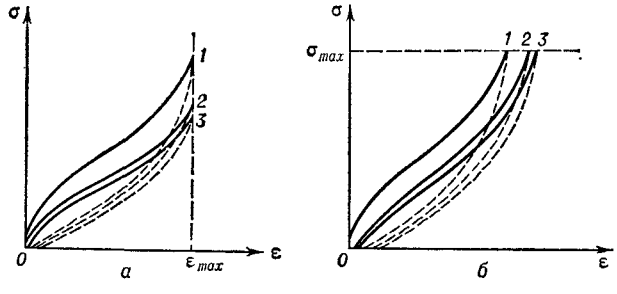


Рис. 2. Петли гистерезиса при повторных циклах (*1—3*) растяжение — сокращение *а* — ε_{max}=const; *б* — σ_{max}=const (пунктиром показаны ветви петли при сокращении).

σ (либо ε) изменяются во времени (*t*) по синусоидальному закону

$$\sigma=\bar{\sigma}+\sigma_0 \sin \omega t \qquad (1)$$

где ω — круговая частота, связанная с периодом коле-

бания ν соотношением $\omega=\frac{2\pi}{\nu}$; $\bar{\sigma}$ и σ_0 — соответственно среднее и амплитудное значение σ. При амплитудах деформации ε_0, не превосходящих пределы линейного соотношения между σ и ε, последняя изменяется при этом также по синусоидальному закону

$$\varepsilon=\bar{\varepsilon}+\varepsilon_0 \sin(\omega t-\psi) \qquad (2)$$

Упругий гистерезис проявляется в отставании ε от σ на нек-рый угол сдвига фаз ψ, связанный с механич. потерями A за один цикл соотношением

$$A=\pi\sigma_0\varepsilon_0 \sin\psi \qquad (3)$$

Гистерезисная петля имеет в этом случае форму эллипса. При симметричном цикле ($\bar{\sigma}=0$, $\bar{\varepsilon}=0$) центр петли совпадает с началом координат (рис. 3).

При использовании метода описания динамич. свойств с помощью комплексного *модуля* механич. потери цикла м. б. также выражены соотношениями

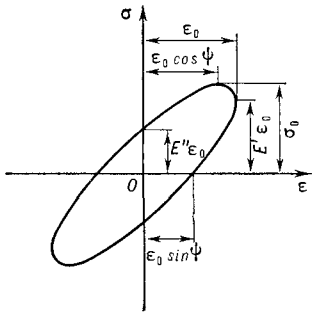


Рис 3. Петля гистерезиса при симметричном цикле и ее параметры E' и E'' — вещественная и мнимая составляющие комплексного модуля, ε_0, σ_0 — амплитудные значения деформации и напряжения, ψ — угол сдвига фаз.

$$A=\pi\sigma_0\varepsilon_0 E''/E_{\text{дин}}=\pi\varepsilon_0^2 E''=\pi\sigma_0^2 E''/E_{\text{дин}}^2 \qquad (4)$$

где $E_{\text{дин}}=\sigma_0/\varepsilon_0$; E'' — мнимая компонента комплексного модуля, характеризующая внутреннее трение полимера. В общем случае, когда ε_0 велика и связь между σ и ε нелинейна, гистерезисная петля перестает быть эллиптической и зависимость A от ε и σ становится более сложной. Однако в первом приближении в данном случае можно пользоваться соотношениями (2)—(4), принимая, что $E_{\text{дин}}$, E'' и $\sin\psi$ — функции ε_0.

Большое практич. значение имеет зависимость размера упругого гистерезиса и механич. потерь за один цикл от частоты ω и темп-ры. Как и во многих др. случаях, повышение ω влияет так же, как понижение темп-ры (см. *Суперпозиции принцип температурно-временной*). Обе эти зависимости имеют максимумы в области перехода от стеклообразного к высокоэластическому состоянию. Поэтому при температурах, близких к комнатной, механические потери цикла при нагревании возрастают у пластмасс и уменьшаются у резин. В зависимости от природы полимера, его физического состояния и условий циклич. нагружения упругий гистерезис полимеров обусловлен различными причинами, важнейшие из к-рых приведены ниже:

а) Внутреннее трение, препятствующее установлению равновесного распределения расстояний между атомами, а в случае высокоэластич. деформации — равновесного распределения конформаций цепей за время, соизмеримое со временем действия внешних сил. Такой вид упругого гистерезиса проявляется всегда.

б) Вязкое течение, характерное для линейных полимеров при достаточно высокой темп-ре. Упругий гистерезис, связанный с вязким течением, приводит к непрерывному развитию остаточных деформаций.

в) Фазовые переходы, характерные для полимеров, способных к кристаллизации при деформировании. Кристаллизация уменьшает σ при данном ε вследствие самопроизвольной ориентации цепей.

г) Механохимич. превращения, наблюдающиеся при достаточно больших σ, приводящих к разрыву молекулярных цепей; проявляются преимущественно в первом цикле. При многократном деформировании, когда гистерезисная петля стабилизуется, упругий гистерезис этого вида существенного значения не имеет.

д) Тиксотропия; проявляется в материалах, содержащих наряду с полимерной основой активные высокодисперсные наполнители. Сущность явления составляют процессы разрушения структур, образованных частицами наполнителя. Установлено, что упругий гистерезис, обусловленный тиксотропией в наполненных резинах, наиболее существенно проявляется при небольших амплитудах деформаций (3—5%).

е) Тепловые эффекты, обусловленные тем, что при конечной скорости деформирования, сопровождающегося тепловыми эффектами, термич. равновесие со средой не успевает устанавливаться. Это приводит к гистерезису, поскольку упругие свойства полимеров зависят от темп-ры. В практически реализуемых режимах циклич. нагружения эта компонента упругого гистерезиса обычно невелика.

Упругий гистерезис полезен в материалах, предназначенных для звуковой изоляции, амортизации колебаний и др. В массивных изделиях, где материал должен подвергаться длительному воздействию циклич. деформаций относительно высокой частоты (напр., в шинах, катках, приводных ремнях), упругий гистерезис вреден, т. к. он приводит к разогреву вследствие механич. потерь, отрицательно сказывающемуся на усталостной прочности полимеров. Особенно опасен саморазогрев из-за упругого гистерезиса в пластмассах, эксплуатирующихся вблизи темп-ры размягчения, т. к. в этом случае при разогреве в свою очередь растет величина упругого гистерезиса и темп-ра может нарастать катастрофически.

В резинах, для к-рых упругий гистерезис имеет наибольшее практич. значение, механич. потери цикла в общем случае тем ниже, чем ниже темп-ра стеклования полимера. Размер механич. потерь может быть снижен также введением низкомолекулярных пластификаторов. Наоборот, при введении активных наполнителей он увеличивается.

Упругий гистерезис в цикле растяжение — сокращение можно определять с помощью обычных разрывных машин на кольцевых образцах с использованием устройства, фиксирующего результат в системе координат усилие — смещение. Наибольшее значение имеют, однако, методы определения упругого гистерезиса при динамич. периодическом нагружении. Как видно из ур-ний (3) и (4), механич. потери цикла в этих условиях определяются значениями $E_{\text{дин}}$, E'', $\sin\psi$.

Лит Кобеко П. П., Аморфные вещества, М — Л, 1952; Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, М, 1967, Алфрей Т., Механические свойства высокополимеров, пер с англ, М, 1952, с. 217, Тобольский А., Свойства и структура полимеров, пер. с англ., М., 1964, Ферри Дж, Вязкоупругие свойства полимеров, пер с англ, М., 1963, с. 127, Резниковский М. М, Лукомская А И., Механические испытания каучука и резины, М.— Л., 1964, Bueche F., Physical properties of polymers, N Y — L, 1962

М М Резниковский.

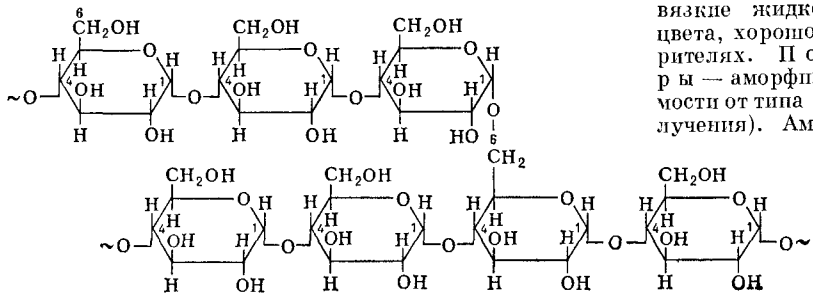
ГЛИКОГЕНЫ (glycogens, Glykogene, glycogènes) — *полисахариды* разветвленной структуры $(C_6H_{10}O_5)_n$, состоящие из остатков глюкозы в форме α-D-глюкопиранозы, соединенных 1,4- и 1,6-связями. Г.— смесь молекул различной степени полимеризации. По строению Г. похожи на амилопектин *крахмала*. В центральной части молекул Г. отрезки цепей между точками ветвления обычно содержат 7—8 остатков глюкозы, в боковых цепях — 12—13.

Г.— аморфный белый порошок, хорошо растворимый в воде; водные р-ры опалесцируют; в спирте, эфире и большинстве органич. растворителей не растворяется. Р-ры Г. окрашиваются водой в красно-бурый цвет; максимум поглощения при 420—460 *ммк*; $[\alpha]_D^{20}=198$—230° С. Средняя мол. масса Г. по данным седиментации, осмометрии и светорассеяния колеблется от 1 10^6 до 80 10^6.

Г. устойчивы к действию конц. щелочи; к-тами гидролизуются до глюкозы; ацилируются, метилируются окисляются водным р-ром к-ты (эти реакции используют для установления строения Г.). С фибриллярными белками Г. образуют комплексы, осаждаются нек-рыми глобулинами (конкапавалином А).

Г. содержатся в печени, сердце, мышцах, мозге и др. органах и тканях животных и нек-рых микроорганизмов. Г. различных видов животных отличаются лишь степенью полимеризации и ветвления.

Г. получают из тканей животных: 1) извлечением кипящим р-ром едкой щелочи или р-ром трихлоруксусной к-ты на холоду с последующим осаждением Г. спиртом; 2) извлечением диметилсульфоксидом, холодной или горячей водой с последующим освобождением от белков при помощи детергентов, органическими растворителями (хлороформом, смесью хлороформа с октиловым спиртом, феноном) или протеолитическими ферментами.



Участок цепи молекулы гликогена с точкой ветвления

Г. у животных, как и крахмал у растений,— резервное вещество, играющее важную роль в энергетике организма (иногда Г. наз. животным крахмалом). Г. легко расщепляется с образованием глюкозы.

Нек-рые заболевания (гликогенозы) вызываются накоплением больших количеств Г. в органах (печени, сердце) или образованием Г. с отклонением в строении. Определением Г. в печени (т. наз. гликогеновая проба) пользуются в судебномедицинской экспертизе.

Лит. Стейси М., Баркер С., Углеводы животных тканей, пер. с англ., М., 1965, Степаненко Б. Н., Углеводы, М., 1968, The carbohydrates, ed. W. Pigman, D. Horton, 2 ed., v. 1—2, N. Y.— L., 1970—71, Methods in carbohydrate chemistry, ed. R. L. Whistler, M. L. Wolfrom, v. 5, N. Y.— L., 1965.

Л. И. Линевич

ГЛИФТАЛЕВЫЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ — см. *Алкидные лаки и эмали.*

ГЛИФТАЛЕВЫЕ СМОЛЫ — см. *Алкидные смолы.*

ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОЛИМЕРЫ [poly(glycidyl ethers), poly(glycidyl esters), Polyglyzidyläther, Polyglyzidylester, ethers polyglycidyliques, esters polyglycidyliques].

Полимеры простых глицидиловых эфиров

Мономеры $ROCH_2CH{-}CH_2$ (R — арил, алкил, алкиларил или алкенил) — бесцветные жидкости (см. табл.), легко растворимые в большинстве органич. растворителей. Благодаря наличию в молекуле напряженного трехчленного гетероцикла простые глицидиловые эфиры легко взаимодействуют с различными соединениями, напр. с водой, спиртами, к-тами, аминами, изоцианатами. Реакция протекает с раскрытием цикла.

Получают простые глицидиловые эфиры из соответствующих гидроксилсодержащих соединений ROH и эпихлоргидрина с последующим дегидрохлорированием образующихся хлоргидринов (условия реакции определяются природой ROH).

Полимеры — простые полиэфиры следующей общей ф-лы: $\left[-CH_2-CH(CH_2OR)-O-\right]_n$

Свойства простых глицидиловых эфиров
(1 *мм рт.ст.* = 133,322 *н/м²*)

R в ф-ле простого эфира	Темп-ра кипения, °C/*мм рт. ст.*	Плотность при 20 °C, *г/см³*	n_D^{20}
Фенил	109—110/5	1,1050	1,5300
о-Крезил	110/4	1,0776	1,5270
м-Крезил	120/4	1,0771	1,5272
м-Ксиленил	122/3	1,0542	1,5248
п-трет-Бутилфенил	153/7	1,0190	1,5130
экзо-(Диметилфенил)-*п*-крезил	193/2	1,0990	1,5713
Метил	109,5—110,0	—	1,3996
Этил	61/65	0,9407	1,4090
н-Пропил	77,5—77/65	0,9233	1,4140
н-Бутил	69,7/20	0,9133	1,4190
втор-Бутил	65,0—65,5/26	—	1,4116
изо-Бутил	69,0—70,0/26	—	1,4121
трет-Бутил	57,6—58,0/22	—	1,4132
Аллил	75/50	0,9680	1,4347

Полиалкилглицидиловые эфиры — вязкие жидкости от светло-желтого до коричневого цвета, хорошо растворимые во многих органич. растворителях. Полиарилглицидиловые эфиры — аморфные или кристаллич. продукты (в зависимости от типа катализатора, использованного для их получения). Аморфные полимеры глицидиловых эфиров фенола, *о*-, *п*- и *м*-крезолов, *м*-ксиленола — высоковязкие прозрачные вещества от светло-желтого до коричневого цвета, а *п-трет*-бутилфенола и *экзо*-(диметилфенил)-*п*-крезола — твердые хрупкие прозрачные продукты с т. размягч. 40—60° С. Аморфные полимеры хорошо растворимы в ароматич. и хлорированных углеводородах, кетонах, диоксане; нерастворимы в спиртах. Кристаллич. полимеры — рыхлые порошки белого цвета с т. пл. 100—293° С; нерастворимы при комнатной темп-ре в органич. растворителях; при нагревании растворяются в диоксане, хлороформе, пиридине.

Полимеры простых глицидиловых эфиров получают каталитич. полимеризацией соответствующих мономеров в массе или в растворителях, не содержащих в молекуле подвижного атома водорода или др. групп, способных реагировать с α-окисным кольцом.

Анионную полимеризацию осуществляют при 50—100° С под действием катализаторов, напр. гидроокисей, алкоголятов или фенолятов щелочных металлов, а также третичных аминов, в присутствии добавок соединений с подвижным атомом водорода (т. наз. «инициаторов»). Образующиеся при этом простые полиэфиры аморфны, за исключением полифенилглицидилового эфира, к-рый содержит кристаллич. фракцию в количестве до 26% (ее содержание уменьшается с повышением темп-ры полимеризации). Степень полимеризации обратно пропорциональна концентрациям «инициатора» и катализатора. При применении моно- и бифункциональных «инициаторов», напр. спиртов, фенолов или гликолей, образуются линейные полимеры с одной или двумя концевыми группами OH, а при использовании «инициаторов» с функциональностью более двух, напр. триметилолпропана, этилендиамина,— олигомеры разветвленной структуры с несколькими группами OH в молекуле. Химич. свойства полиэфиров определяются наличием в их молекулах гидроксильных групп (последние могут взаимодействовать с карбоновыми к-тами, изоцианатами и др.).

Катионную полимеризацию осуществляют при 0—110° С в присутствии BF_3 и его комплексов, напр. $BF_3\ O(C_2H_5)_2$, а также $SnCl_4$ и др. катализаторов; при этом образуются олигомеры (степень полимеризации 5—6), мол. масса к-рых не зависит от темп-ры реакции и концентрации катализатора.

Высокомолекулярные кристаллич. полимеры арилглицидиловых эфиров получают в присутствии катализаторов координационно-ионной полимеризации, напр. комплексного катализатора $FeCl_3$ + окись пропилена, металлоорганич. соединений цинка или алюминия, а также алкоголятов алюминия. Активность металлоорганич. соединений возрастает в присутствии нек-рых сокатализаторов, особенно воды и ацетона. Кристаллич. полифенилглицидиловый эфир (т. пл. 190—200° С) получен также на каталитич. системе $Al(C_2H_5)_3$+ хелатные соединения никеля или кобальта в таких растворителях, как толуол, в к-ром катализатор и мономер хорошо диспергируются.

Полимеры алкил- и арилглицидиловых эфиров, полученные в присутствии основных катализаторов и ди- или полифункциональных «инициаторов», благодаря наличию в их макромолекулах нескольких гидроксильных групп и хорошей растворимости в органич. растворителях используют для синтеза водо- и химстойких *полиуретанов*. Интересен полиаллилглицидиловый эфир, полученный в присутствии анионных катализаторов; он переходит в неплавкое и нерастворимое состояние под действием кислорода воздуха в присутствии солей металлов переменной валентности (напр., *сиккативов*). Количество боковых аллильных групп можно изменять, сополимеризуя аллилглицидиловый эфир с др. α-окисями. На основе сополимеров окиси пропилена и аллилглицидилового эфира (содержание последнего 3—8%) получают *эпоксидные каучуки*, обладающие рядом ценных свойств. Мономерные глицидиловые эфиры применяют в качестве активных растворителей эпоксидных смол при приготовлении лаков.

Полимеры сложных глицидиловых эфиров

Мономеры $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-\underset{\underset{O}{\diagdown\diagup}}{CH-CH_2}$ — бесцветные жидкости, легко растворимые в большинстве органич. растворителей. Для получения полимеров наиболее интересны глицидиловые эфиры непредельных карбоновых к-т, напр. акриловой и метакриловой. Свойства этих эфиров приведены ниже (1 *мм рт. ст.* = =133,322 *н/м*²):

Свойства	Глицидилметакрилат	Глицидилакрилат
Темп-ра кипения, °С/*мм рт. ст.*	77—78/2	62—65/2
Плотность при 20 °С, *г/см*³ . .	1,0726	1,1109
Показатель преломления n_D^{20}	1,4505	1,4490

Сложные глицидиловые эфиры синтезируют из эпихлоргидрина и соответствующей соли карбоновой к-ты и щелочного металла в водной или безводной среде при 98—100° С в присутствии катализатора (четвертичного аммониевого соединения).

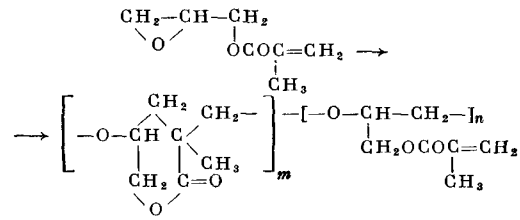
Полимеры получают полимеризацией глицидиловых эфиров непредельных к-т под действием радикальных инициаторов или ионных катализаторов. В результате радикальной полимеризации образуются карбоцепные полимеры с эпоксидными группами в боковой цепи:

$$[-\overset{R}{\underset{R}{C}}-\overset{R}{\underset{COOCH_2\underset{\underset{O}{\diagdown\diagup}}{CH-CH_2}}{C}}-]_n$$

При полимеризации глицидилметакрилата в массе в присутствии перекиси бензоила получен полимер с т. стекл. 46° С, не растворимый в обычных органич. растворителях. Полимеризация глицидилметакрилата в метилэтилкетоне в присутствии динитрила азодиизомасляной к-ты приводит к образованию растворимого полимера (характеристич. вязкость в метилэтилкетоне 0,1—0,4 *дл/г*).

Глицидилметакрилат, глицидилакрилат и метилглицидилитаконат сополимеризуются по радикальному механизму с винильными мономерами, напр. с метилметакрилатом, бутилметакрилатом, стиролом. Сополимеры, содержащие в макромолекулах боковые эпоксидные группы, можно отверждать отвердителями, применяемыми для эпоксидных смол (аминами, полиамидами, дикарбоновыми к-тами и их ангидридами и др.), и использовать для получения лаков, волокон, анионообменных смол и т. п. Сополимеры применяют в качестве стабилизаторов и пластификаторов хлорсодержащих полимеров.

Глицидиловые эфиры непредельных к-т в присутствии ионных катализаторов полимеризуются как по двойной связи, так и по эпоксидной группе, причем введение ингибитора не замедляет полимеризацию по этиленовой связи. Полимеризация осуществляется по меж- и внутримолекулярному механизму с образованием полимеров, содержащих циклы в основной цепи:



Такие полимеры не содержат эпоксидных групп; они растворяются в спирте, диоксане, ацетоне и плавятся ок. 120° С; остаточная ненасыщенность полиглицидилметакрилата составляет 16%, полиглицидилакрилата — 5,5%. В результате нагревания таких полимеров при темп-рах не ниже 70° С происходит сшивание; сшитые полимеры не размягчаются при 200° С.

Лит. Пакен А. М., Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, пер. с нем., Л., 1962, Фурукава Дж., Саегуса Т., Полимеризация альдегидов и окисей, пер. с англ., М., 1965, Сорокин М. Ф., Кочнова З. А., Лакокрасочные материалы и их применение, № 4, 6 (1962), Tanaka Y., Kakiuchi H., J. Polymer Sci., pt A-1, 4, № 1, 109 (1966), Arida N. [a. o.], Makromol. Chem., 99, 126 (1966), Арбузова И. А., [и др.], Высокомол. соед. 5, № 12, 1819 (1963).

М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ.

ГЛОБУЛЫ (globules, Kügelchen, globules) — шаровидные частицы, образованные скрученными макромолекулами (одной или несколькими). Г., состоящие из агрегатов макромолекул, образуются в результате совместного скручивания нескольких макромолекул или «составляются» из отдельных скрученных макромолекул, присоединенных друг к другу. Свертывание цепных макромолекул в Г. может происходить при формовании полимерных изделий из р-ра или расплава, а также при синтезе полимера в среде, не растворяющей образующийся продукт.

Надмолекулярные структуры, построенные из Г., могут быть у любого полимерного тела (полимерных стекол, каучуков, расплавов и кристаллич. твердых полимеров) независимо от его физич. и фазового состояния. Необходимое условие образования кристаллов, построенных из Г.,— однородность Г. по размерам. Такому требованию пока удовлетворяют только нек-рые природные полимеры (напр., мн. белки). У синтетич. полимеров отдельные Г. наблюдаются даже при наличии кристаллич. структуры фибриллярного и пластинчатого типов. Г. характерны также для термореактивных полимеров (фенолоформальдегидных, эпоксидных и др.).

Наличие Г. и глобулярной надмолекулярной структуры повышает хрупкость полимерного тела, т. к. в этом случае разрушение проходит по границам глобулярных образований, слабо связанных между собой. Это обусловливает чрезвычайно малые разрывные деформации

(несколько %) полимерных стекол глобулярной структуры и невозможность проявления больших высокоэластич. деформаций для нек-рых каучуков, сохраняющих при деформации глобулярную структуру. Большие деформации для глобулярных полимеров м. б. получены в том случае, если механич. воздействия приводят к переходу глобул в фибриллярные структуры.

Если Г. компактны, устойчивы и непроницаемы для растворителя, вязкость р-ра полимера не зависит от размера Г. и подчиняется ур-нию вязкости Эйнштейна.

Лит Каргин В. А., Бакеев Н. Ф., Колл ж., 19, № 2, 133 (1957), Слонимский Г Л [и др.], Высокомол. соед., А9, № 2, 402 (1967), Каргин В А., Слонимский Г Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд, М., 1967, с 24—67. *А. А. Аскадский*

ГОМОГЕННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (homogeneous polymerization, homogene Polymerisation, polymèrisation homogène) — полимеризация в условиях, когда реакционная смесь сохраняет гомогенность на всем протяжении процесса.

ГОМОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ И ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (homopolycondensation and homopolymerization, Homopolykondensation und Homopolymerisation, homopolycondensation et homopolymérisation) — процессы синтеза полимеров, в к-рых участвует минимально возможное для данной реакции число типов мономеров. В случае гомополимеризации это число всегда равно 1, напр.:

$$n\,CH_2{=}CH_2 \longrightarrow [-CH_2-CH_2-]_n \quad (1)$$

$$n\,\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}{=}CH_2 \longrightarrow [-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2-]_n \quad (2)$$

Полимеризация, в к-рой число типов мономеров больше или равно 2, наз. сополимеризацией.

Для гомополиконденсации минимально возможное число мономеров чаще всего составляет 2, напр. при синтезе полиамида из дикарбоновой к-ты и диамина (3) или сложного полиэфира из дикарбоновой к-ты и гликоля (4):

$$n\,HOOC(CH_2)_4COOH + n\,NH_2(CH_2)_6NH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [-NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO-]_n + (2n-1)H_2O \quad (3)$$

$$n\,HOCH_2CH_2OH + n\,HOOCC_6H_4COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [-OCC_6H_4COOCH_2CH_2O-]_n + (2n-1)H_2O \quad (4)$$

Однако и при гомополиконденсации минимально возможное число типов мономеров может быть равно 1, напр. при синтезе полиамида из α-аминокислоты:

$$n\,NH_2(CH_2)_6COOH \longrightarrow [-NH(CH_2)_6CO-]_n + (n-1)H_2O \quad (5)$$

Если в поликонденсации помимо мономеров, необходимых для реакции данного типа, участвует еще по крайней мере один мономер, процесс наз. сополиконденсацией. По такой реакции образуются, напр., т. наз. смешанные полиамиды из двух или более диаминов и дикарбоновой к-ты:

$$n\,HOOC(CH_2)COOH + n\,NH_2(CH_2)_6NH_2 + n\,NH_2(CH_2)_2NH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [-NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CONH(CH_2)_2NHCO(CH_2)_4CO-]_n +$$
$$+ (2n-1)H_2O \quad (6)$$

ГОМОПОЛИМЕРЫ (homopolymers, Homopolymere, homopolymères) — полимеры, образующиеся в результате *гомополиконденсации и гомополимеризации.*

ГРАНУЛИРОВАНИЕ полимеров (granulation, Granulieren, granulation) — превращение полимера в сыпучий зернистый продукт, состоящий из однородных по размеру частиц. Полимеры гранулируют, либо уплотняя порошкообразные материалы с малой насыпной массой (распространенный термин — насыпной вес) в плотные правильные образования — гранулы, таблетки и др., либо измельчая крупные блоки или всевозможные отходы, бракованные изделия из полимеров и др.

Гранулы могут иметь самую разнообразную форму: цилиндра, шара, чечевицы, куба, прямоугольной пластинки. Однако в одной партии материала форма гранул должна быть одинаковой, а их гранулометрический состав максимально однородным.

Оптимальный размер гранул зависит от вида материала и метода его дальнейшей переработки; с повышением темп-ры плавления полимера гранулы рекомендуется уменьшать. Размер гранул у термопластов, предназначенных для переработки методами литья под давлением и экструзии — 2—5 *мм*, для экструзии тонкостенных труб и профилей, а также для литья под давлением на машинах малого размера — 1,5—3,0 *мм*, для формования изделий методом спекания — 0.1—0,4 *мм*. Размер гранул термореактивных полимеров должен быть 0,2—1,0 *мм*, каучуков и резиновых смесей — 15—25 *мм* и более.

Форма и размеры гранул определяют насыпную массу, коэфф. теплопроводности, скорость плавления и др. свойства материала, а следовательно и качество формуемых изделий. Производительность оборудования растет пропорционально увеличению насыпной массы гранулированного материала.

Гранулирование термопластичных полимеров. Наибольшее распространение нашли методы получения гранул из расплава с использованием экструдеров. В этом случае процесс Г. может быть совмещен с пластификацией, гомогенизацией материала, удалением летучих и влаги, а также введением в полимерный материал нек-рых ингредиентов (антиоксиданты, стабилизаторы, красители).

Для получения гранул гомогенизированный расплав полимера продавливают через головку экструдера в виде жгутов или ленты, к-рые режут на гранулы специальным устройством сразу после выхода из головки или после охлаждения на воздухе или в водяной ванне. Жгуты режутся в плоскости головки быстро вращающимися ножами; в зависимости от соотношения скоростей экструзии и движения ножей гранулы из круглого жгута будут иметь форму цилиндра или чечевицы, из жгута квадратного сечения — форму параллелепипеда или куба. В высокопроизводительных агрегатах ось вращения ножей иногда не совпадает с осью вращения червяка и выносится за габариты головки (рис. 1).

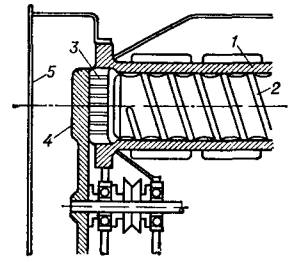


Рис. 1. Схема гранулирующей головки с воздушным охлаждением *1* — корпус, *2* — шнек, *3* — решетка, *4* — нож, *5* — кожух.

Наиболее важная деталь гранулирующей головки — решетка; от конструкции и качества ее изготовления зависит качество гранулята (в частности — однородность). В решетке не должно быть «мертвых» зон, формующие отверстия должны плавно переходить в торцевую стенку внутри решетки. Качество гранулята зависит также от размера зазора между режущими кромками ножа и решеткой; с увеличением скорости экструзии зазор должен уменьшаться.

В агрегатах, в к-рых жгуты режут сразу по выходу из экструдера, т. е. в расплавленном виде, используют одно-, двух- и многочервячные, а также дисковые экструдеры; их производительность может достигать нескольких тонн гранулята в час. Помимо высокой производительности, этот метод Г. характеризуется небольшим удельным расходом энергии и позволяет получать однородный гранулят, практически свободный от включений металла, что особенно важно при переработке электроизоляционных материалов. Наиболее широко этот метод применяют для Г. полиолефинов, пластифицированного поливинилхлорида (пластиката) и сополимеров стирола.

При резке охлажденных жгутов выходящие из головки струи расплава (обычно не более 20—25) проходят через охлаждающую ванну и с помощью тянущих гуммированных валков подаются в режущее устройство, большей частью роторного типа. Необходимый размер гранул достигается подбором скоростей тянущего и режущего устройств. При экструзии полимера в виде ленты конструкция режущего устройства более сложна, т. к. в этом случае должна производиться продольная и поперечная резка ленты на гранулы прямоугольной формы.

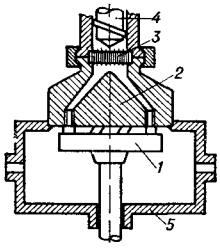


Рис 2 Схема гранулирующей головки полного погружения *1* — нож, *2* — головка, *3* — решетка, *4* — шнек, *5* — камера с водой.

Гранулы охлаждаются: 1) струей холодного воздуха, к-рый может одновременно служить для транспортировки гранулята на упаковку или дальнейшую переработку; метод используют при получении мелких гранул, а также гранул из полимеров с высокой вязкостью расплава; 2) водяной пылью с последующим отделением гранул от воды и сушкой в токе воздуха (для менее вязких расплавов): 3) водой, если используют гранулирующую головку, в к-рой гранулы срезают ножом в водной среде (для легко окисляющихся полимеров, рис. 2).

Обычно торцы гранул, получаемых резкой охлажденных жгутов, имеют неправильную форму; такие гранулы дают много пыли и склонны к образованию «сводов» в загрузочных бункерах перерабатывающих машин. В этом случае не исключена возможность попадания частиц металла в гранулят (резка охлажденных жгутов сопровождается заметным износом ножей).

Метод резки охлажденных жгутов широко применяют при Г. полистирола и его сополимеров, полиамидов, полиэтилена высокой плотности, полиэтилентерефталата и др. В тех случаях, когда вязкость расплава незначительна (полиамиды, полиэтилентерефталат), жгуты иногда формуют прямо из полимеризатора или из автоклава, снабженного плавильной головкой.

Получение мелких гранул сферич. формы возможно также путем распыления тонких нитей расплава с помощью струи пара или инертного газа; гранулы охлаждаются потоком газа и улавливаются с помощью сепараторов (циклонов).

Существуют способы получения гранулята при комнатной и пониженной темп-рах. Их применяют в тех случаях, когда термостабильность полимера низка, слишком велика вязкость расплава или если в полимере содержатся добавки порообразователей или отвердителей. Г. порошкообразных термопластов возможно путем уплотнения под действием высокого давления («холодное» Г.). Для этого порошок должен обладать способностью агломерироваться при сжатии, быть достаточно сыпучим и оказывать не слишком сильное сопротивление продавливанию. Порошок одновременно с уплотнением продавливают через отверстия необходимого диаметра (3—5 *мм*); образующиеся прутки режут на кусочки требуемой длины. Стабилизаторы, красители и наполнители (в невысоких концентрациях) не оказывают заметного влияния на способность материала к «холодному» Г.; присутствие смазок может сделать Г. по этому методу невозможным.

Для уплотнения порошков можно использовать также зубчатые роторы, вращающиеся навстречу друг другу. Во впадинах роторов просверлены отверстия требуемого диаметра; попадающая в отверстия порция материала уплотняется входящими в зацепление зубцами и выдавливается внутрь ротора. Таким методом можно гранулировать полиэтилен, полипропилен, жесткие композиции на основе эмульсионного поливинилхлорида. Изделия, полученные из таких гранул обычными методами, не уступают по свойствам изделиям из стандартного экструзионного гранулята.

Рост хрупкости полимеров при понижении темп-ры позволяет при достаточно глубоком охлаждении (до —100° С) измельчать на обычных ударных мельницах даже материалы с высокой ударной вязкостью; при этом вследствие хрупкого излома образуются гранулы неправильной формы, но с весьма гладкой поверхностью.

Г. — один из основных способов переработки отходов, получаемых при переработке термопластов. Крупные по размерам отходы предварительно приходится измельчать. Для этого используют ножевые, зубчато-дисковые и молотковые дробилки роторного типа. При достаточной степени измельчения отходы ряда материалов (полистирол и его сополимеры, полиамиды и др.) перерабатывают непосредственно после измельчения.

В грануляторах ножевого типа материал измельчается в зазоре между неподвижными ножами, закрепленными на корпусе, и подвижными ножами, установленными на вращающемся с большой скоростью роторе. В зубчато-дисковом грануляторе рабочим органом является быстро вращающийся ротор-диск, снабженный несколькими лопастями; материал измельчается в зазоре между вращающимся ротором и неподвижными зубчатыми рифлеными «щеками», расположенными по обе стороны ротора. В молотковой дробилке размельчение происходит в результате ударного действия установленных на вращающемся валу планок-бил.

Обычно узел измельчения окружают перфорированным кожухом, препятствующим попаданию в измельченный материал слишком крупных частиц; иногда после дробления материал подвергают дополнительной сортировке по размеру частиц.

Измельченный в дробилках материал (так наз. «крошка») представляет собой смесь частиц неправильной формы с острыми гранями; такой гранулят очень неоднороден по форме, размерам и массе частиц, имеет плохую сыпучесть. Поэтому при его переработке необходимо прибегать к принудительному питанию перерабатывающего оборудования.

Гранулирование термореактивных материалов. Значительную часть прессматериалов выпускают в виде смеси частиц неправильной формы размером до 2,5 *мм*, получаемых при измельчении материала в размольном агрегате. Однако такие прессматериалы очень неоднородны по гранулометрич. составу и содержат значительное количество пылевой фракции, что затрудняет их переработку. Особое значение Г. реактопластов приобретает в связи с развитием метода их переработки литьем под давлением, где точность дозировки имеет решающее значение (см. *Литье под давлением реактопластов*, *Литьевые машины*).

Применение нагрева при Г. реактопластов осложнено опасностью преждевременного отверждения материала и потери им текучести. Поэтому реактопласты гранулируют обычно при умеренной темп-ре путем механич. уплотнения; для увеличения склонности к агломерации материал иногда увлажняют.

Для Г. реактопластов могут применяться зубчатые роторные грануляторы, рифленые вальцы и нек-рые другие типы грануляторов, однако надежных агрегатов с достаточно высокой производительностью пока нет.

Основной метод Г. реактопластов — таблетирование, т. е. получение сравнительно крупных таблеток холодным прессованием прессопорошков с помощью таблеточных машин (подробно об этом см. *Таблетирование*).

Тщательно измельченные отходы реактопластов можно перерабатывать, добавляя их к свежему материалу в количестве до 5—7%. Из-за низкой ударной вязкости реактопластов их сравнительно легко измельчать в молотковых или зубчатых дробилках. После этого их разделяют на фракции с помощью вибрационных сит. Более высокая степень измельчения достигается при использовании вибрационных мельниц. На крупных предприятиях для измельчения отходов устанавливают автоматизированные агрегаты.

Гранулирование каучуков и резиновых смесей. Этот процесс осуществляют гл. обр. с помощью шнековых экструдеров; возможно также применение дисковых грануляторов и нарезающих устройств других типов.

Особенность Г. каучуков и резиновых смесей — необходимость нанесения на поверхность гранул защитного слоя для предотвращения их слипания при хранении и транспортировке. Защитный слой м. б. нанесен сухим (опудривание) или мокрым (обрызгивание) способом; в качестве защитных веществ применяют тонкодисперсные порошки (мел, тальк, каолин) или *поверхностно-активные вещества* (синтетич. мыла, стеарат цинка, метилцеллюлозу). Защитные вещества не должны ухудшать технологич. свойства материалов и характеристики готовых изделий.

При Г. каучуков и резиновых смесей разогретый и гомогенизированный в экструдере материал выдавливают через отверстия в гранулирующей решетке и срезают вращающимся в плоскости решетки ножом. Отверстия решетки обычно имеют форму усеченного конуса с цилиндрич. участком на выходе материала; при гранулировании синтетич. каучуков цилиндрич. участок снабжается резьбой.

Наиболее часто гранулы резиновых смесей и каучуков имеют форму цилиндра. Способность каучуков и резиновых смесей к Г. и качество гранул в значительной мере зависят от вязкости исходного материала.

Темп-ра выходящего из экструдера материала колеблется от 60—70° С для бутадиен-стирольного каучука до 120—160° С для натурального каучука. Чистые гранулы при хранении очень быстро слипаются. При сухом опудривании через специальные сопла в окружающий головку кожух подают сжатым воздухом взвесь порошкообразного материала; избыточную пылевоздушную смесь отсасывают и вновь подают на опудривание гранул, а гранулы поступают на охлаждение.

При нанесении защитного слоя мокрым способом гранулы опрыскивают водной суспензией каолина или талька (2,0%), содержащей поверхностно-активные вещества; избыток суспензии отделяют и возвращают в цикл, а гранулы сушат в ленточных или барабанных охладительно-сушильных камерах до ~20° С и влажности менее 0,1%.

При хранении гранулированного материала высота слоя в бункерах не должна превышать 800—900 *мм*, следует также предусматривать устройства для периодич. разрушения образующихся агломератов гранул. Допустимое время хранения гранул зависит от формы и размера гранул, вязкоупругих и адгезионных свойств материала, а также от температурного режима Г., высоты слоя и условий хранения гранулята.

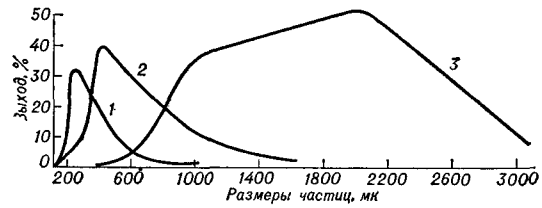
Преимущества применения гранулированных материалов. К основным преимуществам относятся: 1) повышение производительности процессов переработки в результате применения материала с большей плотностью, улучшение процессов теплопередачи и т. д.; 2) упрощение дозировки материала, повышение точности дозирования и равномерности подачи материала; 3) резкое повышение качества и стабильности показателей готовой продукции; 4) сохранение материалами сыпучести в условиях длительного хранения, упрощение и облегчение их транспортирования; 5) улучшение способности материала течь, устранение опасности образования «сводов» и зависания в емкостях; 6) ликвидация запыленности в производственных помещениях, улучшение условий труда и снижение потерь материала в виде пыли; 7) уменьшение объема складских хранилищ и промежуточных емкостей.

Следует также отметить, что переработка полимеров нек-рыми методами, а также полная автоматизация процессов переработки полимерных материалов невозможны без использования сырья в гранулированном виде.

Лит. Грузнов Г. Ф., Машины для переработки пластмасс, Л., 1966, Шенкель Г., Шнековые прессы для пластмасс, пер. с нем. Л., 1962, Шифрина В. С., Самосатский Н. Н., Полиэтилен, переработка и применение, М., 1961, Приклонская Н. В., Скачков А. С., Скоростные методы приготовления резиновых смесей, М., 1963, Kunststoffe, 53, № 1, 35 (1963), Hensen F., Röhling G., Materie plast. ed elastomeri, 32, № 10, 1959 (1966)

М. Л. Кербер.

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ полимеров (grain size distribution, Korngrößenverteilung, répartition granulométrique) — содержание в полимерном материале частиц различного размера, выраженное в % от массы исследованного образца. Полимерные материалы выпускают в виде порошков, гранул, крошки и др.; в зависимости от условий получения их Г. с. может изменяться в довольно широких пределах (рисунок), что затрудняет некоторые технологические операции (дозировка, пластификация, плавление и др.), связанные с переработкой полимеров. Г. с. определяют, разделяя материал на ряд более узких (по размерам частиц) фракций с последующим определением их соотношения (по массе).



Гранулометрич. состав полиэтилена, полученного полимеризацией этилена в различных условиях *1* — в среде растворителя, *2* — в газовой фазе, *3* — в газовой фазе при большей степени конверсии.

Наиболее распространенный метод определения Г. с. — ситовый анализ, т. е. рассев материала на фракции с помощью набора сит с различным размером отверстий (ячеек). Когда дисперсность полимера велика, для определения Г. с. может быть использован метод *седиментации* или непосредственное измерение размеров частиц в пробе с помощью микроскопа.

Для характеристики размеров частиц ряда полимеров, выпускаемых промышленностью (поливинилхлорид, полистирол и др.), нормируется остаток на сите с определенным размером отверстий. В нек-рых случаях нормируется содержание фракции с минимальным размером частиц (пылевой). Эти характеристики не позволяют судить о Г. с. полимера, хотя и полезны как контрольные. Предварительное *гранулирование* позволяет получить полимерные материалы с узким Г. с., что значительно облегчает их переработку и является одним из важнейших условий получения изделий с высокими технич. показателями.

Лит. Бутт Ю. М., Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них, 2 изд., М., 1953, Цюрупа Н. Н., Практикум по коллоидной химии, М., 1963, Григоров О. Н. [и др.], Руководство к практическим работам по коллоидной химии, 2 изд., М.— Л., 1964.

М. Л. Кербер.

ГРАФИТОПЛАСТЫ (graphite-reinforced plastics, graphitverstärkte Plaste, plastiques renforcés par graphite) — пластмассы, содержащие в качестве наполнителя природный и искусственный графит или карбонизованные продукты (коксы, термоантрацит и т. п.).

Связующими в Г. могут быть феноло-формальдегидные, фурфурольные и эпоксидные смолы, полиамиды, фторопласты и др. Из природных графитов в СССР в качестве наполнителей применяют гл. обр. крупнокристаллич. чешуйчатый (серебристый, элементный) графит Завальевского и Ботогольского месторождений, а также скрытокристаллич. графит Ногинского месторождения. Графит является хорошей сухой смазкой и обладает высокой тепло- и электропроводностью. Недостатки природного графита — высокая зольность (от 2 до 25%), что обуславливает его невысокие антикоррозионные свойства. и низкая механич. прочность [при сжатии 21—35 *Мн/м*² (210—350 *кгс/см*²); при растяжении 7—21 *Мн/м*² (70—210 *кгс/см*²)]. Поэтому природный графит вводят в Г. главным образом как антифрикционную добавку в количестве 5—10%.

Коллоидный графит марки С-1, получаемый графитацией термоантрацита (т. е. термообработкой при 2400—2600° С) и последующим его измельчением на коллоидных мельницах, содержит незначительное количество примесей, однако вследствие высокой стоимости и низкой прочности количество его в Г. ограничивается 5—10%.

Для конструкционных теплопроводных Г. в качестве наполнителей используют измельченные в порошок отходы графитированных электродов, к-рые представляют собой прочный искусственный графит, обладающий высокими тепло- и электропроводностью, химич. стойкостью и хорошими антифрикционными свойствами. Свойства такого наполнителя приведены ниже:

Плотность, *г/см*³	1,75—1,8
Прочность, *Мн/м*² (*кгс/см*²)	
при сжатии	60—100 (600—1000)
при изгибе	35—50 (350—500)
Модуль упругости, *Гн/м*² (*кгс/см*²)	10—13 [(1,0—1,3) 10⁵]
Коэфф. теплопроводности, *вт/(м К)* [*ккал/(м ч °С)*]	146—186 [120—160]
Температурный коэфф. линейного расширения, °С⁻¹	$2,7 \cdot 10^{-6}$

Для конструкционных Г. в качестве наполнителей используют также измельченный кокс и термоантрацит (антрацит, прошедший термообработку без доступа воздуха при постепенном повышении темп-ры до 1200—1300° С). Эти наполнители менее теплопроводны, чем графиты, но более прочны и дешевы.

Максимальными теплопроводностью, электропроводностью и химич. стойкостью при удовлетворительных механич. показателях обладают Г. при содержании 75—85% (по массе) порошкообразного искусственного графита, гранулометрич. состав к-рого подобран в соответствии с ур-нием теоретич. гранулометрич. состава порошка наибольшей плотности.

$$y = 12 + 88\sqrt{\frac{d}{D}}$$

где y — содержание фракции с размером частиц меньше d, %; d — размер отверстия сита, *мм*; D — максимальный размер частиц, *мм*.

Химич. стойкость Г. ограничивается химич. стойкостью связующего.

Термореактивные графитопласты

Прессопорошки. В промышленных масштабах в СССР под названием антегмит производят Г. на основе искусственного графита и феноло-формальдегидной новолачной смолы (табл. 1).

Антегмит всех марок стоек к тепловым ударам при температурах вплоть до темп-ры теплостойкости. Он легко обрабатывается режущими и абразивными инструментами. Основной недостаток антегмита — низкая механич. прочность и хрупкость.

Антегмит марки АТМ-1 стоек к действию р-ров солей и минеральных неокисляющих к-т, органич. растворителей; разрушается под действием едких щелочей, брома, фтора, азотной к-ты выше 5%-ной концентрации уже при обычной темп-ре.

Таблица 1. Свойства различных марок антегмита

Показатели	АТМ-1	АТМ-10	АТМ-1Г
Плотность, *г/см*³	1,8	1,74	1,74
Прочность, *Мн/м*² (*кгс/см*²)			
при растяжении	18—22 (180—220)	9—12 (90—120)	6—8 (60—80)
при сжатии	100—120 (1000—1200)	55 (550)	45 (450)
при статич изгибе	40—50 (400—500)	26 (260)	20 (200)
Ударная вязкость, *кдж/м*², или *кгс см/см*²	2,7—3,5	1,7	1,6
Теплостойкость, °С			
на воздухе	170	400	600
в инертном газе	170	2000	2000
Коэфф теплопроводности, *вт/(м К)* [*ккал/(м ч °С)*]	49—57 [30—35]	130—139 [80—85]	146—195 [90—120]
Уд теплоемкость, *кдж/(кг К)* [*ккал/(кг °С)*]	0,76 [0,18]	—	—
Температурный коэфф линейного расширения, °С⁻¹	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
Уд. объемное электрич сопротивление, *ом м* [*ом см*]	0,5—0,6 [(5—6) 10^{-3}]	0,16 [1,6 10^{-3}]	0,12 [1,2 10^{-3}]

АТМ-10 стоек во всех к-тах и щелочах, а также во многих окислительных средах; не стоек в атмосфере галогенов и в среде сильных окислителей. АТМ-1Г отличается от АТМ-10 большей стойкостью к хлору и окислительным средам. При толщине 5 *мм* АТМ-1 непроницаем для воздуха при давлении до 0,6 *Мн/м*² (6 *кгс/см*²), АТМ-10 — до 0,4 *Мн/м*² (4 *кгс/см*²), АТМ-1Г—до 0,3 *Мн/м*² (3 *кгс/см*²).

Изделия из антегмита можно получить на горизонтальных пропивных пульсирующих прессах [темп-ра первой зоны 120—180° С, второй 140—220° С, давление 5—18 *Мн/м*² (50—180 *кгс/см*²), скорость выхода профильных изделий из мундштука пресса 0,2—0,4 *м/мин*] или на вертикальных прессах [темп-ра матрицы 140—160° С, пуансона 115—130° С; давление 15—19 *Мн/м*² (150—190 *кгс/см*²), время выдержки при наибольшем давлении 5 *сек*]. Малогабаритные изделия из антегмита прессуют почти так же, как и феноло-формальдегидные прессматериалы; крупногабаритные изделия можно формовать в открытых формах с использованием виброуплотнения. После формования не требуется дополнительной пропитки или механич. обработки изделий. Для повышения химич. стойкости и теплостойкости изделия подвергают термич. обработке; при этом, однако, механич. прочность несколько снижается.

Антегмит применяют как антикоррозионный тепло- и токопроводящий материал при изготовлении теплообменников, химич. и др. аппаратуры, трубопроводов, уплотняющих устройств, электродов и др. Плитки из антегмита используют для футеровки химич. аппаратуры при помощи замазок арзамит-4 и арзамит-5 (см. *Герметизирующие составы*).

В пром-сти выпускают Г., подобные антегмиту, но на других связующих, благодаря чему они обладают повышенными механич. прочностью и химич. стойкостью. Напр., графитопласт ФАФФ-31-Гэ представляет собой прессопорошок на основе смолы ФАФФ-31 (продукт совмещения фурфурольно-ацетонового мономера «ФА» с феноло-формальдегидной смолой № 18 в соотношении 3 : 1) и искусственного электродного графита. Этот Г. обладает более высокими щелочестойкостью и теплостойкостью, чем АТМ-1; он устойчив даже при темп-рах кипения в воде, ор-

ганич. растворителях, щелочах, разб. минеральных и уксусной к-тах. Нек-рые его свойства приведены ниже:

Плотность, *г/см³*	1,62
Прочность, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
при сжатии	140—150 (1400—1500)
при статич изгибе	35—40 (350—400)
Ударная вязкость, *кдж/м²*, или *кгс см/см²*	3—5,5
Твердость по Бринеллю, *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	260—330 (26—33)
Теплостойкость по Мартенсу, °С	
нетермообработанного	200
после термообработки (2 *ч* при 250 °С)	300
Текучесть по Рашигу, *мм*	90—110
Усадка, %	0,4—0,5

Прессопорошок ФАФФ-31-Гэ приготовляют смешением связующего, наполнителя и отвердителя в лопастных смесителях (с последующей сушкой в термошкафу) или на вальцах при 80—85° С. В сухом продукте должно содержаться не более 1—1,5% летучих. После сушки прессопорошок измельчают в шаровой мельнице или дезинтеграторе. Прессование проводят при 185° С и 60—70 *Мн/м²* (600—700 *кгс/см²*). В начале прессования обычно делают одну-две подпрессовки по 2—3 *сек* для удаления летучих.

Графитопласт ФАФФ-31-Гэ может быть использован для изготовления поршневых колец и сальников в компрессорах; втулок, муфт, крыльчаток для антикоррозионных насосов; как антифрикционный материал для изготовления подшипников и как теплопроводный материал для изготовления деталей теплообменной химич. аппаратуры.

Заливочные компаунды. Заливочные компаунды, содержащие в качестве наполнителя графит, обладают хорошими литейными и механич. свойствами.

Графитопласт НК — композиция на основе электродного графита (45%), серебристого графита (5%), смолы ВИАМ-Б (45%) и ускорителя — бензолсульфокислоты (5%). Смола ВИАМ-Б — водноэмульсионная резольная феноло-формальдегидная смола, получаемая в присутствии гидроокиси бария или едкого натра. Плотность этих Г. ~1,4 *г/см³*, прочность при сжатии 65—80 *Мн/м²* (650—800 *кгс/см²*), при статич. изгибе 12,5—30 *Мн/м²* (125—300 *кгс/см²*), предельная темп-ра эксплуатации 140—150° С. Они обладают высокой адгезией ко многим материалам и хорошей износостойкостью; по теплопроводности значительно уступают антегмиту. Отверждение таких компаундов идет при 10° С в течение 10—15 *мин*.

Графитопласт НК применяют для изготовления деталей химич. аппаратуры, а также для футеровки. Состав композиции для футеровки отличается бо́льшим содержанием электродного графита (60%).

Графитопласт ЭПМ-э — композиция на основе эпоксидной смолы, термообработанного карандашного графита (объемная концентрация 39%) и отвердителя. Прочность этого Г. при статич. изгибе 29—36 *Мн/м²* (290—360 *кгс/см²*), при сжатии 60—70 *Мн/м²* (600—700 *кгс/см²*), твердость по Бринеллю 300 *Мн/м²* (30 *кгс/мм²*). ЭПМ-э применяют для изготовления электронагревательных элементов.

Эпоксилит — композиция на основе эпоксидной смолы, электродного графита, пластификатора и отвердителя; обладает высокой механич. прочностью и износостойкостью; применяется как антифрикционный материал для подшипников скольжения. Г. на основе эпоксидной смолы, отвердителя и графита в количестве от 100 до 1 000 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы применяют как теплопроводные материалы для изготовления деталей съемных литьевых форм на несерийные пластмассовые изделия сложной конфигурации.

Термопластичные графитопласты

Графитонаполненные полиамиды. Эти материалы имеют более высокую прочность и ударную вязкость, чем Г. на основе термореактивных смол; обладают высокой износостойкостью; масло-, щелоче-, бензоло- и бензиностойки. Недостатки их — низкие теплопроводность и теплостойкость, а также высокий темп-рный коэфф. линейного расширения и значительное водопоглощение, что обусловливает изменение свойств и размеров деталей из них при эксплуатации и хранении.

Графит вводят в полиамиды путем опудривания гранул в шаровых мельницах с последующей экструзией или в мономеры при синтезе. Изделия из Г. на основе полиамидов изготавливают литьем под давлением, причем в этом случае возможно получение тонкостенных изделий сложной формы. Применяют эти материалы как конструкционные и антифрикционные для деталей машин и приборов, работающих в узлах трения с ограниченной смазкой или без смазки (вкладыши подшипников скольжения, зубчатые колеса, втулки, кольцевые уплотнения и т. п.).

Графитопласт АТМ-2 — антифрикционный самосмазывающийся литьевой материал на основе капрона (используют отходы текстильных и сетевязальных производств), молотого кокса и природного графита марки ЭЗМ. Оптимальный состав (в %): капрон — 50, графит — 5—7, термоантрацит — 43—45. Свойства его приведены в табл. 2.

Графитопласт АТМ-2 по сравнению с другими графитонаполненными полиамидами обладает повышенными механич. прочностью, жесткостью, теплопроводностью 0,8 *вт/(м·К)* [0,7 *ккал/(м·ч °С)*], более низким и стабильным в широком диапазоне темп-р коэфф. линейного расширения ($50 \cdot 10^{-6}$ °С$^{-1}$), меньшим водопоглощением, повышенной износостойкостью, твердостью, но уступает им по ударной вязкости. АТМ-2 значительно превосходит АТМ-1 по большинству свойств, но уступает ему по теплопроводности и теплостойкости.

АТМ-2 получают на двухроторном модификаторе непрерывного действия, в бункер к-рого одновременно подают измельченный капрон и предварительно смешанные в определенном соотношении кокс и графит. Готовый материал в виде прутков выходит из головки модификатора, гранулируется в горячем виде или измельчается после охлаждения на ножевых дробилках.

Изделия из АТМ-2 получают литьем под давлением при темп-ре расплава в цилиндре литьевой машины 235—280° С и темп-ре формы 70—110° С. АТМ-2 применяют для изготовления точных корпусных деталей пневмоэлементов, работающих на сжатом воздухе или

Таблица 2. Свойства графитопластов на основе полиамидов

Показатели	АТМ-2	П-68Г10	К-Г10	П-АК7Г10
Плотность, *г/см³*	1,38	1,15	1,14	—
Прочность, *Мн/м²* (*кгс/см²*)				
при растяжении	50—52 (500—520)	50—60 (500—600)	65—80 (650—800)	70—80 (700—800)
при сжатии	110—128 (1100—1280)	80—90 (800—900)	80—100 (800—1000)	90—105 (900—1050)
при статич изгибе	110—127 (1100—1270)	90—100 (900—1000)	98—100 (980—1000)	110—125 (1100—1250)
Ударная вязкость, *кдж/м²*, или *кгс см/см²*	11—20	50—80	60—80	50—80
Модуль упругости при сжатии (мгновенный), *Гн/м²* (*кгс/см²*)	8—9 (80 000—90 000)	—	3,4 (34 000)	4,8 (48 000)

природном газе в интервале температур от —60 до 60° С. Точность отлитых деталей может быть выдержана по 3—4 классу без дополнительной механич. обработки. Из АТМ-2 можно изготавливать также вкладыши подшипниковых узлов приводов подач фрезерных и токарных станков, шестерни для крутильно-тростильных машин и приборов вычислительной техники, зубчатые колеса для сельскохозяйственных машин. Зубчатые колеса из АТМ-2 не нуждаются в армировке металлич. втулками и могут работать как подшипники скольжения в условиях ограниченной смазки и без нее. Подшипники скольжения из АТМ-2 могут работать при смазке морской водой.

Графитонаполненный фторопласт-4. В качестве наполнителей для таких Г. применяют чешуйчатый и скрытокристаллич. графит, графитированный уголь, коксовую муку. Оптимальное содержание наполнителя — 20%. Лучшие результаты дают графитированный уголь и коксовая мука, а также сочетание графита со стекловолокном и MoS_2.

Графитопласты на основе фторопласта-4 отличаются от чистого фторопласта-4 высокой износостойкостью, жесткостью, а также более высокой теплопроводностью; детали из них выдерживают большие уд. нагрузки и скорости. При изготовлении изделий из таких материалов фторопласты в виде порошка или суспензии смешивают с порошкообразным наполнителем, а затем перерабатывают по обычной для фторопластов технологии.

Свойства графитонаполненного фторопласта-4 приведены в табл. 3. Г. на основе фторопластов применяют для изготовления подшипников скольжения, уплотнений и др. деталей узлов трения, работающих без смазки или в агрессивных средах.

Таблица 3 Свойства графитопластов на основе фторопласта-4

Показатели	ФКН-7 *	ФКН-14 **
Плотность, *г/см³*	2,108	2,117
Прочность, *Мн/м²* (*кгс/см²*)		
при растяжении	11,6 (116)	4,9 (49)
при статич изгибе	не разрушается	28,9 (289)
при сжатии	56,1 (561)	32,5 (325)
Модуль упругости при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	3860 (38600)	2110 (21100)
Интенсивность линейного износа при давлении 2,5 *Мн/м²* и скорости 2,5 *м/сек*	$4\ 10^{-10}$	$2\ 10^{-10}$
Усадка, %	4,5	0
Коэфф теплопроводности, *вт/(м К)* [*ккал/(м ч °С)*]		
при 20° С	1,060 [0.911]	1,27 [1,09]
при 100° С	0,976 [0,839]	1,06 [0,91]
при 200° С	0,976 [0,839]	1,12 [0.96]
Температурный коэфф линейного расширения, °С⁻¹		
при 50—150° С	$9\ 10^{-5}$	$2\ 10^{-5}$
при 170—200° С	$11\ 10^{-5}$	$2,5\ 10^{-5}$

* Материал ФКН-7 содержит 21% графитовой пыли и 7% MoS_2. ** Материал ФКН-14 содержит 20% графитовой пыли, 5% MoS_2 и 10% рубленой стеклонити

Лит. Клинов И. Я., Левин А. Н., Пластмассы в химическом машиностроении, М., 1963, Углеграфитовые материалы и их применение в аппаратостроении, М., 1958, Сагалаев Г. В., Антегмит и его применение, М., 1959, Справочник по пластическим массам, под ред. М. И. Гарбара, М. С. Акутина, Н. М. Егорова, М., 1967, с. 215, Фельдман Д. И., Антифрикционный материал «эпоксилит». Л., 1966, Фельдман Д. И., Антифрикционный материал «графитопласт ДЭЗ» и опыт его применения, Л., 1967, Виноградов Ю. М., Хим и нефтян машиностр., № 2, 16, (1969)

Н. Л. Шембель

ГРАФТ-СОПОЛИМЕРЫ — см. *Привитые сополимеры.*

ГРУНТОВКИ, грунты (primers, Grundschichten, couches de fond) — материалы, образующие нижние слои лакокрасочного покрытия. Основное назначение Г. — создание надежного сцепления покрытия с окрашиваемой поверхностью. Поэтому Г. должны обладать хорошей адгезией как к окрашиваемой поверхности, так и к слоям, к-рые наносят поверх Г. Кроме того, Г., в зависимости от назначения, могут выполнять и другие функции: защищать металл от коррозии, «выявлять» текстуру дерева, заполнять поры на поверхности и т. д.

Г. готовят на основе природных или синтетич. *пленкообразующих веществ*, применяемых в виде жидкостей, р-ров или дисперсий. Пигментированные Г., подобно *краскам*, получают диспергированием (перетиром) пигментов (иногда с добавкой наполнителей) с пленкообразующими. Г. наносят на предварительно обработанную поверхность окрашиваемого объекта, а затем сушат; на загрунтованную поверхность наносят слой *шпатлевки*, краски или лака. Подробно о методах нанесения Г. см. *Лакокрасочные покрытия.*

Г. подразделяют в зависимости от: 1) типа окрашиваемого материала (для черных или 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 тропич. климата, агрессивной среды, морской воды и др.); 6) вида пигмента (свинцовосуричные, железносуричные, цинкохроматные и др.); 7) типа пленкообразующего (клеевые, масляные и др.).

Грунтовки по металлам. Такие Г. должны надежно защищать металлы от коррозии. Для этого в их состав вводят антикоррозионные пигменты — свинцовый сурик (его применение ограничено из-за токсичности и дороговизны), железный сурик, цинковый крон, цинковую пыль и др. Г. по металлам применяют двух типов: 1) горячей сушки — масляно-лаковые, масляно-битумные, алкидные (глифталевые и пентафталевые), мочевино-формальдегидные, фенольно-масляные, меламиноалкидные, полиуретановые, полиакриловые; 2) холодной сушки — масляные, масляно-лаковые, алкидные, фенольно-масляные, эпоксидные, алкидно-стирольные, эпоксидно-полиамидные, на основе сополимеров винилхлорида с винилиденхлоридом, частично омыленного сополимера винилхлорида с винилацетатом, поливинилбутиральные, нитроглифталевые, битумные, этиноловые и др.

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

В пассивирующих Г. пигментами служат цинковый или стронциевый кроны, иногда с добавкой цинковых белил. Влага, проникая сквозь слой такой Г., обогащается пассивирующими ионами CrO_4^{2-}, что способствует предотвращению коррозии металла. Пассивирующие Г. дороже изолирующих; их применяют преимущественно для защиты алюминиевых и магниевых сплавов.

Фосфатирующие Г. готовят одно- и двухкомпонентными. Последние состоят из основы (поливинилбутиральный лак с цинковым кроном) и кислотного разбавителя (р-р фосфорной к-ты в спирте). Оба компонента поставляют потребителю раздельно; их смешивают незадолго перед употреблением. Однокомпонентные Г. содержат в качестве пигментов свинцовый крон или фосфат хрома. Фосфатирующие Г. наносят распылением. Они высыхают при комнатной темп-ре в течение 15—30 *мин.*

При нанесении на поверхность черного или цветного металла фосфатирующие Г. вступают с ней в химич. взаимодействие и обеспечивают более прочное сцепление покрытия с металлом, чем другие Г. Применение фосфатирующих Г. исключает стадию предварительного фосфатирования поверхности металла (обработка водными р-рами монофосфатов с последующей горячей сушкой), к-рую часто проводят перед нанесением других Г. По защитным свойствам фосфатирующие Г.

уступают пассивирующим, и поэтому поверх фосфатирующей Г. часто наносят слой пассивирующей.

Протекторные Г. пигментированы большим количеством цинковой пыли (80—95% от массы сухого остатка пленкообразующего): они обладают, подобно цинковому покрытию, протекторным действием по отношению к черным и цветным металлам. В качестве пленкообразующего для протекторных Г. применяют полистирол, алкидно-стирольные смолы, эпоксидные смолы с добавкой полиамидов, жидкое стекло и др. Протекторные Г. наносят кистью и подвергают воздушной сушке. Особенно хорошо эти Г. защищают от коррозии стальные поверхности, находящиеся в морской воде (подводные части морских судов и сооружений).

Изолирующие Г. содержат обычно железоокисные пигменты. Иногда в них добавляют свинцовый крон и наполнитель (тальк). В изолирующие Г. часто добавляют также цинковые белила, к-рые образуют в пленке (при наличии в Г. масла) нерастворимые в воде мыла, уменьшающие скорость проникновения воды через слой Г. Кроме того, цинковые белила повышают pH воды, проникающей сквозь пленку Г., и тем самым снижают скорость коррозии металла. Изолирующие Г. наносят в основном по черным металлам. Водоразбавляемые изолирующие Г. изготовляют в целях уменьшения пожароопасности лакокрасочных материалов, экономии органич. растворителей и для нанесения методом электроосаждения.

Толщина пленки изолирующих и пассивирующих Г. 10—25 *мкм*, фосфатирующих — 8—10 *мкм*; протекторных — 50—70 *мкм*.

Изготовляют также Г., содержащие т. н. преобразователи ржавчины, напр. H_3PO_4. Эти Г. можно в нек-рых случаях наносить на поверхность, не удаляя с нее ржавчину.

О механизме защитного действия Г. по металлу см. *Защитные лакокрасочные покрытия*.

Грунтовки по дереву. Эти Г. должны заполнять поры на поверхности подложки, не втягиваться в них («не проседать») в процессе сушки и легко шлифоваться. Различают Г. под прозрачные и непрозрачные (укрывистые) покрытия по дереву. Первые представляют собой конц. р-ры или водные эмульсии пленкообразующих, не содержащие неорганич. пигментов и наполнителей. Они четко выявляют текстуру древесины и при наличии в их составе растворимых органич. красителей придают ей окраску. Г. под прозрачные покрытия (казеиновые, нитроцеллюлозные, нитрокарбамидные, поливинилацетатные и др.) наносят втиранием тампоном (с последующей протиркой насухо), кистью и распылением. Для грунтования древесины крупнопористых пород применяют т. наз. порозаполнители (см. *Лакокрасочные покрытия по дереву*). В качестве Г. под укрывистые покрытия по дереву можно использовать изолирующие Г. по металлу, не требующие горячей сушки.

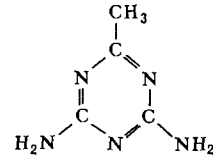
Грунтовки по ткани. В качестве Г. для полотняных тканей, применяемых для обтяжек деревянных каркасов в самолетостроении, служит нитролак на основе высоковязкого коллоксилина. Его наносят кистью в 4—5 слоев. Это способствует хорошему натяжению ткани на каркасе, повышает ее прочность и делает ткань воздухонепроницаемой. Холст для масляной живописи грунтуют (после пропитки рыбьим клеем или желатиной) масляно-клеевой (эмульсионной), масляной или клеевой Г. Для придания Г. белого цвета в нее вводят цинковые белила, свинцовые белила или мел. Такие Г. способствуют натяжению холста на подрамнике и обеспечивают хорошее отражение света покрытием.

Лит. Дринберг А. Я., Гуревич Е. С., Тихомиров А. В. Технология неметаллических покрытий, Л., 1957, Справочник по лакокрасочным покрытиям, под ред. М. М. Гольдберга [и др.], М., 1964, Беляева К. П., Тодороват В., Штанько Н. Г., Лакокрасочные материалы для отделки изделий из дерева, М., 1971, Сланский Б., Техника живописи, пер. с чеш., М., 1962. *М. М. Гольдберг.*

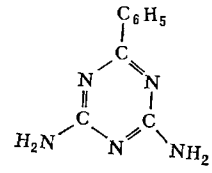
ГУАНАМИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ (guanamine-formaldehyde resins, Guanamin-Formaldehyd-Harze, résines guanamine-formaldéhyde) — продукты поликонденсации гуанаминов с формальдегидом.

Гуанамины — производные меламина, в молекуле к-рого одна или две аминогруппы замещены на алкильные или арильные радикалы. Гуанамины синтезируют из дициандиамида [$NH_2C(=NH)NHCN$] и соответствующего нитрила.

Наиболее широкое практич. применение для синтеза Г.-ф. с. получили ацетогуанамин (I) и бензогуанамин (II) — твердые продукты белого цвета с темп-рами плавления соответственно 263—266 и 224—228° С.



I



II

Бензогуанамин растворим в спиртах, разбавленной соляной к-те, метилцеллозольве, в воде — плохо; ацетогуанамин — в спиртах и горячей воде.

Г.-ф. с. получают аналогично *меламино-формальдегидным смолам*, однако скорости образования и отверждения смол из гуанаминов значительно ниже.

В пром-сти обычно используют не чистые Г.-ф. с., а их смеси с меламино-формальдегидными или с мочевино-формальдегидными смолами. Стабильность р-ров Г.-ф. с. или их смесей с др. амино-альдегидными смолами, даже при введении кислых агентов, значительно выше, чем р-ров меламино- или мочевино-формальдегидных смол. Так, под действием 10%-ной соляной к-ты гелеобразование смолы, полученной из ацетогуанамина и формальдегида, происходит через 7 *сут*, а меламино-формальдегидной смолы — через несколько часов.

Г.-ф. с. по сравнению с др. амино-альдегидными смолами обладают высокой ударной вязкостью, стойкостью к растрескиванию, незначительной усадкой; их физико-механич. и электротехнич. характеристики после переработки не ухудшаются (хотя у смол на основе бензогуанамина несколько снижается устойчивость к УФ-облучению и ухудшается глянец поверхности). Это обусловлено меньшей частотой поперечных химич. связей у гуанамино-формальдегидных смол, чем у меламино-формальдегидных, т. к. в молекуле гуанамина содержатся две функциональные группы, а в молекуле меламина — три.

При использовании Г.-ф. с. для модификации меламино-формальдегидных смол можно получить пластмассы, характеризующиеся значительно меньшей усадкой и лучшей текучестью при переработке по сравнению с меламино-формальдегидными пластмассами.

Ацетогуанамино-формальдегидные смолы применяют в производстве слоистых пластиков, гл. обр. декоративных. В этом случае рекомендуется добавлять 5—10% Г.-ф. с. к меламино-формальдегидной смоле. Фенилацетогуанамино- и бензогуанамино-формальдегидные смолы применяют для получения слоистых пластиков электротехнич. назначения и прессопорошков, а ацетогуанамино- и стеарогуанамино-формальдегидные смолы — для придания текстилю несминаемости и гидрофобности. Г.-ф. с. на основе стеарогуанамина используют также для придания кожам и шкурам устойчивости к действию растворителей.

Лит.: Michaud H., Seeholzer J., Kunststoffe, 55, № 11, 850—853 (1965), Bertz T., [и а.], Plast. u. Kaut.,

13, № 11, 664—665 (1966); Плоткин Л. Г., Шалун Г. Б., Декоративные бумажно-слоистые пластики, М., 1968

Л. Г. Плоткин.

ГУБЧАТЫЕ РЕЗИНЫ — пористые материалы, получаемые из латекса или твердого каучука. Г. р., получаемые вспениванием латексной смеси, наз. пенорезиной, пенистой резиной, латексной губкой (foam rubber, Schaumgummi, caoutchouc moussé). Г. р. из твердого каучука, к-рые получают с применением *порообразователей*, наз. пористыми, или ячеистыми, резинами (sponge rubber, Schwammgummi, caoutchouc spongieux). Поры в Г. р. могут быть открытыми (сообщающимися), замкнутыми или одновременно того и другого типа.

Губчатые резины из латекса

Сырье и рецептура. Для изготовления Г. р. общего назначения применяют: 1) натуральный центрифугированный латекс; 2) синтетич. бутадиен-стирольный латекс, получаемый низкотемпературной эмульсионной полимеризацией при соотношениях (по массе) бутадиен : стирол, равных 75 : 25 или 70 : 30; 3) смеси натурального и бутадиен-стирольного латексов. Г. р. со специальными свойствами изготовляют на основе бутадиен-нитрильного (масло- и бензостойкие) и хлоропренового (огнестойкие) латексов. Кроме упомянутых латексов, в производстве Г. р. используют также карбоксилированные бутадиеновый и бутадиен-стирольный латексы и водные дисперсии синтетич. изопренового каучука (см. *Латекс натуральный*, *Латексы синтетические*). Латексы для Г. р. отличаются высоким содержанием сухого вещества (60—70%), низким поверхностным натяжением (35—40 *мн/м*, или *дин/см*), хорошей текучестью [вязкость по Брукфилду, определенная на вискозиметре марки LVT-3 при частоте вращения шпинделя 12 *об/мин*, составляет 150—700 (*мн·сек*)/*м*^{2}, или *спз*].

Смеси для изготовления Г. р. содержат вспенивающий агент (напр., 20%-ный р-р калиевого мыла олеиновой к-ты или 35—40%-ный р-р аммониевого мыла синтетич. жирной к-ты), вулканизующую систему (серу, ультраускорители вулканизации — меркаптобензтиазолят и диэтилдитиокарбамат Zn), желатинирующие агенты (дисперсию Na_2SiF_6, 10—20%-ный р-р NH_4Cl, ZnO, к-рая одновременно является активатором вулканизации). Кроме того, латексная смесь содержит обычно вторичные желатинирующие агенты (дифенилгуанидин, соли четвертичных пиридиниевых или аммониевых оснований, амины и др.), способствующие получению Г. р. более равномерной структуры, наполнители (каолин, мел, тальк и др.), пластификаторы (напр., вазелиновое масло) и антиоксиданты (напр., N-фенил-β-нафтиламин — неозон Д, 2,2′-метилен-*бис*-4-метил-6-*трет*-бутилфенол — продукт 2246). Для повышения твердости Г. р. в латексную смесь часто вводят латексы сополимеров с высоким содержанием стирола, водорастворимые синтетич. смолы, дисперсию крахмала и др. Типичные рецептуры смеси, применяемой для изготовления Г. р., приведены в табл. 1.

Таблица 1. Рецептуры латексных смесей для изготовления губчатых резин по способу фирмы «Данлоп» (в мас. ч на 100 мас ч сухого вещества латекса)

Компоненты	I	II
Натуральный латекс	25	100
Бутадиен-стирольный латекс	75	—
Мыло жирной к-ты	1,25	1,50
Сера	2,25	2,20
Меркаптобензтиазолят Zn	1,00	0,80
Диэтилдитиокарбамат Zn	1,00	0,80
Противостаритель	0,75—1,00	0,75
ZnO	3,00	3,75
Na_2SiF_6	2,00—2,50	1,50—2,00
Вторичный желатинирующий агент	0,40—1,50	0,04—1,00

Получение. Процесс изготовления Г. р. из латекса состоит из след. основных стадий: 1) приготовление дисперсий, эмульсий или р-ров отдельных компонентов латексной смеси; 2) приготовление латексной смеси и ее выдерживание (вызревание) в течение 18—24 *ч*; 3) вспенивание латексной смеси; 4) желатинирование и вулканизация; 5) промывка и отжим Г. р. на моечно-отжимных машинах; 6) сушка при 90° С (2—8 *ч* в конвекционных или тоннельных сушилках, 0,5—2 *ч* в вакуумных барабанных сушилках, 0,5—1,5 *ч* при сушке с помощью токов высокой частоты).

В современной практике применяют два способа изготовления формовых Г. р. из латексов: 1) способ фирмы «Данлоп» (разработан и впервые применен в 1930); 2) способ Талалая (назван по имени автора процесса; современный вариант способа известен с 50-х гг.). Эти способы различаются в основном приемами получения латексной пены и методами ее фиксации.

Способ фирмы «Данлоп» предусматривает механич. вспенивание латексной смеси до соотношения объемов воздушной и жидкой фаз (т. наз. кратности пены) в пределах 4—7, введение в пену желатинирующих агентов, заполнение формы пеной, ее желатинизацию (10—15 *мин*, ~ 80° С) и вулканизацию в среде насыщенного пара (30—40 *мин*, ~ 100° С) или горячего воздуха (60—75 *мин*, 130—140° С).

В способе Талалая предусмотрено механич. вспенивание латексной смеси до кратности пены 2—3. Затем формы частично заполняют жидкой пеной, не содержащей агентов желатинизации. В формах создают вакуум, вследствие чего пена расширяется и заполняет весь объем. Затем пену замораживают (—20° С) и коагулируют с помощью CO_2. Образующийся пенистый гель нагревают и вулканизуют. Продолжительность всего цикла 45 *мин*.

Неформовые изделия из Г. р. (пластины различных размеров и профиля) изготовляют в агрегатах непрерывного действия, в к-рых латексную пену, залитую на движущийся транспортер, пропускают через профилирующие устройства, а затем желатинируют и вулканизуют.

Свойства. Объемная масса Г. р. из латекса 0,06—0,22 *г/см*^{3}. Физико-механич. и теплофизич. свойства Г. р. приведены ниже:

Прочность при растяжении, *кн/м*^{2} (*кгс/см*^{2})	20—150 (0,2—1,5)
Относительное удлинение, %	150—450
Твердость, *кн/м*^{2} (*кгс/см*^{2})	6—50 (0,06—0,50)
Коэфф старения (96 *ч* при 70° С) по изменению твердости	1,1—1,4
Эластич восстановление, %	75—95
Остаточная деформация (250 000 циклов сжатия на 50%), %	< 7,5
Изменение деформации сжатия при —40° С, %	0—20
Уд. объемная теплоемкость, *кдж/(м*^{3} *К)* [*ккал/(м*^{3} °С)]	670 [160]
Коэфф. теплопроводности (кратность пены ~3), *вт/(м К)* [*ккал/(м ч* °С)]	0,039 [0,035]

В Г. р. из латекса 90—95% всех пор сообщающиеся (размеры пор 0,05—2 *мм*, средний диаметр 0,2—0,4 *мм*), и поэтому такие материалы газо- и водопроницаемы. Они обладают свойствами диэлектриков. Г. р., изготовленные из латексов общего назначения, не стойки в агрессивных средах. Набухание Г. р. из бутадиен-нитрильного латекса в маслах составляет 11% (по увеличению высоты образца), в бензине и бензоле — соответственно 7% и 59% (по увеличению массы образца).

Применение. Благодаря способности гасить вибрации, малым остаточным деформациям, низкой объемной массе Г. р. — идеальный амортизирующий материал. Формовые изделия из Г. р. применяют для изготовления мягких сидений (в автомобилях, автобусах, тракторах), мебели, матрацев, подушек, уплотнительных прокладок и амортизаторов сложной конфигурации, стелек и про-

кладок для обуви, различных деталей одежды, игрушек, медицинских изделий и т. д. Маслобензостойкие детали из Г. р. применяют для подачи смазки в буксы железнодорожных вагонов. Листовые (неформовые) Г. р. с подложкой или без нее используют для тепло- и звукоизоляции, настилов для полов по бетонному основанию, а также в качестве упаковочного материала. Кроме того, с применением Г. р. выпускают ковры на губчатой основе, трикотаж с губчатым подслоем для изготовления искусственной кожи и т. д.

В 1969—70 ежегодный выпуск Г. р. из латекса в США составлял ок. 70 тыс. *т*. Из них ок 70% использовали для изготовления матрацев и мебели, ок. 20% — в автомобильной пром-сти. В СССР более 90% Г. р. используют в автомобильной и ~ 5—8% в мебельной пром-сти.

В 1967—70 ок. 50% мирового выпуска формовых Г. р. из латекса изготовляли по способу Талалая. В СССР используют способ фирмы «Данлоп».

Губчатые резины из твердых каучуков

Сырье и рецептура. Г. р. на основе твердых каучуков получают из многокомпонентных резиновых смесей. Для изготовления Г. р. общего назначения применяют натуральный и синтетич. изопреновый каучук, бутилкаучук, бутадиеновый, бутадиен-стирольный, этиленпропиленовый каучуки. Г. р. с повышенными тепло-, морозо-, бензо-, масло- и озоностойкостью и др. специальными свойствами изготовляют на основе кремнийорганического, бутадиен-нитрильного, полисульфидного, хлоропренового каучуков, а также фторкаучука и др. Основные требования, предъявляемые к каучукам для Г. р.,— высокая пластичность (для натурального $\geqslant 0{,}6$, для синтетических $\geqslant 0{,}4$) и однородность свойств.

Для изготовления Г. р. с замкнутыми порами применяют органич. порообразователи («порофоры»): 2,2-азо-*бис*-(изобутиронитрил) — порофор ЧХЗ-57; диамид азодикарбоновой к-ты — порофор ЧХЗ-21; N,N′-динитрозопентаметилентетрамин — порофор ЧХЗ-18; различные сульфогидразиды, напр. парауретиланфенилсульфонилгидразид — порофор ЧХЗ-5, смесь мочевины и биурета и др. Г. р. с сообщающимися или смешанными порами изготовляют с применением неорганич. порообразователей: $NaHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, смеси NH_4Cl с $NaNO_2$. Для получения нек-рых Г. р., в особенности с небольшой усадкой после вулканизации, часто используют смеси органич. и неорганич. порообразователей. В состав резиновых смесей для Г. р. чаще всего вводят неактивные наполнители (мел, каолин и др.). Для подошвенных и специальных Г. р. используют активные (типа ДГ-100) или полуактивные (типа ПМ-15, ТГ-10) сажи, тонкодисперсную SiO_2. Эти наполнители должны содержать минимально возможное количество влаги. Иногда резиновые смеси наполняют измельченными отходами Г. р. в количестве 20—30 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В смесях для нек-рых Г. р. применяют также органич. усилители — полистирол, высокостирольные сополимеры стирола с бутадиеном, полиэтилен, полипропилен, феноло-формальдегидные смолы. Пластификаторами Г. р. служат вазелиновое масло, различные легкие нафтеновые масла, масло ПН-6, технич. вазелин и др. Фактис, кумароно-инденовые смолы, канифоль, масло ПН-6 придают Г. р. высокие адгезионные свойства.

Наиболее распространенные ускорители серной вулканизации Г. р. — каптакс, альтакс, дифенилгуанидин. Для серной вулканизации Г. р. из бутилкаучука используют ультраускорители — дитиокарбаматы и тиурамдисульфиды. Вулканизующие агенты для этиленпропиленового и кремнийорганич. каучуков — органич. перекиси, для хлоропренового — производные тиомочевины. Повышенная склонность Г. р. к тепловому и атмосферному старению требует обязательного введения в смеси противостарителей. Наиболее широко используют N-фенил-β-нафтиламин — неозон Д, N-фенил-N′-изопропил-*п*-фенилендиамин — продукт 4010 NA. Эти противостарители обычно применяют в сочетании с парафином или микрокристаллич. восками. В смеси для светлых Г. р. вводят неокрашивающие антиоксиданты.

Сыпучие ингредиенты (порообразователи, противостарители, ускорители вулканизации, сера), к-рые вводят в резиновую смесь в относительно небольших количествах, применяют в виде паст на основе вазелинового или др. масел. Этим достигается лучшее диспергирование ингредиентов в резиновой смеси. Соотношение ингредиент: масло в пастах (по массе) составляет (2—3) : 1.

Типы и количество ингредиентов (табл. 2) определяются не только технологич. свойствами смесей и требованиями к Г. р. (плотность, жесткость), но также и способами их вулканизации (см. ниже), от к-рых зависит скорость порообразования.

Получение. Технология получения Г. р. из твердых каучуков аналогична технологии получения монолитных резин. Исключением является стадия вулканизации, к-рую осуществляют в прессах, автоклавах, котлах (см. *Вулканизационное оборудование*) с применением (в основном для изготовления Г. р. с замкнутыми порами) и без применения (для получения Г. р. с сообщающимися или смешанными порами) внешнего давления на резиновую смесь. В первом случае сначала производят частичную вулканизацию смеси для Г. р. под высоким давлением. При этом газы, образующиеся в результате разложения порообразователя, растворяются

Таблица 2. Рецепты смесей для губчатых резин, изготовляемых на основе каучуков общего назначения (в мас ч на 100 мас ч каучука)

Компоненты	Формовые детали				Неформовые уплотнители (хлоропреновый каучук)	Формовые подошвы (натуральный каучук — 25 мас. ч., бутадиен-стирольный СКС-30РП—75 мас. ч.)	Туалетная губка (натуральный каучук — 100 мас. ч. или натуральный—75 мас. ч. и натрий-бутадиеновый СКБ - 25 мас. ч.
	Натуральный каучук, синтетич изопреновый, стереорегулярный бутадиеновый	Натуральный каучук — 75 мас ч, бутадиеновый стереорегулярный — 25 мас ч	Этиленпропиленовый каучук (тройной сополимер)	Бутилкаучук			
Сера	3	3	1,5	2	—	3	3—4
Ускорители вулканизации	0,8—1,2	0,8—1,2	1,5—3	1,5—5	2—5	1,5—2	1,5—2,5
Органич усилители	—	—	—	—	—	15—25	—
ZnO или стеарат цинка	10	5	5—15	10	5—10	7—10	3—10
MgO	—	—	—	—	3—10	—	—
Сажа	3	10—20	50—150	—	40—70	20—30	—
Светлые наполнители (мел, каолин и др)	50—60	25—150	—	90	—	—	30—50
Стариновая к-та	—	10	5	—	—	4	[illegible]
Пластификаторы	50—60	50—60	75—150	30	10—20	25—30	0—1
Парафин или воск	1—2	5	—	10	2—5	—	0—1
Глицерин или диэтиленгликоль	—	5	—	—	—	—	0,4
Порообразователи	10—15	6—15	3—15	15	3—5	10—15	8—15
Противостарители	1—2	1—2	—	—	1—2	1—2	0—1

в смеси. Затем при пониженном давлении происходят вспенивание резины (т. н. рост) и ее довулканизация. К технологич. процессам, в к-рых вулканизация опережает порообразование, относятся прессовые («запрессовка» и двухстадийный) и автоклавный («оназот»).

Способ «запрессовки», разработанный в 1948, используют для получения Г. р. в виде пластин. Его особенность заключается в применении заготовки резиновой смеси, высота к-рой несколько больше, чем у гнезда прессформы. Вулканизацию осуществляют при 140—180°С с использованием двух различных внешних давлений: высокого [$\geqslant$2,5 *Мн/м*^{2} (25 *кгс/см*^{2}), продолжительность 3—20 *мин*] и низкого [$\leqslant$0,5 *Мн/м*^{2} (5 *кгс/см*^{2}), продолжительность 5—15 *мин*]. Продолжительность вулканизации при высоком и низком давлениях определяет плотность Г. р.

Двухстадийный способ отличается от способа «запрессовки» тем, что рост Г. р. после ее частичной вулканизации при высоком давлении происходит после извлечения Г. р. из прессформы. Довулканизацию Г. р. производят в прессформах, размер к-рых больше, чем у используемых в первой стадии вулканизации. Применение двухстадийного способа позволяет получать Г. р. более равномерные по толщине, чем в случае их вулканизации способом «запрессовки». При получении этим способом Г. р. с замкнутыми порами довулканизацию производят при повышенных температурах (170—200° С).

При использовании автоклавного способа «оназот» заготовку резиновой смеси определенной толщины помещают на специальном барабане в автоклав высокого давления, где смесь в течение 2—6 *ч* при 135—140° С насыщают газом (в данном случае N_2 или CO_2) под давлением 20—30 *Мн/м*^{2} (200—300 *кгс/см*^{2}). Затем автоклав охлаждают и снижают давление до атмосферного. Частично сформировавшуюся Г. р. довулканизовывают в прессе или в котле в течение 20—60 *мин* при 145—160° С.

При использовании способов вулканизации без применения внешнего давления на резиновую смесь [или в нек-рых случаях при давлении, не превышающем 0,5 *Мн/м*^{2} (5 *кгс/см*^{2})] рост Г. р. происходит за счет расширения газов, внутреннее давление к-рых в смеси больше, чем внешнее. При этом порообразование происходит либо одновременно с вулканизацией, либо ее несколько опережает. К указанным способам относятся: прессовый способ «роста», автоклавный (для получения туалетной губки), различные непрерывные способы.

Прессовый способ «роста» предусматривает вулканизацию (10—40 *мин*, 140—170° С) резиновой смеси в прессформе, высота гнезда к-рой больше, чем высота заготовки смеси. Соотношение между этими высотами определяет плотность Г. р. При получении туалетной губки в автоклавах резиновую смесь частично вулканизуют (30—60 *мин*, 135—151° С) в воде при давлении 0,4—0,5 *Мн/м*^{2} (4—5 *кгс/см*^{2}); после удаления воды Г. р. довулканизовывают (80—120 *мин*, ~ 130° С) при давлении 0,2 *Мн/м*^{2} (2 *кгс/см*^{2}). Непрерывную вулканизацию Г. р. (10 *сек*—20 *мин*, 170—240° С) осуществляют в ваннах, заполненных расплавами металлов или их солей, стеклянными шариками или кварцевым песком (псевдоожиженный слой), или в камерах, обогреваемых горячим воздухом (см. также *Вулканизационное оборудование*). Для получения Г. р. из смесей на основе кремнийорганич., фторсодержащих или др. каучуков специального назначения иногда применяют радиационную вулканизацию с последующим термостатированием материала в течение 1—24 *ч* при 200—250° С.

Из всех перечисленных способов вулканизации наибольшее распространение получили непрерывные и прессовые способы «запрессовки» и «роста». Смеси для Г. р., получаемых прессовыми способами, содержат меньшие количества ускорителей вулканизации и больше порообразователей, чем смеси для Г. р., изготовляемых непрерывными способами. В смесях для прессового способа «роста» больше ускорителей и меньше порообразователей, чем в смесях для прессовых способов «запрессовки» и «двухстадийного». При вулканизации Г. р. двумя последними способами возможно применение активных наполнителей (сажа ДГ-100, SiO_2), в то время как при использовании др. способов рекомендуются менее активные («мягкие») наполнители. Пластичность смесей: 0,5—0,8 для Г. р., к-рые вулканизуют способом «роста», и 0,25—0,45 для вулканизуемых способом «запрессовки».

Свойства. Г. р. из твердых каучуков характеризуются более высокой прочностью, чем Г. р. из латекса. Характер пор влияет на жесткость, накопление остаточной деформации при сжатии, старение и набухание в различных жидкостях, прочностные, тепло- и звукоизоляционные свойства. Для сжатия Г. р. с замкнутыми порами требуются значительно бо́льшие усилия, чем для сжатия Г. р. с сообщающимися порами, но последние характеризуются меньшей остаточной деформацией после сжатия. При одинаковой плотности прочность при растяжении и остаточная деформация у Г. р., изготовленных по способу «запрессовки», значительно выше, чем у изготовленных по способу «роста».

Г. р. с замкнутыми порами (плотность 0,15—0,25 *г/см*^{3}) — хороший теплоизоляционный материал; коэфф. теплопроводности ок. 0,044 *вт/(м·К)* [0,038 *ккал/(м·ч·°С)*]; обладает большей прочностью, чем Г. р. с сообщающимися порами.

Прочность, твердость, а также тепло- и звукоизоляционные свойства Г. р. зависят от их плотности (табл. 3).

Таблица 3. Физико-механические свойства губчатых резин различной плотности

Показатели	Плотность, *г/см*^{3}			
	0,80	0,60	0,40	0,20
Прочность при растяжении *Мн/м*^{2} (*кгс/см*^{2})	3,8 (39)	3,6 (37)	2,7 (28)	2,0 (20)
Относительное удлинение, %	424	396	320	242
Остаточное удлинение, %	19	18	19	16
Твердость по ТМ-2	56	48	42	36

При повышении плотности Г. р. возрастает и их жесткость. Напр., пластина из Г. р. с плотностью 0,15—0,50 *г/см*^{3} сжимается на 30—70% при нагрузке 0,2 *Мн/м*^{2} (2 *кгс/см*^{2}), а с плотностью 0,5—0,85 *г/см*^{3} — на 25—65% при нагрузке 0,4 *Мн/м*^{2} (4 *кгс/см*^{2}).

Таблица 4. Свойства губчатых резин для уплотнителей дверей автомашин, изготовленных на основе различных каучуков
[плотность резин 0,5—0,6 *г/см*^{3}, жесткость при сжатии на 50% — 80—150 *кн/м*^{2} (0,8—1,5 *кгс/см*^{2})].

Показатели	Натуральный каучук	Хлоропреновый каучук	Этилен-пропиленовый каучук
Прочность при растяжении, *Мн/м*^{2} (*кгс/см*^{2})	0,3—0,5 (3—5)	0,6—0,9 (6—9)	0,5—0,7 (5—7)
Относительное удлинение, %	200—300	400—500	250—350
Остаточная деформация после сжатия на 50% в течение 22 *ч*, %			
при 20 °С	10—20	10—25	2—6
при 70 °С	30—40	35—45	10—20
Адгезия к металлу, *кн/м*, или *кгс/см*	0,5—1,0	1,0—2,0	—
Озоностойкость*, *ч*	0,2—0,3	>24	>24
Темп-ра хрупкости, °С	—65	—50	—50

* Озоностойкость оценивали временем до появления трещин на образцах, растянутых на 20% при объемной концентрации O_3, равной 0,001%.

Тип применяемого каучука определяет свето- и озоностойкость Г. р., их масло- и бензостойкость, адгезионные свойства, температурные пределы эксплуатации, прочностные свойства и остаточную деформацию после сжатия (табл. 4).

Применение. Г. р. из твердых каучуков применяют в качестве амортизаторов, уплотнителей, плавучих и спасательных средств, звуко- и теплоизоляционных материалов. Наиболее широко их используют для уплотнения дверей и люков автомашин, самолетов, судов, тракторов и др. Г. р. с замкнутыми порами находят широкое применение как высококачественный подошвенный материал. С его использованием в СССР изготовляют более 50% всей обуви (см. *Кожа искусственная*).

Лит. Madge E W, Latex foam rubber, L — N Y., 1962, Blackley D C, High polymer latices, v. 1—2, L.— N Y, 1966, Производство губчатых изделий из латекса, М, 1967, Проблемы синтеза, изучения свойств и переработки латексов, ЦНИИТЭНефтехим, М., 1971, Новое в технологии резины, М, 1968 с 124, Сафрай Б А, Синтетические материалы для низа обуви, М., 1965, Пенн В. С., Технология переработки синтетических каучуков, М., 1964, Соломатин А В. [и др], Каучук и рез., № 5, 23 (1967), Берлин А А, Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров, М. 1954, Соломатин А В., Сафрай Б А., Методы вулканизации пористых резин, М, 1958

М С. Силонова, А. В. Соломатин

ГУММИРОВАНИЕ (rubberizing, Gummierung, gommage) — 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, к-рые не только противостоят действию коррозионно-агрессивных сред, но, благодаря высокоэластич. свойствам, хорошо сопротивляются и абразивному износу, кавитационным воздействиям, выдерживают резкие колебания темп-р и механич. знакопеременные нагрузки. Из материалов, применяемых для Г., наиболее высокая химич. и тепловая стойкость у эбонита. Промежуточное положение по свойствам между резинами и эбонитом занимают жесткие резины (содержащие 15—30% серы), т. наз. полуэбониты.

Антикоррозионные свойства покрытий, получаемых при Г., их стойкость к агрессивным средам (таблица), тепловому и окислительному старению, а также адгезионная способность зависят, в основном, от природы каучука. Карбоцепные каучуки (бутадиеновые, бутадиен-стирольные, изопреновые, хлоропреновые) обладают неизмеримо большей стойкостью к растворам к-т и щелочей, чем гетероцепные (полисульфидные, силоксановые, уретановые). Особенно высокой химич. стойкостью обладают карбоцепные каучуки с небольшим количеством непредельных связей (бутилкаучук, этилен-пропиленовые каучуки) и полиизобутилен, практически не имеющий таких связей. Химич. стойкость материала на основе одного и того же каучука может зависеть от типа введенных в резиновую смесь наполнителей, а также от способа вулканизации, используемого при выполнении гуммировочных работ. Обычно применяют вулканизацию паром (под давлением), горячим воздухом (без давления), горячей водой или р-ром $CaCl_2$ или же используют резиновые смеси, которые способны вулканизоваться при комнатной темп-ре.

Беспористость покрытий, полученных при Г., контролируют электрич. и реже электрохимич. или химич. методами, сходными с теми, к-рые применяют при проверке «сплошности» лакокрасочных покрытий (см. *Испытания лакокрасочных материалов и покрытий*).

В зависимости от назначения покрытия, типа выбранного материала, габаритов защищаемого изделия и др. применяют различные способы Г., к-рые рассматриваются ниже.

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

Чаще всего используют след. схемы крепления одно-, двух- и трехслойных покрытий к металлу: М—Р, М—П, М—Э, М—П—Р, М—П—Э, М—Р—Э, М—Э—Р, М—Р—Э—Р и М—П—Р—Э (М — металл, Р — резина, П — полуэбонит, Э — эбонит).

Сравнительные свойства покрытий, получаемых при гуммировании
(1 — низкие свойства, 2 — удовлетворительные, 3 — высокие)

Вид каучука	Темп-ра вулканизации, * °С	Эластические свойства	Стойкость к истиранию	Стойкость к агрессивным средам при 20° С: неорганич к-ты	неорганич основания	неорганич окислители	морская вода	бензин	минеральные масла	Сопротивление тепловому старению	Верхний предел длительной эксплуатации, °С
Оклейка листами											
Натуральный	100—140	3	2	2	3	1	3	1	1	2	70
Изопреновый стереорегулярный	то же	3	2	2	3	1	3	1	1	2	70
Натрий-бутадиеновый	»	3	2	2	3	1	3	1	1	2	70
Бутадиеновый стереорегулярный	»	3	3	2	3	1	3	1	1	2	70
Бутадиен-стирольный	»	3	2	2	3	1	3	1	1	2	70
Бутадиен-нитрильный	140—145	2	3	2	3	1	2	3	3	2	70
Полиизобутилен ПСГ	Невулканизованный	1	1	3	3	3	3	1	1	3	100
Бутилкаучук	100—140	3	2	3	3	2	3	1	1	3	100
Этилен-пропиленовый (СКЭП)	Невулканизованный	1	1	3	3	2	3	1	1	3	100
Хлоропреновый (наирит А)	60—140	3	2	2	3	1	2	2	3	2	70
Сульфохлорированный полиэтилен (хайпалон)	150	2	2	3	3	3	2	3	3	3	100
Фторкаучук (СКФ-32)	125—150 / 200—250	2	2	3	3	2	3	3	3	3	200
Полисульфидный (тиокол ДА)	100—140	2	2	1	2	1	3	3	3	2	80
Диметилсилоксановый (СКТ)	110—160 / 200—250	2	2	1	1	2	2	1	1	3	200
Нанесение р-ров или паст											
Хлоропреновый низкомолекулярный (деструктированный наирит НТ)	100—140	2	2	2	3	1	2	2	3	2	70
То же	Невулканизованный	1	2	2	3	1	2	2	3	2	50
Полисульфидный низкомолекулярный (жидкий тиокол)	20	2	1	1	2	1	3	3	3	3	100
Диметилсилоксановый жидкий (СКТН-1)	то же	2	1	1	1	2	2	1	1	3	250
Уретановый (СКУ-ПФЛ)	»	2	3	1	1	1	2	2	2	2	100
Газопламенное напыление											
Полисульфидный порошкообразный (тиокол А)	100—140	1	1	1	2	1	3	2	3	2	70

* В числителе темп-ра первой стадии вулканизации, в знаменателе — второй.

Наиболее распространенная схема М—Р дает возможность получать вполне удовлетворительное антикоррозионное и износостойкое покрытие. Г. по схеме М—П применяют в тех случаях, когда от защитной обкладки требуется более высокая химич. и тепловая стойкость, чем та, к-рой обладает мягкая резина, но не обязательна высокая износостойкость. По схеме М—Э защищают гл. образом краны и др. арматуру, а также детали небольшого размера. Часто применяют комбинированные покрытия по схеме М—П—Р, где полуэбонитовый слой обеспечивает прочное сцепление обкладки с металлом и создает дополнительный антикоррозионный барьер против жидкостей и газов, к-рые могут проникнуть через верхнюю резиновую обкладку. Г. по схеме М—П—Э применяют для получения покрытий с особо высокой химич. стойкостью и хорошей адгезией, в частности при изготовлении антикоррозионных обкладок из эбонита, стойкого к действию хлора.

В схеме М—Р—Э мягкая резина выполняет роль эластичного подслоя, к-рый компенсирует разницу в значениях темп-рного коэфф. расширения металла и эбонита. Такие покрытия применяют в тех случаях, когда защитная обкладка подвергается воздействию резких колебаний темп-ры и знакопеременным механич. нагрузкам. Г. по схеме М—Э—Р гарантирует надежную защиту металла не только от коррозии, но и от эрозионного и абразивного износа. Однако такую двухслойную обкладку нельзя эксплуатировать при резких перепадах темп-р. Этот недостаток отсутствует у трехслойной обкладки М—Р—Э—Р, к-рую можно применять для защиты даже крупногабаритных емкостей при условии подбора обкладочных материалов, допускающих вулканизацию без применения вулканизационных котлов. Схему М—П—Р—Э обычно используют при Г. железнодорожных цистерн, предназначенных для перевозки к-т и др. агрессивных жидкостей.

Обкладки из листовых материалов на основе каучуков используют также в качестве элементов комбинированных защитных обкладок, состоящих из различных коррозионностойких материалов. Напр., наполненный сажей и графитом листовой полиизобутилен марки ПСГ применяют в качестве нижнего слоя футеровки из метлахских плиток, кирпича или др. силикатных материалов. Такие покрытия, не нуждающиеся в термич. обработке, используют для защиты не только металлических, но и железобетонных конструкций. Полиизобутилен выполняет в этом случае роль барьера, препятствующего проникновению к защищаемой поверхности агрессивных сред, к-рые могут просочиться через верхние слои футеровки вследствие капиллярности замазки или другого связующего. С другой стороны, жесткая часть футеровки предохраняет полиизобутиленовый слой от «оползания» при эксплуатации в условиях повышенной темп-ры (>80 °С).

При Г. методом оклейки обкладочные листы склеивают между собой в стыках. Листовые материалы на основе полиизобутилена и бутилкаучука можно соединять друг с другом не только клеями, но и с помощью тепловой сварки. По химич. стойкости и защитным свойствам сварные швы не отличаются от основного материала; такое покрытие надежнее, чем с клеевым швом.

Использование для Г. готовых резиновых вкладышей или оболочек, одеваемых на защищаемое изделие, целесообразно при защите небольших деталей (напр., вентилей, патрубков), а также в тех случаях, когда возникают большие технологич. затруднения при вулканизации или приклейке листов или же когда защищенная деталь ввиду быстрого износа должна часто заменяться новой. Отсутствие клеевого шва — бесспорное достоинство таких покрытий. Однако этот способ Г. применяют редко, т. к. он не обеспечивает надежной защиты изделий от агрессивных сред. Даже при небольшом порезе или проколе защитной оболочки (вкладыша) агрессивная среда проникает к изделию и распространяется по всей его поверхности.

Нанесение резиновых смесей в виде растворов или паст с последующей вулканизацией (реже — без нее) можно осуществлять кистью, пульверизатором и др. простыми приемами. Этот способ Г. пригоден для защиты изделий сложного профиля (напр., гребных винтов, сеток), к-рые трудно или невозможно оклеить листовой резиной. При Г. р-рами или пастами получают бесшовное покрытие, однородное по физич., механич. и антикоррозионным свойствам. Ремонтировать эти покрытия нанесением дополнительного слоя значительно легче, чем восстанавливать обкладки из листовых материалов. Г. с помощью конц. р-ров или паст стало возможным лишь с появлением хорошо растворимых *жидких каучуков*, в частности хлоропренового (деструктированный наирит НТ) и полисульфидного (жидкий тиокол), а также диметилсилоксанового и уретанового. Последние три типа жидких каучуков обладают способностью легко вулканизоваться при комнатной темп-ре, что позволяет использовать их для Г. изделий любого размера.

Наибольшее значение приобрели гуммировочные составы на основе деструктированного наирита НТ, к-рые вулканизуют при повышенной темп-ре или эксплуатируют в невулканизованном виде; в последнем случае они затвердевают вследствие кристаллизации каучука. В сочетании с хлорнаиритовым грунтом такие составы дают покрытия, стойкие к коррозии, эрозии и кавитационным воздействиям. Их используют также для получения гидроизоляционных, абразивостойких и др. покрытий. Технология Г. наиритовыми составами проста и состоит из след. основных операций: 1) подготовка поверхности (очистка, обезжиривание и др.); 2) нанесение двух слоев хлорнаиритового грунта с последующей сушкой при нормальной темп-ре (первого слоя до полного высыхания, второго 10—15 *мин*); 3) нанесение трех слоев гуммировочного состава с сушкой (при 20 °С) каждого слоя не менее 2 *ч*; 4) выдержка покрытия при 20 °С не менее 72 *ч* с последующей горячей (100 °С) вулканизацией в течение 21 *ч* или не менее 360 *ч* при отверждении без нагревания. Полученные таким образом покрытия широко используют для защиты химич., бумагоделательного, угледобывающего и др. оборудования. Гуммировочные составы, подобные наиритовым, в США выпускают под названием неопрен KNR, в Англии — непро, в ФРГ — дюракорропрен, в ЧССР — антикорропрен.

Нанесение латексов или водных каучуковых дисперсий, к-рые в результате последующих тепловых, химич. или электрохимич. воздействий коагулируют и образуют покрытие,— перспективный, но пока еще недостаточно хорошо освоенный пром-стью способ Г. Жидкие латексные смеси, содержащие наряду с каучуком мелкодисперсные ингредиенты, наносят на защищаемые конструкции обычными методами, применяемыми при нанесении лакокрасочных материалов (см. *Лакокрасочные покрытия*). Обычно применяют высококонцентрированные латексы, содержащие не менее 50% каучука. При этом особенно хорошие результаты дают частично подвулканизованные смеси. На основе натурального, хлоропренового и др. латексов готовят гуммировочные составы, предназначенные как для временной консервации металлич. изделий, так и для длительной защиты их от коррозионного воздействия агрессивных сред. В первом случае защитные свойства атмосферостойкого покрытия усиливают, вводя в латексы ингибиторы атмосферной коррозии.

Газопламенное или вихревое напыление предусматривает использование лишь таких каучукоподобных полимеров, к-рые можно предвари-

тельно превращать в мелкодисперсный неслеживающийся порошок, способный при нагревании без давления переходить в вязкотекучее состояние без существенного разложения. Таким требованиям отвечают, напр., нек-рые типы полисульфидного каучука (тиокола). Напыляемые композиции, наряду с тиоколом, содержат различные порошкообразные ингредиенты, в том числе вулканизующие агенты и ускорители вулканизации, к-рая обычно завершается при напылении. Для получения сплошного защитного резинового слоя, толщина к-рого может достигать 1,5 *мм*, применяют ту же аппаратуру, к-рую используют при *напылении* других полимеров. В США напыленные тиоколовые покрытия применяют для защиты от коррозии, эрозии и кавитации рулей, стоек винтов и др. подводных частей морских судов. Существенный недостаток этого метода Г.— выделение вредных и плохо пахнущих газов, являющихся продуктами частичного термич. разложения тиокола.

Не требующие вулканизации защитно-декоративные покрытия можно получать также способом вихревого напыления нек-рых неглубоко структурированных эбонитов, а также бутадиен-стирольных сополимеров, содержащих 80% и более стирола. Однако такие покрытия не обладают эластичностью и др. свойствами, присущими покрытиям на основе резин.

Иногда Г. проводят одновременно двумя-тремя различными способами, напр. внутреннюю поверхность химич. аппарата оклеивают листовой резиной; мешалку защищают каучуковым р-ром, а выявленные дефекты в покрытии устраняют быстровулканизующимися пастами.

Лит.: Лабутин А. Л., Каучуки в антикоррозионной технике, М., 1962, Лабутин А. Л. [и др.], Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе жидких каучуков, М.— Л., 1966, Seymor R. B., Steiner R. H., Plastics for corrosion-resistant applications, N. Y., 1955, Krannich W., Kunststoffe im technischen Korrosionsschutz, München — B., 1943, Решетов А. И., Макарова Е. И., Полиизобутилены и их применение в технике, Л., 1952, Бирюков И. В., Технология гуммирования химической аппаратуры, 2 изд., М., 1967. *А. Л. Лабутин.*

ГУТТАПЕРЧА (gutta-percha, Guttapercha, guttapercha) — продукт коагуляции млечного сока (латекса) многих видов тропич. деревьев Palaquium. Ранее Г. получали в СССР также из нек-рых кустарников — бересклета бородавчатого и эвкоммии.

Латекс извлекают путем надреза (подсочки) наружного слоя коры дерева. Коагуляция латекса Г. происходит самопроизвольно, немедленно после выделения его из растения. Коагулюм соскабливают с растений, собирают, листуют или прессуют в брикеты. Получаемый продукт известен как подсочная гуттаперча. Г. добывают также из листьев и коры ветвей экстракцией органич. растворителями.

Товарная Г.— твердый кожеподобный продукт, состоящий в основном из углеводорода, т. н. гутты, и природных смол в соотношениях, зависящих от вида растения, условий его произрастания, методов добычи, обработки и очистки. Ценность Г. определяется содержанием в ней гутты.

Гутта — высокомолекулярный ненасыщенный углеводород, имеющий строение *транс*-формы полиизопрена $(C_5H_8)_n$. Т. обр., макромолекула гутты — геометрич. изомер макромолекулы *каучука натурального*; мол. масса гутты 36—50 тыс. В отличие от натурального каучука, гутта при комнатной темп-ре находится в кристаллич. состоянии, причем степень кристалличности, размеры и форма кристаллич. образований зависят от темп-ры, при к-рой они возникают. При 50—70° С, в зависимости от того, в какой кристаллич. модификации она находится, гутта переходит в аморфное состояние, становясь мягкой и пластичной, а при 130—150° С приобретает вязкотекучие свойства. Эти изменения обратимы.

Гутта может существовать в двух кристаллич. модификациях—α и β. При медленном охлаждении аморфной гутты (0,5 °С/*ч*) образуется α-форма (т. пл. 60—74° С), а при быстром — β-форма (т. пл. 50—64° С). Последняя при комнатной темп-ре метастабильна. α-Форма, к-рая встречается в природе, более стабильна; она легко переходит в β-форму при нагревании до 68° С и последующем быстром охлаждении. Обратное превращение происходит значительно труднее и медленнее. Практически гутта может содержать обе модификации в соотношениях, зависящих от ее температурной предыстории.

Обе формы кристаллич. гутты имеют *транс*-конфигурацию, но являются поворотными изомерами. Элементарные ячейки α- и β-форм различны. У β-формы период идентичности по оси растяжения равен 0,47 *нм* (4,7 Å), у α-формы — 0,89 *нм* (8,9 Å). β-Форме соответствует более вытянутая молекулярная цепь.

Нек-рые физич. свойства гутты приведены ниже:

Плотность, *г/см*³	0,95—0,97
Уд теплоемкость, *дж/(кг* К) [*кал/(г* °С)]	2,8 [0,67]
Темп-рный коэфф. объемного расширения, °С$^{-1}$	8 10^{-4}
Коэфф. теплопроводности, *вт/(м* К) [*кал/(сек см* °С)]	0,13 [3,1 10^{-4}]
Уд объемное электрич. сопротивление при 0° С, *Том·м* (*ом см*)	1 (10^{14})
Диэлектрич проницаемость (1 *кгц*)	2,6
Тангенс угла диэлектрич потерь	4 10^{-4}
Электрич. прочность, *Мв/м* (*кв/см*)	25 (250)
Темп-ра хрупкости, °С	—30

Гутта растворима в сероуглероде, хлороформе, большинстве ароматич. углеводородов, напр. в бензоле; в углеводородах парафинового ряда, а также в скипидаре она растворяется только при нагревании. Слабо растворима в большинстве эфиров, нерастворима в спиртах и кетонах. Устойчива к действию хлористо- и фтористоводородной к-т. Окисляется атмосферным кислородом, причем свет и нагревание усиливают окисление. При деструкции гутты образуются продукты, аналогичные продуктам деструкции натурального каучука, в том числе изопрен (при глубокой деструкции).

Все вышеупомянутые свойства гутты присущи и технич. продукту — Г. Наиболее ценные свойства Г. — высокое электрич. сопротивление, водонепроницаемость и термопластичность. Вследствие различного содержания смол в Г. (от 8 до 50%) показатели свойств разных сортов технич. Г. характеризуются значительным разбросом.

Г. при комнатной темп-ре закристаллизована, а при нагревании до 50—70° С (в зависимости от содержания примесей) постепенно переходит в аморфное состояние, приобретая при этом пластичность. Выше 70° С не содержит кристаллич. фазы и прозрачна. Эти изменения обратимы: при охлаждении до 30—40° С прозрачность исчезает и начинается значительная кристаллизация. При темп-рах от —23 до —53° С Г. становится хрупкой. Вышеупомянутые переходные температурные точки в значительной степени зависят от состава Г. и скорости ее охлаждения. Термопластичность Г. обеспечивает возможность ее механич. обработки, смешения с ингредиентами и формования из нее изделий.

В природных смолах Г. найдены кислородсодержащие соединения ($C_{20}H_{32}O$; $C_{40}H_{64}O_3$; $C_{10}H_{16}O$) и мало исследованные углеводороды. Смолы растворимы в кетонах и спиртах, что может быть использовано для их количественного определения в Г. Экстракцией спиртом или ацетоном Г. очищают от смол, получая белый продукт с содержанием гутты до 96—98%, или же другие технически чистые сорта от светло- до темно-желтого цвета. Смолы Г. могут иметь самостоятельное применение, напр. для изготовления клейких изоляционных лент.

Г. содержит природные антиоксиданты (напр., паратолуидин, гидрохинон), различные минеральные примеси, а также влагу и др. загрязнения.

Г. отличается особенно низкой влагопроницаемостью и малой абсорбцией воды по сравнению с натуральным каучуком. Водопоглощение Г. за 2 года составляет 0,2%. Газопроницаемость Г. тоже низка, напр. для водорода в 5—6 раз меньше, чем у натурального каучука.

Из Г. могут быть получены производные —циклогуттаперча, гидрогуттаперча, этилгидрогуттаперча, идентичные соответствующим производным натурального каучука по структуре, свойствам и способам получения. Г. вулканизуется теми же вулканизующими агентами, что и натуральный каучук. Вулканизаты имеют высокие механич. свойства [прочность при растяжении 20—25 *Мн/м*^{2} (200—250 *кгс/см*^{2}); относительное удлинение 500—550%], безусадочны, стойки к истиранию.

Г. применяют гл. обр. для изоляции подводных и подземных кабелей. Для этой цели часто применяют п а р а г у т т у — смесь Г. (частично освобожденной от смол), натурального каучука (очищенного от белков) и парафина. Другой продукт — К-гутту изготовляют из углеводорода гутты в смеси с очищенным петролатумом. Из Г. изготовляют также ремни и транспортерные ленты, химически стойкую аппаратуру (напр., резервуары для нек-рых к-т). Г. используется как адгезивная прослойка для высокотемпературного дублирования бумаги, тканей и войлока, применяемых в тепловой и звуковой изоляции, в уплотнительных, упаковочных и глушащих вибрацию материалах.

Полимеризацией изопрена на катализаторах Циглера — Натта м. б. получены полимеры (напр., 1,4-*транс*-полиизопрен), близкие по свойствам к углеводороду гутты (см. *Изопрена полимеры*). Создание этих полимеров обусловило сокращение объемов потребления Г.

Лит.: Б у н н К В., в кн.: Химия больших молекул, пер. с англ., под ред. В. А. Каргина, в. 2, М., 1948, с. 137—203, K i r c h h o f F., Gummi, Asbest und Kunststoffe H. 4, 302 (1963), В о л ч е к Б. З., Н и к и т и н В. Н., ЖТФ. 28, № 8, 1753 (1958); Ф е л ь д м а н Р. И., С о к о л о в С И., Колл. ж , 20, № 3, 388 (1958), D e a n J. N., India Rubb. J., **106**, № 14, 365 (1944), № 15, 393 (1944), C o o p e r W , J o h n s t o n F R , V a u g h a n G., Polymer, 4, № 3, 409 (1963). *Г. Э Бетц.*

Д

ДАЙНЕЛЬ — см. *Полиакрилонитрильные волокна.*
ДАКРОН — см. *Полиэфирные волокна.*

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ в полимерах (birefringence, Doppelbrechung, biréfringence) — явление, заключающееся в том, что пучок света, проходя через оптически анизотропную среду, распадается на два луча, к-рые распространяются с различными скоростями и поляризованы в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Один из лучей наз. необыкновенным, т. к. не подчиняется обычным законам преломления. Д. л. определяют по разности показателей преломления необыкновенного n_1 и обыкновенного n_2 лучей $\Delta n = n_1 - n_2$. В полимерах Д. л. может быть вызвано различными причинами, к-рые рассматриваются ниже.

1. Закристаллизованные области в полимерном теле обычно оптически анизотропны. Эта анизотропия вызвана анизотропным ориентационным и координационным порядком в расположении цепных молекул в кристаллич. решетке полимера. Картина возникающего при этом Д. л. зависит от характера *надмолекулярных структур*, образовавшихся в закристаллизованном полимере. В фибриллярных структурах наблюдается осевой ориентационный молекулярный порядок и соответственно оптич. анизотропия, ось к-рой направлена вдоль по фибрилле (волокну). При этом знак Д. л. определяется знаком анизотропии цепных молекул, а значение Д. л. может служить мерой средней степени их ориентации в волокне (фибрилле). Широко распространенным типом кристаллич. форм, обнаруживаемых в микроскоп по их Д. л., являются сферолиты. При наблюдении сферолита, полученного кристаллизацией полимера в тонком слое, в параллельных лучах и скрещенных поляроидах виден темный крест, центр к-рого совпадает с центром сферолита, а оси параллельны плоскостям поляризатора и анализатора. Малое значение Д. л. у сферолитов означает, что степень упорядоченности субмикроскопич. монокристаллов в них невелика. Если известен знак оптич. анизотропии молекул полимера, то по знаку Д. л. сферолита можно судить о направлении в нем молекулярных цепей. Так, отрицательное Д. л. сферолитов полиэтилена соответствует тому, что его положительно анизотропные молекулы ориентированы в сферолите в тангенциальных направлениях (вдоль оси *c* кристалла).

2. Если полимер не содержит кристаллич. фазы, то, как всякое аморфное тело, в отсутствие внешних воздействий он оптически изотропен. При механич. напряжении и деформации полимерное тело становится оптически анизотропным и обнаруживает Д. л. При одноосном растяжении (или сжатии) образец приобретает симметрию одноосного кристалла, оптич. ось к-рого *O* совпадает с направлением напряжения Δp. Возникающее Д. л.— функция растягивающего напряжения Δp:

$$\Delta n = n_1 - n_2 = \varepsilon \Delta p \qquad (1)$$

или относительной деформации растяжения образца λ (λ — отношение удлинения к первоначальной длине):

$$\Delta n = n_1 - n_2 = \gamma \lambda \qquad (2)$$

Величины ε и γ наз. соответственно оптическими коэфф. напряжения и деформации. Для многих материалов ε остается постоянным в широкой области изменения Δp, что применяется в методе фотоупругости.

Д. л. в аморфном полимере ниже темп-ры стеклования возникает вследствие анизотропного смещения атомов и молекул из положений равновесия под действием приложенных напряжений (атомарный эффект). Этот эффект сопровождается возрастанием энергии образца при искажении его структуры и характеризуется относительно небольшими значениями ε. Выше темп-ры стеклования (высокоэластич. состояние) деформация полимера вызывает разворачивание гибких цепных молекул и ориентацию их сегментов в направлении растяжения. Ориентация оптически анизотропных молекулярных цепей является причиной возникновения в полимере Д. л. (ориентационный эффект), к-рое по размеру обычно во много раз превышает атомарное Д. л. и может быть противоположным ему по знаку. Теория ориентационного эффекта аналогична теории высокоэластической (энтропийной) упругости аморфных гауссовых сеток. Для величины ε она дает:

$$\varepsilon = \frac{\Delta n}{\Delta p} = \frac{2\pi}{45\,kT} \frac{(n^2+2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2) \qquad (3)$$

где n — средний показатель преломления образца; $(\alpha_1 - \alpha_2)$ — разность между продольной и поперечной поляризуемостью сегмента молекулярной цепи.

3. Если деформации одноосного растяжения подвергается частично закристаллизованный полимер, то, как и в аморфном образце, в нем возникает или изменяется существовавшее до этого Д. л. Природа этого явления сложна, а наблюдаемое макроскопич. Д. л. включает по крайней мере несколько составляющих и схематически м. б. представлено ур-нием

$$\Delta n = x_к f_к \Delta_к^0 + (1 - x_к) f_а \Delta_а^0 + \Delta_f \qquad (4)$$

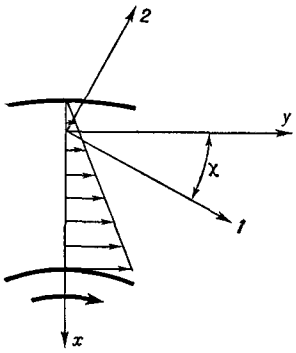
где $x_к$ — массовая доля кристаллич. части; $f_к$ и $f_а$ — функции ориентации одноосных кристаллов и молекул соответственно кристаллич. и аморфной частей; $\Delta_к^0$ и $\Delta_а^0$ — Д. л. полностью ориентированных соответственно кристаллич. и аморфной фаз; Δ_f — эффект формы, вызванный различием в средних показателях преломления кристаллич. и аморфной фаз.

4. Если р-р полимера течет с постоянным градиентом скорости g (рис. 1), нормальным направлению потока y (ламинарный поток), то его механич. состояние эквивалентно состоянию упруговязкого тела, подверженного деформации сдвига в направлении y и соответственно деформациям растяжения и сжатия в направлениях, взаимно перпендикулярных и составляющих углы 45° с направлением потока (сдвига). Оси главных напряжений растяжения p_1 и сжатия p_2 в упруговязком теле м. б. повернуты относительно осей деформации в направлении потока, составляя с последним соответственно углы χ ($\leqslant 45°$) и $90° - \chi$ (оси *1* и *2* на рис. 1). При этом между приложенным напряжением сдвига $\Delta\tau$ и разностью главных нормальных напряжений $p_1 - p_2 = \Delta p$ выполняется соотношение

$$\Delta p = 2\Delta\tau / \sin 2\chi \qquad (5)$$

Как следствие ориентации и деформации цепных моле-

кул под действием напряжений p_1 и p_2, в р-ре возникает Д. л., главные направления к-рого совпадают с осями главных напряжений *1* и *2*, а значение определяется ф-лами (1) и (3) с учетом ф-лы (5). Напряжение сдвига, вызванное растворенным полимером, равно $\Delta\tau = g(\eta - \eta_0)$, где η и η_0 — вязкости соответственно р-ра и растворителя.



Величины $\Delta\eta$ и χ измеряют цилиндрич. аппаратами, в к-рых ламинарный поток создается в зазоре между двумя коаксиальными цилиндрами (см. рис. 1). Д. л.

Рис. 1. Ламинарный поток жидкости в цилиндрическом аппарате с внутренним ротором: x — направление градиента (радиус прибора), y — направление потока.

может быть использовано как средство изучения реологич. и упруговязких свойств р-ров полимеров, а также для определения сегментной анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)$ по ф-лам (3) и (5). Другая возможность использования Д. л.— получение сведений о молекулярных характеристиках (размерах молекул, их конформации, оптич. анизотропии, жесткости, упорядоченности строения) — требует исследования разб. р-ров и применения молекулярных теорий Д. л., в к-рых это явление рассматривается как результат ориентации и деформации цепных молекул в поле градиента скорости. Поэтому значения Д. л. и угла ориентации χ зависят от оптич., гидродинамич. и упруговязких (кинетич. гибкость) свойств макромолекул. Оптич. свойства цепной молекулы определяются ее анизотропией $\gamma_1 - \gamma_2$, т. е. разностью ее главных поляризуемостей: в направлениях вектора $\vec{h}$ (соединяющего концы цепи) и нормальном к $\vec{h}$. Для большинства полимеров с цепными молекулами хорошим приближением является модель гибкой гауссовой цепи, анизотропия к-рой в растворителе с показателем преломления n_s равна

$$\gamma_1 - \gamma_2 = (\theta_i + \theta_{fs}) \frac{h^2}{\overline{h^2}} + 3\theta_f \left(\frac{h^2}{\overline{h^2}}\right)^{1/2} \qquad (6)$$

где $\overline{h^2}$ — квадрат величины h, усредненный по всем конформациям цепи в ее недеформированном состоянии; θ_i — собственная анизотропия цепи в недеформированном состоянии; θ_{fs} — анизотропия микроформы цепи (формы сегмента); $3\theta_f$ — анизотропия макроформы молекулярного клубка в недеформированном состоянии. Использование этой оптич. модели приводит к след. выражению для Д. л. в предельно разбавленном (концентрация $c \to 0$) р-ре гибких гауссовых цепей:

$$\lim_{c \to 0} \left(\frac{\Delta n}{c}\right) \frac{3n_s}{4\pi} \frac{M}{N_A} = (\theta_i + \theta_{fs})\, \beta \sqrt{1+\beta^2} + \left(\frac{3}{2}\right)^2 \theta_f \Phi(\beta) \qquad (7)$$

где $\beta = M[\eta]\eta_0 g/RT$; $[\eta]$ — характеристич. вязкость р-ра; η_0 — вязкость растворителя; g — градиент скорости; $\Phi(\beta)$ — функция с предельными значениями β (при $\beta \to 0$) и $4\pi/3$ (при $\beta \to \infty$). Зависимость Д. л. от скорости сдвига для гибких цепных молекул определяется выражением (7), предсказывающим более резкое (с увеличением g) возрастание эффектов собственной анизотропии и анизотропии микроформы (кривые *2* и *3*, рис. 2) по сравнению с эффектом анизотропии макроформы (кривая *1*, рис. 2). Если при этом сумма $\theta_i + \theta_{fs}$ отрицательна (напр., для полистирола) и по абсолютному значению меньше $\frac{9}{4}\theta_f$ (θ_f всегда положительна), суммарное Д. л. может меняться с изменением g с переменой знака «плюс» на «минус» при нек-ром значении g (кривая *5*, рис. 2). Закономерности, представленные на рис. 2, подтверждаются опытом и м. б. использованы для изучения деформации (кинетич. жесткости) цепных макромолекул в р-рах. Относительная роль эффектов анизотропии макро- и микроформы в наблюдаемом Д. л. зависит от равновесной жесткости молекулярной цепи (определяемой числом S мономерных звеньев в сегменте Куна). Чем более рыхло построен молекулярный клубок (чем менее свернута моле-

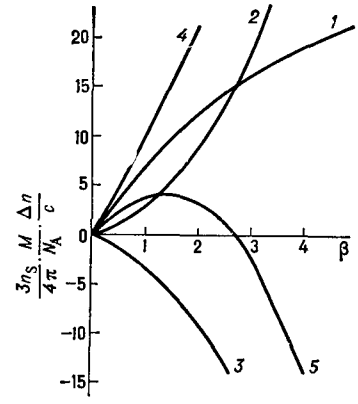


Рис. 2. Зависимость двойного лучепреломления от напряжения сдвига для растворов гибких цепных макромолекул *1* — $(3/2)^2\theta_f\Phi(\beta)$ в зависимости от β ($\theta_f > 0$); *2* — $(\theta_i + \theta_{fs})\beta\sqrt{1+\beta^2}$ в зависимости от β ($\theta_i + \theta_{fs} > 0$); *3* — $(\theta_i + \theta_{fs})\beta\sqrt{1+\beta^2}$ в зависимости от β ($\theta_i + \theta_{fs} < 0$), *4* — суммарный эффект зависимостей *1* и *2*; *5* — суммарный эффект зависимостей *1* и *3*.

кула), т. е. чем меньше равновесная гибкость цепи, тем большее значение имеет θ_{fs} и меньшее θ_f в суммарной анизотропии молекулы. Поэтому экспериментально определенное значение θ_{fs}/θ_f может служить мерой равновесной жесткости молекулярной цепи. Зависимость Д. л. от g, наблюдаемая на опыте для р-ров жесткоцепных полимеров, обычно соответствует кривой *1* (см. рис. 2) независимо от относительной роли составляющих θ_i, θ_{fs} и θ_f. Если жесткость цепной молекулы велика, а ее контурная длина L незначительна (условие $h \ll L$ не выполняется), то макромолекула уже не является гауссовой цепью и ее свойства описываются моделью персистентной цепи. Разность главных поляризуемостей такой молекулы $(\gamma_1 - \gamma_2)_L$ равна

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_L = \theta_i (1 - e^{-5x/6}) \qquad (8)$$

где θ_i имеет то же значение, что и в выражении (6); $x = L/a$; a — персистентная длина, равная половине длины сегмента Куна. Таким образом, в отличие от гибкоцепных полимеров, собственная анизотропия молекул (а следовательно, и величина $[n]/[\eta]$) жесткоцепных полимеров должна зависеть от L и от мол. массы M. Экспериментальные данные подтверждают этот вывод (рис. 3) и находятся в количественном согласии с ф-лой (8). Сопоставление этих данных с теорией позволяет определить сегментную анизотропию и равновесную жесткость исследуемых молекул (таблица).

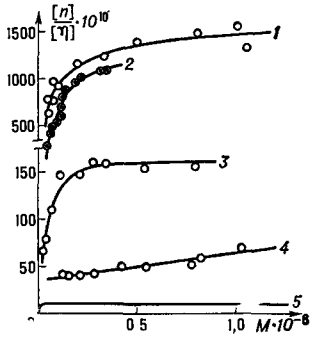


Рис 3 Зависимость характеристического двойного лучепреломления ($[n]/[\eta]$) от мол. массы (M) для нек-рых жесткоцепных полимеров: *1* — дезоксирибонуклеиновая к-та, *2* — поли-γ-бензил-L-глутамат (α-спираль), *3* — лестничный полифенилсилоксан; *4* — нитроцеллюлоза, *5* — полистирол (для сравнения).

Сегментная анизотропия цепных молекул, определяемая по Д. л., весьма чувствительна к микроструктуре и внутренней упорядоченности молекулярной цепи. Она м. б. использована при изучении строения боковых

групп цепи, стереорегулярности, сополимеризации (включая привитую), полиэлектролитного набухания, внутримолекулярных структурных превращений и др.

5. Тело, помещенное в электрич. поле, становится подобным одноосному кристаллу, ось к-рого направлена вдоль поля. В жидкостях и газах электрич. Д. л. является следствием ориентации дипольных и электрически анизотропных молекул и поэтому служит методом изучения молекулярной структуры в этих телах. В применении к растворам гибких цепных полимеров этот метод не имеет практич. значения, т. к. вследствие слабой корреляции во вращательном движении полярных и анизотропных групп молекулы поворот этих групп в электрич. поле происходит практически независимо и наблюдаемое Д. л. мало отличается от Д. л. в р-ре соответствующего мономера той же концентрации. Напротив, в р-рах нек-рых жесткоцепных полимеров наблюдается весьма большое электрич. Д. л., к-рое может быть использовано для изучения их молекулярной структуры. Этим свойством обладают цепные молекулы, имеющие кристаллоподобную структуру с ориентационным дальним порядком во взаимном расположении анизотропных и полярных групп цепи. Такая структура может возникнуть за счет внутримолекулярных водородных связей (α-спираль), резонансного взаимодействия (сопряжения) в цепи, взаимодействия линейных боковых групп или лестничного (двухцепного) строения молекулы. Эти молекулы имеют не только огромную оптич. анизотропию ($\gamma_1-\gamma_2$), но и большой дипольный момент μ (см. таблицу), что и является причиной большого электрич. Д. л. их р-ров.

Сегментная анизотропия, персистентная длина (a), число мономерных звеньев в сегменте (S) и дипольный момент (μ) нек-рых цепных молекул

Полимер	$(\alpha_1-\alpha_2)\ 10^{30}$, $м^3$ [$(\alpha_1-\alpha_2)\cdot 10^{25}$, $см^3$]	a, нм (Å)	S	$\mu\cdot 10^{30}$, $к\cdot м$ (μ 10^{18}, ед дип мом. СГС)
Полистирол				
атактический	−14,5 [−145]	1 (10)	8	0
изотактический	−22,4 [−224]	1 (10)	8	0
Поливинилацетат	0,5 [5]	0,9 (9)	7	6,0 (1,8)
Тринитроцеллюлоза	−30 [−300]	10 (100)	20	0
Полифенилсилсесквиоксан (лестничный)	−180 [−1800]	8,5 (85)	70	—
Дезоксирибонуклеиновая к-та	−4000 [−40 000]	34 (340)	200	—
Поли-γ-бензил-L-глутамат	2000 [20 000]	120 (1200)	1200	1570 (470)
Полифенилметакриловый эфир цетилоксибензойной к-ты	−100 [−1000]	6 (60)	50	100 (30)
Поли-n-бутилизоцианат	900 [9000]	130 (1300)	1300	3670 (830)

Лит. Шубников А. В., Оптическая кристаллография, М. — Л, 1950; Келлер А., Хим. и технол. полимеров, № 7, 3 (1959), Трелоар Л., Физика упругости каучука, пер. с англ., М., 1953, Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, пер. с англ., М., 1966, Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я., Структура макромолекул в растворах, М., 1964, Цветков В. Н., УФН, 81, в 1, 51 (1963).

В.Н.Цветков.

ДЕГИДРОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ, окислительная дегидрополиконденсация (dehydropolycondensation, Dehydropolykondensation, déshydropolycondensation) — поликонденсация, осуществляемая под действием окислителей — солей металлов и сопровождающаяся выделением водорода.

При Д. *бис*-ацетиленов в качестве окислителей обычно применяют соли двухвалентной меди. Процесс осуществляют в среде метанол — пиридин или в присутствии каталитич. количеств N, N, N′, N′-тетраметилэтилендиамина в различных органич. растворителях при низких темп-рах, т. к. медный комплекс тетрамина очень активен. Известен также способ проведения Д. с использованием в качестве окислителей воздуха или кислорода в присутствии каталитич. количеств медных солей в аммиачной среде.

Д. *бис*-ацетиленов протекает ступенчато с образованием смеси полииновых углеводородов и ацетиленидов меди, напр.:

1) $4HC{\equiv}C-R-C{\equiv}CH \xrightarrow[\text{амин}]{2Cu^{2+}} HC{\equiv}CRC{\equiv}C-C{\equiv}CRC{\equiv}CH + 2HC{\equiv}CRC{\equiv}CCu + 4H^+$

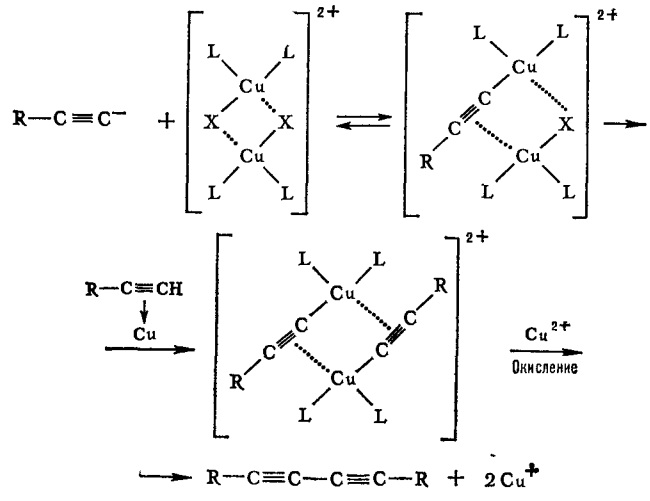
2) $4HC{\equiv}CRC{\equiv}C-C{\equiv}CRC{\equiv}CH \xrightarrow[\text{амин}]{2Cu^{2+}} HC{\equiv}CRC{\equiv}C-C{\equiv}CRC{\equiv}C-C{\equiv}CRC{\equiv}C-C{\equiv}CRC{\equiv}C-C{\equiv}CRC{\equiv}CH + 2HC{\equiv}CRC{\equiv}C-C{\equiv}CRC{\equiv}CCu + 4H^+ \longrightarrow$ и т. д.

Выделяющиеся протоны связываются аминами.

До образования твердого полимера процесс протекает, по-видимому, в соответствии с механизмом, предложенным для окислительной конденсации ацетиленовых соединений в 80%-ном водном р-ре метанола под действием комплекса полухлористой меди с гидрохлоридом моноэтаноламина. В этой среде растворимы ацетиленовые соединения и хлорная медь. Реакция протекает через образование π-комплексов меди с ацетиленовым соединением по тройной связи. Подвижность ацетиленового водорода в таких комплексах настолько велика, что даже в кислых средах может происходить диссоциация:

$$\underset{\downarrow\ Cu^+}{R-C{\equiv}C-H} \rightleftharpoons \underset{\downarrow\ Cu^+}{R-C{\equiv}C^-} + H^+$$

Общую схему реакции можно изобразить след. образом:



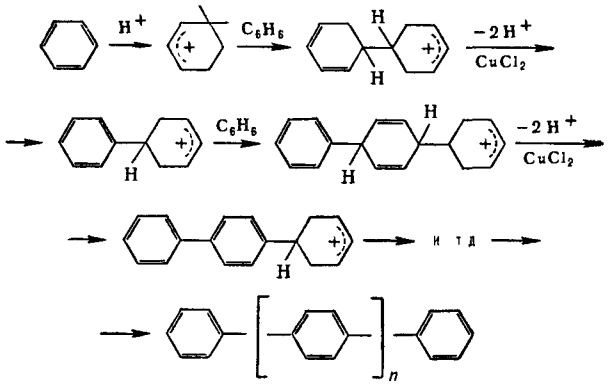
где L — лиганды аминного типа, X — галоген.

Рост цепи в твердой фазе протекает путем наращивания блоков мономера (или димера), находящегося в составе комплекса, на активные концевые группы макромолекул твердых полимеров. Рост цепи, очевидно, прекращается по мере исчерпывания мономера.

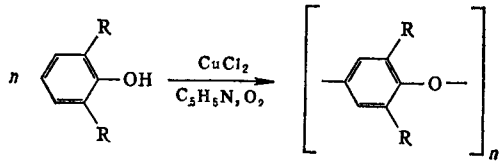
При Д. ацетилена образуется так наз. карбин $[-C{\equiv}C-]_n$ (см. *Неорганические полимеры*).

Д. бензола в присутствии системы, состоящей из хлористого алюминия, воды и хлорной меди (хлорного железа), получены поли-n-фенилены (см. *Полифенилены*). Механизм реакции близок к механизму катионной полимеризации олефинов. Образование поли-n-фениленов протекает через σ-комплексы и бензолкарбониевые ионы; дегидрирование при окисле-

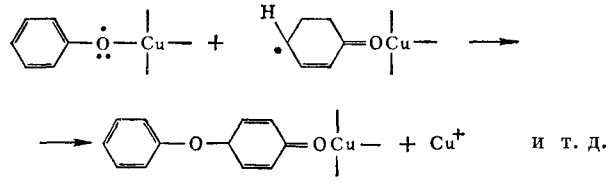
нии обеспечивает возобновление ароматичности полимера.



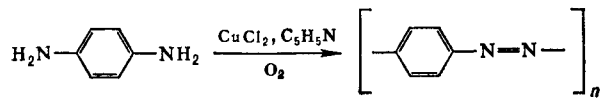
Д. алкилированных в ядро фенолов приводит к образованию полифениленоксидов (см. *Поли-2,6-диметил-п-фениленоксид*):



Механизм реакции, по-видимому, состоит во взаимодействии активных медных комплексов фенола и хиноидной формы фенола:



Если вместо фенолов вводить в реакцию Д. ароматич. диамины, образуются полиазофенилены:



Первые сведения об образовании полимеров при Д. были опубликованы в 1956—57.

Лит.: Кудрявцев Ю. П., в кн.: Прогресс полимерной химии, М., 1968, Bohlmann F., Schönowsky H., Inhoffen E., Chem. Ber., **97**, 794 (1964). *А М.Сладков.*

ДЕДЕРОН — см. *Полиамидные волокна.*

ДЕКОРАТИВНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ (decorative paint coatings, Dekorationsanstriche, revêtements de peinture et vernis décoratifs). Д. л. п. обычно имеют рельефный рисунок. В зависимости от характера рисунка такие покрытия подразделяются на след. виды: 1) молотковые; 2) шагрень; 3) кристаллизующиеся; 4) трескающиеся; 5) морщинистые; 6) многоцветные.

Молотковые покрытия имеют как бы чеканную поверхность («со следами удара молотка»). Молотковые эмали состоят из р-ров различных пленкообразующих (напр., алкидно-стирольных или меламино-алкидных смол), пигментированных алюминиевой пастой, и небольшого количества так наз. узорообразователя. В качестве последнего в основном применяют кремнийорганич. жидкости. Размер узора обратно пропорционален количеству узорообразователя. Для получения цветных молотковых покрытий в состав эмалей вводят небольшие количества пигментов, а для получения матовой пленки — наполнители. Применяют молотковые эмали горячей (напр., на основе алкидно-стирольной смолы) и холодной (напр., на основе нитроцеллюлозы) сушки. Эмали наносят только методом распыления. При нанесении кистью, наливом или окунанием молотковый эффект, как правило, не проявляется.

Наибольшее распространение получили меламино-алкидные эмали, т. к. пленки, полученные на их основе, обладают отличными декоративными, защитными и физико-механич. свойствами. Покрытия на основе этих эмалей получают по след. схеме: 1) очистка окрашиваемой поверхности от ржавчины и жира обычными способами (см. *Лакокрасочные покрытия*); 2) нанесение грунта с последующей воздушной или горячей сушкой; 3) окраска загрунтованной поверхности одним слоем обычной меламино-алкидной эмали (ее цвет должен быть близким к цвету молотковой эмали), к-рую сушат при 120—130 °С в течение 30 *мин*; 4) нанесение одного слоя молотковой эмали; 5) сушка покрытия на воздухе при ~20 °С в течение 30 *мин*, а затем в камере при 120 °С в течение 1 *ч*. При наличии на поверхности изделий грубых дефектов (напр., глубоких раковин) по слою грунта производится местная шпатлевка с последующим шлифованием. При окраске изделий, эксплуатируемых в «мягких» условиях (внутри помещения в умеренном климате), допускается нанесение молотковой эмали только по одному слою грунта или обычной эмали. Молотковая эмаль может полностью или частично потерять способность образовывать молотковый рисунок при длительном хранении. В этом случае в нее вводят при слабом перемешивании 10%-ный р-р кремнийорганич. жидкости в ксилоле в количестве до 1% от массы эмали.

Для получения молоткового покрытия хорошего качества необходимо строго выдерживать технологич. параметры: вязкость эмали, толщину наносимого слоя, давление воздуха в краскораспылителе, а также расстояние и угол наклона сопла краскораспылителя по отношению к окрашиваемой поверхности. Для получения покрытия со средним размером узора условная вязкость эмали (по ВЗ-4 при 20 °С) должна быть 40—50 *сек*; давление воздуха в краскораспылителе 0,3—0,4 *Мн/м*^{2} (3—4 *кгс/см*^{2}); уд. расход эмали 180—200 *г/м*^{2}. Такие покрытия обладают, помимо декоративных, также защитными свойствами и применяются в приборо- и машиностроении. Молотковые покрытия легко очищаются от пыли и др. загрязнений и поэтому почти полностью вытеснили ранее широко применявшиеся покрытия «муар» и «мороз» (см. ниже).

Покрытия «шагрень» по внешнему виду напоминают фактуру шагреневой кожи. Покрытие получают на основе меламино-алкидных эмалей. Рекомендуется след. схема образования покрытия: 1) очистка поверхности от ржавчины и жира обычными способами; 2) нанесение грунта с последующей воздушной или горячей сушкой; 3) окраска распылением загрунтованной поверхности меламино-алкидной эмалью в два слоя различной толщины (уд. расход эмали на первый слой 200 *г/м*^{2}, на второй — 50 *г/м*^{2}). Перед нанесением второго слоя делается выдержка на воздухе в течение 7—10 *мин* при ~ 20 °С; 4) сушка покрытия на воздухе при ~20 °С в течение 30 *мин*, а затем при 120—130 °С в течение 1 *ч*.

Давление воздуха в краскораспылителе при нанесении второго слоя эмали определяет характер рисунка: при минимальном давлении 0,01 *Мн/м*^{2} (0,1 *кгс/см*^{2}) получают крупный рисунок, а при максимальном 0,05 *Мн/м*^{2} (0,5 *кгс/см*^{2}) — мелкий. Изменяя условия

образования покрытий (вязкость эмали, толщину наносимого слоя, давление воздуха в краскораспылителе, а также расстояние и угол наклона сопла распылителя по отношению к окрашиваемой поверхности), можно получить различные декоративные эффекты (от «шагрени» до полуматовой ровной поверхности без рельефного рисунка). Этот метод используют при декоративной защитной отделке оптико-механич. аппаратуры и приборов, для получения комбинированных покрытий.

Кристаллизующиеся покрытия («мороз») по внешнему виду напоминают узоры, которые образуют кристаллы льда на стекле. Для образования покрытия применяют лаки, в состав к-рых входят р-р эфира гарпиуса (глицериновый эфир канифоли) в смеси тунгового и др. высыхающих масел (сырых и препарированных), сиккатив и растворитель. Лак наносят кистью или распылением. Рисунок «мороз» проявляется в атмосфере, насыщенной окисью углерода; в этих условиях покрытие высыхает «до отсутствия отлипа» в течение 25 *мин* при 60 °С. Полное высыхание происходит в результате дальнейшей воздушной сушки при ~ 20 °С в течение 24 *ч*. Покрытия «мороз» предназначены только для декоративной отделки предварительно окрашенных металлич. и деревянных изделий. Такие покрытия почти не применяются в связи с тем, что получение равномерного рисунка связано с технологич. затруднениями, а очистка покрытия от пыли и др. загрязнений в процессе эксплуатации почти невозможна.

«Трескающиеся» покрытия по внешнему виду напоминают крокодиловую кожу. Эти покрытия получают на основе нитроэмалей, к-рые характеризуются большим содержанием пигментов и наполнителей, малым количеством пленкообразующего и отсутствием пластификатора. Эмали наносят методом распыления. Окрашиваемую поверхность сначала грунтуют и выдерживают на воздухе до полного высыхания грунта. На грунт наносят слой трескающейся нитроэмали, после чего покрытие сушат. При этом в слоях, образованных нитроэмалью, возникают внутренние напряжения (вследствие разницы в скоростях высыхания), к-рые вызывают их растрескивание, хорошо заметное на контрастном фоне грунта. Готовое покрытие не обладает достаточной механич. прочностью и поэтому перекрывается (закрепляется) прозрачным нитролаком. Трескающиеся покрытия обладают, помимо декоративных, также защитными свойствами и применяются для окраски металлич. и деревянных изделий.

Морщинистые покрытия («муар») получают, применяя алкидные эмали, к-рые наносят на окрашиваемую поверхность толстым слоем методом распыления. Рисунок «муар» проявляется при ~80 °С в течение 25—40 *мин*. Полное высыхание покрытия происходит при темп-рах от 80 °С (14 *ч*) до 160 °С (2 *ч*). Характер рисунка определяется вязкостью эмали и толщиной нанесенного слоя. Покрытия «муар» находят ограниченное применение (из-за трудности удаления пыли и грязи с поверхности) для декоративной отделки аппаратуры и приборов.

Многоцветные покрытия состоят из одного слоя пленки, по которому «разбросаны» разноцветные пятна (от 2 до 4 цветов) различной формы. Многоцветные покрытия получают на основе лакокрасочных материалов, к-рые состоят из двух фаз: 1) нитроцеллюлозная или другая несмешивающаяся с водой эмаль, в к-рой диспергированы пигменты (красочная фаза); 2) вода, содержащая защитный коллоид (стабилизатор для первой фазы). Для изготовления эмалей красочную фазу вливают тонкой струей в водную фазу. В результате получают эмаль, в к-рой большое количество мелких частиц красочной фазы со всех сторон окружено водой. При получении многоцветных эмалей применяют одновременно несколько разноцветных красочных фаз. Многоцветные покрытия применяют в основном для отделки стен внутри помещения.

Применение Д. л. п. позволяет (в большинстве случаев) исключить трудоемкие и дорогостоящие операции, связанные с нанесением подготовительных слоев (напр., шпатлевки), т. к. рельефная поверхность Д. л. п. скрадывает многие дефекты окрашиваемой поверхности (напр., следы механич. обработки и коррозии).

Лит.: Технические условия на лакокрасочные материалы, 2 изд., т. 1—2, М., 1965; Пейн Г. Ф., Технология органических покрытий, т. 2, Л., 1963, с. 607; Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, Л., 1955, с. 566; Иванов Б. И., Лакокрасочные материалы и их применение, № 6, 40 (1962).

Б. И. Иванов.

ДЕКОРАТИВНЫЙ БУМАЖНО-СЛОИСТЫЙ ПЛАСТИК (decorative paper laminate, dekorativer Papierschicht stoff, stratifié décoratif à base de papier).

Состав и свойства. Д. б.-с. п. состоит из нескольких слоев, имеющих различное назначение (табл. 1). В простейшем случае в состав пластика входят только два слоя — основный и декоративный.

Для пропитки поверхностных слоев бумаги (защитный, декоративный и барьерный слои) применяют водные р-ры *меламино-формальдегидных смол* с молярным отношением меламина к формальдегиду от 1 : 1,5 до 1 : 3,5. В случае наличия защитного слоя для декоративного и барьерного слоев можно применять меламино-мочевино-формальдегидную смолу; использование этой смолы при отсутствии защитного слоя не рекомендуется, т. к. мочевина значительно снижает тепло- и коррозионную стойкость Д. б.-с. п. и увеличивает его влагопоглощение. При получении гибкого и формующегося пластика и для уменьшения его усадки в процессе эксплуатации в смолы вводят различные модификаторы: ацетогуанамин, тиомочевину, *п*-толуолсульфамид и др. Концентрация смолы в р-ре ~50%. Иногда в качестве основы Д. б.-с. п. применяют древесно-волокнистую плиту, что удешевляет пластик, но и ограничивает его применение (только для отделки вертикальных поверхностей не во влажных помещениях).

Основные физико-механич. свойства Д. б.-с. п. приведены в табл. 2.

Получение. Нанесение четкого качественного рисунка с полутонами на шероховатую и пористую поверхность декоративной бумаги возможно только способом глубокой печати и специальными красками. Пропитка бумаг для различных слоев и их сушка после пропитки осуществляется непрерывно. Скорость пропитки зависит от конструкции агрегата, вязкости и типа смолы, влагопрочности, впитываемости бумаги. Для горизонтальных пропиточных агрегатов она составляет: оверлей 0,17—0,25 *м/сек* (10—15 *м/мин*), декоративная 0,25—0,4 *м/сек* (15—25 *м/мин*); крафт 0,5—2,5 *м/сек* (30—150 *м/мин*). Сушильным агентом является воздух с темп-рой 110—160 °С. Пакеты-заготовки из пропитанной и нарезанной бумаги набирают вручную (эту операцию механизировать пока не удается из-за хрупкости поверхностной бумаги и необходимости тщательного визуального контроля поверхности каждого листа). Прессование осуществляют на этажных прессах при 7—11 *Мн/м*^{2}(70—110 *кгс/см*^{2}) и 135—150 °С. Длительность прессования (включающая время на нагрев, выдержку и охлаждение) зависит от суммарной толщины материала на одном этаже, конструкции плит пресса и параметров теплоносителя. Загрузка и разгрузка пресса полностью механизируются с помощью полочных этажерок.

Декоративная поверхность готового Д. б.-с. п. полностью воспроизводит контуры поверхности т. наз. прокладочного листа, к-рый изготовляют из нержавеющей стали или из хромированной латуни. В зависимости от характера обработки прокладочного листа поверх-

Таблица 1. Состав различных слоев декоративного бумажно-слоистого пластика

Назначение слоя	Тип бумаги	Состав бумаги	Толщина бумаги, *мкм* (*мм*)	Смола	Содержание смолы, %	Число листов бумаги в слое
			Верхний защитный слой*			
Защищает рисунок от износа	Оверлей	α-Целлюлоза	60—150 (0,06—0,15)	Меламино-формальдегидная	60—75	1
			Декоративный слой			
Декоративный	Кроющая гладкая или с рисунком	Сульфитная целлюлоза, наполненная ≤ 30% TiO_2 или 25% ZnS	130—270 (0,13—0,27)	Меламино-формальдегидная или меламино-мочевино-формальдегидная	40—55	1—2
			Варьерный слой			
Предохраняет декоративный слой от попадания в него из основного слоя фенольной смолы	Крафт	Сульфатная целлюлоза	180—280 (0,18—0,28)	Меламино-формальдегидная или меламино-мочевино-формальдегидная	40—45	1
			Основный слой			
Образует основу материала, от к-рой зависят прочностные свойства пластика	Крафт	Сульфатная целлюлоза	220—360 (0,22—0,36)	Феноло-формальдегидная	27—45	3—15
			Валансирующий слой			
Компенсирует коробление листов, возникающее из-за разности физич свойств смол и бумаги	Крафт	Сульфатная целлюлоза	220—360 (0,22—0,36)	Меламино-формальдегидная или меламино-мочевино-формальдегидная	40—45	1—2

* Слой должен быть полностью прозрачным, иначе рисунок будет тусклым и искаженным (это условие выполняется, если коэфф. преломления бумаги и смолы совпадают).

Таблица 2. Требования, предъявляемые к декоративным бумажно-слоистым пластикам согласно методикам ИСО (Международная Организация Стандартизации)

Показатели	Фенольная основа	Меламиновый пластик		Полиэфирный пластик
		основа — древесноволокнистая плита	постформующийся	
Плотность, *кг/м³*	1400	—	1400	1200
Термич стойкость поверхности, °С	≥180	≥180	≥180	≥130
Прочность при изгибе, *Мн/м²* (*кгс/см²*), лицевая сторона				
сжата	≥124 (1260)	—	≥103,5 (1055)	—
растянута	≥82 (840)	—	≥82 (840)	—
Увеличение массы в кипящей воде, %	≤6	≤25	≤12	≤6
Стабильность размеров, %				
вдоль	≤0,5	≤0,8	≤1,1	≤0,5
поперек	≤0,8	≤1,0	≤1,4	≤0,9
Стойкость к истиранию, *об*	≥400	≥250	≥400	—
Стойкость к царапанию, *г*	≥130	—	—	≥50
Светостойкость по шкале синих эталонов (ГОСТ 11038-64), *баллы*	≥5	≥5	≥5	≥5
Сигаретостойкость, *сек*	≥110	≥110	≥75	≥20

ность м. б. глянцевой, матовой (или сатинированной) и тисненой. Поверхность прокладочных листов должна быть твердой, без дефектов; чистота поверхности 10—13 класса. Глянцевый лист Д. б.-с. п. можно превратить в матовый с помощью специальной операции, наз. сатинированием, на станке, где поверхность листа обрабатывают абразивной суспензией с помощью нейлоновых щеток.

Поскольку Д. б. -с. п. обычно приклеивают к жесткому основанию, тыльная сторона листа для улучшения адгезии должна быть шероховатой. Для этого лист обрабатывают на шероховочных станках с помощью бесконечной абразивной ленты, движущейся со скоростью 25 *м/сек* (1500 *м/мин*).

Д. б.-с. п. новых типов получают на основе только одних полиэфирных смол, к-рыми пропитывают как наружные, так и внутренние слои пластика. Применение полиэфирного связующего позволяет осуществить непрерывным способом стадию прессования вследствие снижения темп-ры до 70—120 °С и давления до 0,2—0,4 *Мн/м²* (2—4 *кгс/см²*). Пластик выпускают со скоростью до 0,05 *м/сек* (3 *м/мин*) и поставляют в рулонах длиной до 18 *м*. Такие Д. б.-с. п. используют для отделки только вертикальных поверхностей.

Для отделки криволинейных поверхностей производят т. наз. постформующийся Д. б.-с. п., при прессовании к-рого не происходит полного отверждения смолы. При последующем нагревании такого пластика горячим воздухом или ИК-лучами размягченному листу придают нужную форму и окончательно отверждают.

Перспективно использование в производстве Д.б-с. п. диаллилфталатных смол [давление прессования 2—4 *Мн/м²* (20—40 *кгс/см²*)] и ацетогуанамино-формальдегидных смол [1—1,5 *Мн/м²* (10—15 *кгс/см²*)], к-рые имеют более высокую текучесть, чем меламиновые (см. *Аллиловых соединений полимеры* и *Гуанамино-формальдегидные смолы*). Кроме того, они обладают лучшей стабильностью размеров и стойкостью к растрескиванию.

Для повышения огнестойкости Д. б.-с. п. применяют *антипирены*, к-рые вводят в бумажную массу при производстве крафт-бумаги или в феноло-формальдегидную смолу при ее изготовлении.

Применение. Д. б.-с.п. применяют вместо дерева для отделки различных видов мебели; для облицовки кабин, кают, салонов, коридоров кораблей, самолетов, вагонов, автобусов и троллейбусов; для изготовления корпусов радиоприемников, телевизоров, холодильников, магнитофонов и др.; в строительстве — для отделки стен и потолков.

Д. б.-с. п. выпускают в различных странах под след. торговыми названиями: формайка (Англия), консвелд текстолайт (США), полирей (Франция), дуропал (ФРГ) и др.

Лит.: Козлов Н. Ф., Шалун Г. Б., Декоративный слоистый пластик, Л., 1961; Плоткин Л. Г., Шалун Г. В., Декоративные бумажно-слоистые пластики, М., 1968.

Л. Г Плоткин, Е. Д. Маев.

ДЕКСТРАНЫ (dextranes, Dexsträne, dextranes) — *полисахариды* $(C_6H_{10}O_5)_n$; высокомолекулярные углеводы (глюконы), синтезируемые нек-рыми микроорганизмами при культивировании на р-рах, содержащих сахарозу.

Д. построены из остатков D-глюкозы, соединенных преимущественно α-1,6-связями. В Д. встречаются также α-1,4-, α-1,3- и α-1,2-связи. В зависимости от содержания различных связей Д. делят на три класса (см. табл.).

Классы декстранов

Класс декстрана	Содержание α-глюкозидных связей, %		
	1,6	1,4	1,3
A	50—97	0—50	0—2
B	86—95	0—8	3—6
C	50—85	0—36	6

Д.— белые аморфные вещества; мол. масса достигает нескольких десятков миллионов; уд. вращение $[\alpha]_D^{25}$=214—224° (в формамиде), 199° (в воде), 203° (в 1 н. р-ре KOH). Мол. масса Д., форма их макромолекул, степень разветвленности зависят от штаммов микроорганизмов и условий их выращивания. Д. растворяются в воде с образованием очень вязких р-ров; в этиловом и метиловом спиртах и большинстве др. органич. растворителей не растворяются. Д. гидролизуются к-тами и специфич. ферментами; при полном гидролизе образуется D-глюкоза. Мягким кислотным гидролизом, облучением ультразвуковыми волнами или термич. обработкой из Д. получают полисахариды с меньшими мол. массами; фракционированием этих продуктов выделяют полисахариды с мол. массой, близкой к мол. массам белков крови — 40 000—70 000. Р-ры этих продуктов под названием клинический Д. применяют как кровезаменители.

Д. применяют в сельском хозяйстве для специальной обработки семян, в пищевой, текстильной и бумажной пром-сти. Широко используют производные Д.: эфиры — в текстильной пром-сти, «сшитые» Д.— сефадексы в качестве молекулярных сит (см., напр., *Гель-фильтрация*). Сульфаты Д.— антикоагулянты крови. Д., образующиеся на сахарных заводах при заражении сахарных р-ров декстранообразующими микроорганизмами, резко снижают выход сахара из-за задержки фильтрования и кристаллизации.

Лит.: Химия и обмен углеводов. Материалы III Всес. конференции..., сб., под ред. В. Н. Степаненко, М., 1965, с. 321, Розенфельд Е. Л., в кн.: Успехи биологической химии, т. 3, М., 1958; Industrial gums, ed. R. L. Whistler, N. Y.— L., 1959, Stacey M., Barker S. A., Polysaccharides of microorganism, Oxf., 1960; Squire J. R. [a. o.], Dextran, its properties and use in medicine, Oxf., 1955; Methods in carbohydrate chemistry, ed. R. L. Whistler, v. 5, N. Y.— L., 1965.

Л.И.Линевич.

ДЕКСТРИНЫ (dextrins, Dextrine, dextrines) $(C_6H_{10}O_5)_n$— смесь продуктов частичного расщепления гомополисахаридов (крахмала, гликогена, декстрана и др.), состоящих из глюкозных остатков. Д.— полимеры или олигомеры с различной степенью полимеризации, большинство из к-рых представляет собой аморфные порошки без запаха и вкуса, разлагающиеся при нагревании до 225° С и легко растворимые в воде. Этанол осаждает высшие Д. из водных р-ров.

Д. содержат свободные альдегидные группы и вращают плоскость поляризации вправо. С иодом многие Д. дают цветные реакции, дрожжами не сбраживаются, к-тами гидролизуются до глюкозы.

Д. получают: а) термич. обработкой крахмала в течение 5—6 *ч* при 180—190° С (бескислотные Д.); б) частичным кислотным гидролизом крахмала при перемешивании его в течение 3—3,5 *ч* с соляной к-той при 125—155° С (кислотные Д.). При расщеплении гликогена в организме человека и животных или in vitro (вне организма) нек-рыми ферментами (α-, β-, γ-амилазами и фосфорилазой) образуются соответственно α-, β-, γ- и Ф-Д. Конечные α-Д.— олигомеры, конечные β-, γ- и Ф-Д.— полимеры. При гидролизе крахмала α-амилазами животного или растительного происхождения образуется α-Д., основные типы и свойства к-рого приведены в таблице. Мол. массы β- и Ф-Д. составляют ок. 30—50% от мол. массы исходного полисахарида.

Свойства α-декстринов крахмала

Тип α-декстрина	Мол. масса (по вязкости)	Уд. вращение $[\alpha]_D$	Концентрация водного р-ра этанола, %		Структура декстрина после осаждения из горячего этанола	Окраска с иодом	Восстанавливающая способность (в % к мальтозе)
			в к-ром растворяется α-декстрин	к-рым осаждается α-декстрин			
Амилодекстрины	10000	от +190° до +196°	25	40	Аморфные порошки	Синяя	0,6—2
Эритродекстрины	6200—7000	+194°	55	65	Сферокристаллы	Красно-бурая	1—3
Ахродекстрины	3700	+192°	70	Не осаждается	Сферокристаллы	Не окрашивается	10
Мальтодекстрины	ниже 3700	от +181° до +183°	96	То же	Аморфные порошки	То же	26—43

При воздействии на крахмал или гликоген бактериальных α-амилаз из Bacillus macerans образуются декстрины Шардингера. Они делятся на α-Д. Шардингера (смесь α-декстрина и α-октамилозы, построенных соответственно из 6 и 8 глюкозных остатков) и β-Д. Шардингера (β-гексамилоза из 7 глюкозных остатков). Д. Шардингера — кристаллич. олигосахариды с низкой восстанавливающей способностью, представляющие собой замкнутые в кольца цепи, соединенные 1,4-гликозидными связями. Ацетилбромид расщепляет Д. Шардингера до мальтозы. При взаимодействии с иодом из α-Д. Шардингера образуются иглы сине-зеленого цвета, а из β-Д. Шардингера — коричневые призмы.

Д. из крахмала применяют в различных отраслях пром-сти (картонажной, полиграфической, кожевенной, спичечной и др.) как клеящее средство и для замены природных полисахаридов (гумми), в текстильной пром-сти как компонент красочной печати, в литейном деле в качестве добавки в формовочную смесь.

Лит.: Whistler R L, Smart C. L., Polysaccharide chemistry, N. Y., 1953; Advances in carbohydrate chemistry, ed. M. L. Wolfrom, v. 12, N. Y., 1957, p. 190. Химия и технология крахмала, под ред. Р. В. Керра, пер. с англ., 2 изд., М., 1956, Синельников И. Д., Производство декстрина, М.— Л., 1937.

В.К.Городецкий.

ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (depolymerization, Depolymerisation, depolymérisation) — отщепление молекул мономера от макрорадикала или другого полимерного активного центра; реакция, обратная реакции *полиме-*

ризации. Д. может играть существенную роль как при термическом распаде полимеров, так и в процессе полимеризации.

Впервые протекание Д. и существование равновесия полимеризация — деполимеризация было доказано в 1945 Месробианом и Тобольским при изучении фотолиза толуольных р-ров смесей стирола и полистирола при 100°С. В результате дальнейших исследований было показано, что: 1) полимеризация и Д. могут быть вызваны одними и теми же методами инициирования; 2) при проведении полимеризации при достаточно высоких темп-рах константа скорости роста цепи с повышением темп-ры начинает падать, стремясь к нулю; 3) в нек-рых системах полимеризация протекает только до определенной глубины превращения мономера. Все это позволило высказать предположение, что полимеризация — обратимый процесс, при к-ром одновременно происходит как присоединение молекул мономера к активному центру, так и отщепление мономера от этого центра. Направление реакции при данной темп-ре определяется, очевидно, термодинамич. характеристиками компонентов системы; реакция будет протекать в направлении уменьшения свободной энергии, стремясь к равновесному состоянию, соответствующему минимуму свободной энергии. Скорости полимеризации и Д. будут определяться реакционной способностью активных центров, наличием или отсутствием стерич. затруднений, концентрацией реагентов и другими кинетич. факторами.

Т. о., распад макромолекул и тесно связанное с ним образование макромолекул можно рассматривать в двух аспектах: 1) термодинамическом, основная задача к-рого — анализ термодинамич. параметров системы с целью предсказания характера изменений в системе при данной темп-ре и 2) кинетическом, включающем анализ факторов, определяющих скорости этих изменений.

Термодинамика процесса. Для идеальной системы $П_a + М \rightleftarrows П_{a+1}$ изменение свободной энергии при присоединении dn молекул мономера М к макромолекуле $П_a$ в предположении, что химич. потенциал полимера μ_n (в расчете на элементарное звено) не зависит от длины цепи, равно:

$$\frac{d\varphi}{dn} = \mu_n^0 - \mu_м^0 + RT \ln 1/M,$$

где μ_n^0 и $\mu_м^0$ — стандартные химич. потенциалы полимера и мономера соответственно, M — концентрация мономера. В системе, содержащей и мономер, и полимер, будет протекать полимеризация, если $\mu_n^0 < \mu_м^0 + RT \ln 1/M$, и деполимеризация, если $\mu_n^0 > \mu_м^0 + RT \ln 1/M$. При равновесии $\frac{d\varphi}{dn} = 0$ и $\Delta\mu^\circ = RT \ln M$, или $RT \ln M = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Как видно из последнего ур-ния, каждый полимер или мономер можно нагреть до темп-ры T_c, при к-рой равновесию будет соответствовать концентрация мономера в чистой жидкости (предельная темп-ра)

$$T_c = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + RT \ln M_p}$$

где M_p — концентрация мономера в чистой жидкости, а ΔH^0 и ΔS^0 — соответственно разность стандартных энтальпий и стандартных энтропий мономера и полимера при предельной темп-ре. Выше T_c при всех условиях возможно только превращение полимера в мономер (деполимеризация).

Т. о., чистый полимер при всех темп-рах представляет собой термодинамически нестабильную систему и при установлении термодинамич. равновесия в системе наряду с полимером всегда должен быть мономер, количество к-рого зависит от темп-ры и значений ΔH и ΔS (см. таблицу). Как видно из таблицы, значения M_p

Значения ΔH, ΔS и M_p при полимеризации различных мономеров * при 25 °С

Мономер	ΔH, *Мдж/кмоль* (*ккал/моль*)	ΔS, *кдж/(кмоль К)* [*кал/(моль·К)*]	M_p *моль/л* или *кмоль/м³*
Винилацетат	89,2 (21,3)	109 (26)	10^{-9}
Метилакрилат . . .	78,3 (18,7)	—	10^{-9}
Стирол	69,9 (16,7)	104,4 (24,93)	10^{-6}
Метилметакрилат	58,2 (13,9)	117 (28)	10^{-3}
Метакрилонитрил	—	142 (34)	$0,16\ 10^{-3}$
α-Метилстирол . . .	35 (8,4)	110 (26,3)	2,6

* Значения M_p для винилацетата, метилакрилата и стирола рассчитаны из кинетич данных; предэкспоненциальный множитель в ур-нии для константы скорости Д равен 10^{13}. Для остальных мономеров M_p получена экстраполяцией равновесных значений, найденных при 100—150 °С для метилметакрилата, при 110—114 °С для метакрилонитрила и при темп-рах от —40 до 0 °С для α-метилстирола.

для различных мономеров при комнатной и близких к ней темп-рах изменяются от нескольких *кмоль/м³* (*моль/л*) до 10^{-9} *кмоль/м³* (*моль/л*).

Очевидно, что все факторы, снижающие химич. потенциал мономера в системе (напр., комплексообразование) будут в термодинамич. смысле благоприятствовать Д., а факторы, повышающие потенциал мономера (напр., переход мономера из кристаллич. состояния в стеклообразное) будут затруднять Д. Наоборот, снижение химич. потенциала полимера в системе, напр. в результате комплексообразования или кристаллизации, будет затруднять Д. и благоприятствовать полимеризации.

Кинетика процесса. Необходимое условие протекания Д. при *деструкции* полимеров — образование активных центров преимущественно свободнорадикального типа (распад макромолекулы по слабым связям, распад связей С — С или каких-либо других связей по закону случая), отщепление молекул мономера от к-рых приводит к распаду полимерных цепей. Существенную роль в деструкции полимеров Д. может играть только в том случае, если эта реакция может успешно конкурировать с реакциями *передачи цепи* (отрыв атома водорода от соседней полимерной молекулы) и отщепления боковых группировок (напр., дегидрохлорирование поливинилхлорида).

При Д. переход из исходного состояния в переходное не сопровождается изменением числа степеней свободы; следовательно, энтропия активации Д. равна нулю и предэкспоненциальный множитель имеет очень высокое значение (порядка 10^{13}). Поскольку энергия активации Д. равна сумме энергии активации и теплового эффекта полимеризации, а для большинства мономеров энергии активации полимеризации очень близки 21—29 *Мдж/кмоль* (5—7 *ккал/моль*), снижение экзотермичности полимеризации приводит к снижению энергии активации Д. и, следовательно, к возрастанию константы скорости этой реакции. Наличие двух заместителей у одного углеродного атома приводит к появлению значительных напряжений в полимерной цепи и, как следствие,— к снижению прочности связей и величины теплового эффекта полимеризации. Так, при переходе от метилакрилата к метилметакрилату тепловой эффект полимеризации падает на 20 *Мдж/кмоль* (4,8 *ккал/моль*), что соответствует увеличению константы скорости Д. при 250—260 °С на 2 порядка. Поэтому выход мономера, к-рый можно рассматривать как меру относительной скорости Д., максимален в случае полимеров, содержащих четвертичные углеродные атомы в цепи (полиметилметакрилат, поли-α-метилстирол, полиметакрилонитрил). Исключение — поли-*трет*-бутилметакрилат, при пиролизе к-рого происходит отщепление боковых группировок с образованием изобутилена. Преимущественный распад до мономера имеет место также и при термодеструкции политетра-

фторэтилена, т. к. в этом случае передача цепи при темп-ре разложения полимера из-за крайне низкой подвижности атомов фтора в цепи практически не происходит.

Протекание Д. при темп-рах, близких к предельной, снижает скорость гомополимеризации и мол. массу образующегося полимера. В случае сополимеризации мономеров, скорости отщепления к-рых от растущей полимерной цепи сильно различаются, протекание Д. может оказывать существенное влияние и на состав образующегося полимера. Наиболее подробно этот эффект исследован на примере сополимеризации стирола с SO_2 и триоксана с виниловыми мономерами. В частности, при исследовании сополимеризации триоксана было показано, что в ходе полимеризации формальдегид отщепляется от растущей полимерной цепи, в результате чего вначале двухкомпонентная система превращается в трехкомпонентную: триоксан — виниловый мономер — формальдегид. Вследствие значительно более высокой реакционной способности формальдегида по сравнению с триоксаном полимер, полученный на глубоких стадиях полимеризации, содержит большее количество оксиметиленовых звеньев, чем полимер, образовавшийся на начальных стадиях полимеризации (до момента достижения равновесной концентрации формальдегида в системе).

Подавление процесса. Поскольку термораспад ряда технически важных полимерных материалов (полиметилметакрилат, полиформальдегид) происходит в результате протекания Д., разработка методов подавления или снижения скорости этой реакции имеет большое значение. В настоящее время существуют три метода снижения скорости Д.: 1) введение в полимерную цепочку звеньев, отщепление к-рых требует значительно более высокой энергии активации, чем отщепление основных звеньев (сополимеризация метилметакрилата с акрилонитрилом, сополимеризация формальдегида с виниловыми мономерами); 2) блокирование концевых групп, ответственных за инициирование Д., напр. ацилирование концевых гидроксильных групп полиметиленоксида; 3) введение в полимер соединений (термостабилизаторов), способных реагировать с активными центрами, ответственными за деполимеризацию, с образованием неактивных продуктов. Все эти методы нашли широкое применение для стабилизации полиформальдегида.

Лит.: Mesrobian R., Tobolsky A., J. Amer. Chem. Soc., 67, № 5, 785 (1945); Dainton F. S., Ivin K. J., Quart. Revs Chem. Soc., 22, 61 (1952); Грасси Н., Химия процессов деструкции полимеров, пер. с англ., М., 1959, Бемфорд К. [и др.], Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, пер. с англ., М., 1961, Мадорский С., Термическое разложение органических полимеров, пер. с англ., М., 1967. *А. Н. Праведников.*

ДЕСТРУКЦИЯ полимеров (degradation, Abbau, dégradation) — разрушение макромолекул под действием тепла, кислорода, света, проникающей радиации, механич. напряжений, биологических и др. факторов. Чаще всего Д. полимеров происходит при совместном действии нескольких факторов. Напр., при переработке в изделия полимеры подвергаются одновременному воздействию тепла, кислорода и механич. напряжений; при эксплуатации в атмосферных условиях (см. *Атмосферостойкость*) на полимеры действуют свет, кислород, влага и др. В результате Д. уменьшается мол. масса полимера, изменяются его строение, физич. и механич. свойства, полимер часто становится непригодным для практич. использования. Однако нередко Д. полимеров используют для частичного уменьшения мол. массы, в результате чего облегчаются переработка и практич. применение полимеров. Так, в произ-ве эфироцеллюлозных лаков и эмалей Д. подвергается исходная целлюлоза, т. к. в противном случае образуются слишком вязкие лаки; частичная Д. (пластикация) каучука на вальцах облегчает его переработку. Кроме того, Д. полимеров применяют для установления их химич. строения (см. *Аналитическая химия, Идентификация*), для получения из природных полимеров ценных низкомолекулярных веществ (гидролитич. Д. целлюлозы или крахмала в глюкозу). При Д. в полимерах протекают разнообразные реакции (радикальные, молекулярные, ионные). Ниже приводится краткая характеристика основных видов Д. полимеров.

Термическая деструкция (термодеструкция) обусловлена увеличением при повышении темп-ры вероятности сосредоточения на одной из химич. связей в макромолекуле энергии, достаточной для разрыва этой связи. Для каждого полимера существует область темп-р, в к-рой происходит его быстрый распад. Большинство полимеров разрушается при 200—300° С, тогда как политетрафторэтилен не изменяется заметно и при 400° С; известны и более термостойкие полимеры. Химич. связи в полимере могут разрываться либо в любом месте макромолекулы (по закону случая), либо по вполне определенным местам, напр. на концах макромолекул, как у полиформальдегида с гидроксильными концевыми группами.

Термическая Д. полимеров, как правило, протекает с участием свободных радикалов. Имеются указания и на наличие ионных реакций: напр., в случае полиформальдегида и поливинилхлорида. По-видимому, термич. Д. этих полимеров протекает по ионно-радикальному механизму. В результате термич. Д. образуется большое количество летучих продуктов, к-рые в нек-рых случаях могут состоять практически только из мономера (напр., при Д. полиметилметакрилата и полистирола) или из смеси различных веществ. Кроме того, образуется также нелетучий остаток — частично разложившийся полимер, к-рый в конце концов превращается в уголь. Образование мономера (реакция *деполимеризации*) свидетельствует о том, что полимеризация является обратимым процессом. Наличие термодинамич. равновесия в системе мономер — полимер подтверждено экспериментально на ряде примеров (стирол — полистирол, метилметакрилат — полиметилметакрилат и т. д.). Подробнее об этом виде Д. полимеров см. *Термическая деструкция.*

В чистом виде термич. Д. полимеров встречается довольно редко. Гораздо чаще полимер подвергается совместному действию тепла и кислорода, т. е. термоокислительной деструкции (от этого вида деструкции следует отличать разрушение полимеров в присутствии озона — см. *Озонное старение*). Термоокислительная Д. начинается при более низкой темп-ре, чем термич. Д. Напр., полипропилен после получасового пребывания в атмосфере кислорода при 120—130° С непригоден для практич. употребления; в отсутствие же O_2 он начинает разлагаться с заметной скоростью лишь при 280—300° С. Это объясняется зарождением в полимере под действием O_2 свободных радикалов и развитием цепного процесса окисления.

Первичными продуктами окисления являются гидроперекиси, при распаде к-рых (реакция вырожденного разветвления) образуются свободные радикалы, вследствие чего термоокислительная Д. становится автокаталитич. процессом. Кроме того, распад гидроперекисей — основной источник образования продуктов окисления. При этом среди летучих продуктов обнаружены не только продукты окисления (вода, альдегиды, кетоны, спирты и т. п.), но и вещества, образующиеся в результате термич. Д. В процессе термоокислительной Д. происходит быстрое уменьшение мол. массы полимера и в нем накапливаются кислородсодержащие группы, к-рые существенно изменяют свойства полимера. Накопление гидроперекисей при окислении полимеров часто используют при получении *привитых сополимеров.* Это объясняется способностью

образующихся при распаде гидроперекисей свободных радикалов инициировать полимеризацию. Термоокислительная Д. полимеров тормозится при введении *антиоксидантов*. Ускоряют этот процесс соли металлов переменной валентности, перекиси и гидроперекиси. Подробнее о данном виде Д. полимеров см. *Термоокислительная деструкция*.

Фотохимическая деструкция (фотодеструкция). Разрыв полимерной цепи под действием света может произойти, если энергия квантов света достаточно велика. Поэтому наибольшее действие оказывает свет с короткой длиной волны (менее 400 *нм*). Чтобы излучение могло вызвать фотохимич. реакции, оно должно поглотиться полимером. Многие «чистые» полимеры, напр. полиолефины, прозрачны в наиболее опасной, ультрафиолетовой части солнечного спектра. Практически же они быстро разрушаются в результате фотодеструкции, т. к. обычно содержат нек-рое количество функциональных групп (кетонных, альдегидных и др.), способных поглощать свет. Кроме того, фотодеструкцию ускоряют примеси веществ — сенсибилизаторов, к-рые также поглощают свет. Поскольку фотодеструкция в основном определяется энергией поглощенных квантов света, она может происходить при низких темп-рах, напр. при темп-ре жидкого азота. По-видимому, роль света не ограничивается только инициированием реакций; он влияет также и на вторичные реакции.

В реальных условиях фотодеструкция происходит в присутствии кислорода. При этом наблюдается окисление полимера под действием света. Подробнее о фотохимич. Д. см. *Фотоокислительная деструкция*.

Радиационная деструкция — результат действия на продукт γ-лучей, β- и α-частиц, нейтронов. Все эти частицы, как правило, обладают энергией, значительно превышающей энергию химич. связей. В результате действия на полимер радиоактивного излучения в нем могут разорваться любые связи. При разрыве связей С — С и С—Н в полимере наряду с низкомолекулярными радикалами (метильным, этильным, пропильным, бутильным, атомами водорода) образуются и *макрорадикалы*, к-рые могут участвовать в дальнейших реакциях.

Радиационная деструкция протекает практически при любой темп-ре. При низкой темп-ре в полимере накапливаются в зависимости от дозы довольно большие количества радикалов, к-рые могут существовать в полимере продолжительное время. Напр., в полиметилметакрилате при 20° С макрорадикалы сохраняются в течение нескольких месяцев. Радиоактивное излучение может также ионизировать полимеры, вследствие чего в них, как правило, протекают и ионные реакции. Подробнее о данном виде Д. полимеров см. *Радиационная деструкция*.

Механическая деструкция — один из наиболее практически важных видов Д. полимеров. Она происходит в результате действия механич. напряжений, к-рые возникают при механич. переработке полимера (*вальцевание*, измельчение, прессование, *каландрование* и т. п.). Разрывы макромолекул могут происходить также при замораживании водных р-ров полимеров, при течении вязких р-ров по узким капиллярам, при действии ультразвука и т. п.

Энергия связи С—С в пересчете на механич. работу составляет 0,55 *адж* ($5{,}5\cdot10^{-12}$ *эрг*). Это ничтожно мало по сравнению с энергетич. затратами при самых мягких условиях механич. переработки. Так как энергия, необходимая для перемещения макромолекул, превышает энергию химич. связи, механич. воздействия приводят к расщеплению отдельных связей макромолекул, оказавшихся в зоне случайной концентрации механич. напряжений. Когда механодеструкция осуществляется в инертной атмосфере, мол. масса полимера снижается до нек-рого предельного значения. Минимальное предельное значение мол. массы определяется соотношением энергии химич. связи в макромолекуле и энергии межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, большое влияние на характер процесса оказывает вид механич. воздействия, размер прилагаемой нагрузки, темп-ра и характер среды. Подробнее о данном виде Д. полимеров см. *Механическая деструкция*.

Многие типы полимеров подвержены гидролитической деструкции. Склонность к гидролизу определяется природой функциональных групп и связей в макромолекуле, а также структурой полимера. Гидролитич. Д. может сопровождаться гидролизом боковых функциональных групп. Из гетероцепных полимеров легче всего подвергаются гидролитич. Д. полиацетали, сложные полиэфиры и полиамиды. Карбоцепные полимеры, как правило, весьма устойчивы к гидролизу. Гидролитич. Д. катализируется ионами H^+ и OH^- (к-тами или щелочами). Д. полимеров, помимо воды, вызывают спирты, фенолы, аммиак и др. В этом случае мы имеем дело соответственно с алкоголизом, фенолизом или аммонолизом полимеров (см. *Обменные реакции*).

В последнее время все большее внимание уделяется Д. полимеров, протекающей под действием биологических факторов. Ферментные системы, имеющиеся в живых организмах, могут воздействовать на органич. полимеры, причем специфичность их действия зависит от состава и физич. структуры полимера. Многие полимеры (напр., нитрат целлюлозы, поливинилацетат, казеин и нек-рые натуральные и синтетич. каучуки) подвергаются действию микроорганизмов. Устойчивы к действию биологич. факторов полиэтилен, полистирол, тефлон и др. Под действием ферментов полимеры вовлекаются в гидролитич. и окислительно-восстановительные реакции, в результате последних могут образоваться свободные радикалы.

Изучение процессов Д. полимеров позволяет разработать научные основы их *стабилизации*.

Лит.: Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, М., 1966; Грасси Н., Химия процессов деструкции полимеров, пер. с англ., М., 1959, Jellinek H. H. G Degradation of vinyl polymers, N. Y., 1955, Гордон Г Я. Стабилизация синтетических полимеров, М., 1963; Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, М., 1964, Пудов В. С., Бугаченко А. Л., Усп. химии, 39, № 1, 130 (1970).

В С.Пудов.

ДЕФОРМАЦИЯ полимеров (deformation, Deformation, déformation) — изменение формы или объема полимерного тела. Д. полимеров обусловлена перемещением макромолекул или их агрегатов. Д. делят на упругую, высокоэластическую и пластическую (необратимую).

Упругая Д., связанная со способностью тела полностью восстанавливать исходную форму сразу после снятия нагрузки, во многих случаях описывается законом Гука.

Высокоэластическая Д. характерна только для полимеров (см. *Высокоэластическое состояние*) и возникает при наличии гибких макромолекул и возможности изменения их формы при воздействии силы. Аналогичную природу имеет вынужденная высокоэластическая Д. (см. *Высокоэластичность вынужденная*), проявляющаяся у полимеров, находящихся в твердом стеклообразном или кристаллич. состоянии. В этом случае Д. полимерного тела происходит вследствие быстрого перемещения цепей макромолекул при действии достаточно большой силы. Д. может происходить также в результате взаимного смещения крупных элементов надмолекулярной структуры. Все это приводит к реализации значительных Д. (сотни процентов), сохраняющихся после прекращения действия силы.

Вынужденная высокоэластич. Д. существенно отличается от пластической, хотя и похожа на нее, т. к. при нагревании до темп-ры стеклования или при набухании полимера она полностью уничтожается и полимерное тело восстанавливает исходную форму. Пластич. Д. обусловлена необратимым перемещением макромолекул или их агрегатов (см. *Вязкость*) и всегда сопровождается развитием высокоэластич. Д., что очень осложняет наблюдаемые при Д. явления. (Об особенностях Д. кристаллич. полимеров см. также *Шейка*, о мере деформации в случае больших ее значений см. *Механические свойства*). *А.А.Аскадский.*

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (polymerization of diazo compounds, Polymerisation von Diazoverbindungen, polymérization des composés diazoiques). Алифатич. диазосоединения общей формулы $R-\bar{C}H-\overset{+}{N}=N$, где R — алкил C_1-C_7, CF_3 (диазометан, его гомологи и нек-рые производные), а также фенилдиазометан полимеризуются с образованием линейных полимеров — полиалкилиденов:

$$n\,R-CH-N_2 \longrightarrow [-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-]_n + nN_2$$

Катализаторы полимеризации — нек-рые к-ты Льюиса (соединения бора, алюминийорганич. соединения, $SiCl_4$ и др.), свободные металлы в виде пленок или порошков (Cu, Au и др.) или соли металлов.

Поскольку диазосоединения указанного типа малоустойчивы, взрывоопасны и токсичны, их обычно используют в виде р-ров в инертных органич. растворителях при темп-ре не выше комнатной. Высокая реакционная способность производных диазометана по отношению к электрофильным агентам обусловлена: 1) повышенной электронной плотностью на углероде, связанном с азотом; 2) легкостью отщепления молекулы азота от промежуточного продукта, образующегося при первичной координации молекулы диазосоединения с катализатором. Эти особенности алифатич. диазосоединений делают их очень чувствительными к побочным реакциям. Очистка этих соединений из-за их неустойчивости обычно сводится к обезвоживанию и переконденсации с парами растворителя при пониженной темп-ре.

Универсальный метод синтеза диазоалканов — щелочное разложение нитрозоацильных производных соответствующих аминов. Фенилдиазометан и его производные синтезируют окислением гидразонов соответствующих бензальдегидов.

Первый член гомологического ряда полиалкилиденов — полиметилен, к-рый получают полимеризацией диазометана, по строению аналогичен полиэтилену $(-CH_2-)_n$. Полимер имеет мол. массу до нескольких миллионов и отличается небольшим числом разветвлений; по свойствам он не отличается от полиэтилена высокой плотности (см. *Этилена полимеры*).

При переходе от диазометана к высшим диазоалканам, независимо от типа использованного катализатора, наблюдается резкое снижение мол. массы образующихся полимеров. Так, при полимеризации диазоэтана наибольшая мол. масса полиэтилидена составила 20 000 (—115 °С).

Из фенилдиазометана в толуоле на $BF_3\cdot(C_2H_5)_2O$ при —80° С образуется полибензилиден $[-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-]_n$ с мол. массой 3000. Высшие диазоалканы и фенилдиазометан способны вступать в сополимеризацию с диазометаном, образуя высокомолекулярные сополимеры.

Единая точка зрения на механизм Д. п. пока не выработана. Лучше всего изучена полимеризация диазометана на соединениях бора, скорость к-рой подчиняется ур-нию $v=k[B(OAlk)_3][CH_2N_2]$ и увеличивается по мере повышения силы борсодержащего катализатора. Отсюда следует, что координация диазометана с катализатором является стадией, определяющей скорость процесса. Ниже представлены два возможных механизма полимеризации:

$$\bar{C}H_2\overset{+}{N}_2 + BF_3 \longrightarrow [F_3\bar{B}-CH_2-\overset{+}{N}_2]\xrightarrow{-N_2}$$

$$\longrightarrow F_3\bar{B}-\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{CH_2N_2} \begin{cases} \xrightarrow{\mathrm{I}} F_2B-CH_2F \xrightarrow[-N_2]{CH_2N_2} F_2B-CH_2CH_2F \longrightarrow \text{и т. д.} \\ \xrightarrow{\mathrm{II}} F_3\bar{B}-CH_2\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow \text{и т. д.} \end{cases}$$

Достоверность механизма I была поставлена под сомнение фактом образования высокомолекулярного полиметилена при взаимодействии эквимолекулярных количеств диазометана и BF_3 в эфире. С другой стороны, количественное определение концевых групп в сополимерах диазометана с высшими диазоалканами, полученных на три-α-нафтилборе, и установление факта перегруппировки активного центра карбониевого типа показало, что, по-видимому, реализуются оба направления реакции, но первое имеет подчиненное значение и представляет собой скорее кинетический обрыв. Эти и нек-рые другие новые данные служат аргументами в пользу направления II, но недостаточны для окончательного решения о механизме процесса, т. к. они никак не объясняют различия между Д. п. и типичной катионной полимеризацией.

О механизме Д. п. на металлах или их солях имеются лишь очень ограниченные данные. Так, установлено, что соединения золота первоначально восстанавливаются до тонкодисперсного металла, к-рый и служит катализатором реакции. Подобрав растворитель, можно провести полимеризацию высших диазосоединений (до C_8). Другая особенность Д. п. на золоте — образование при низкотемпературной полимеризации диазоэтана в эфире наряду с аморфным (35%) кристаллич. (5%) полиэтилидена. Установлены также нек-рые кинетич. зависимости этого процесса и измерены энергии активации, составившие 50 *Мдж/кмоль* (12 *ккал/моль*) для аморфного и 33,5 *Мдж/ккмоль* (8 *ккал/моль*) для кристаллич. полиэтилидена. Для гетерогенной полимеризации диазометана в эфирном растворе на стеарате меди установлено ур-ние скорости $v=k[\text{стеарат Cu}][CH_2N_2]$. Полученные для золота и меди данные позволили предложить лишь умозрительную схему полимеризации, но не конкретный механизм.

Продукты Д. п. отвечают по строению полимерам симметрично дизамещенных олефинов. Вызвать гомополимеризацию линейных мономеров такого типа, имеющих внутреннюю двойную связь, не удается. Таким образом, Д. п.— пока единственный метод получения поли-1,2-диалкил(арил)замещенных олефинов.

Лит.: Дьяконов И. А., Алифатические диазосоединения, Л., 1958; Zolinger A., Azo- and diazo-chemistry — aliphatic and aromatic compounds, N. Y., 1961, Боун, Ледвис, Виттлестон, Хим и технол. полимеров, 1960, № 1, 69, Bawn C. E. H., Ledwith A., Polyalkylidenes, в кн.: Encyclopedia of polymer science and technology, v. 10, N. Y.— [a. o.], 1969, p. 337; Соренсон У., Кемпбелл Т., Препаративные методы химии полимеров, пер. с англ., М., 1963, с. 329—332. *С.С Скороходов.*

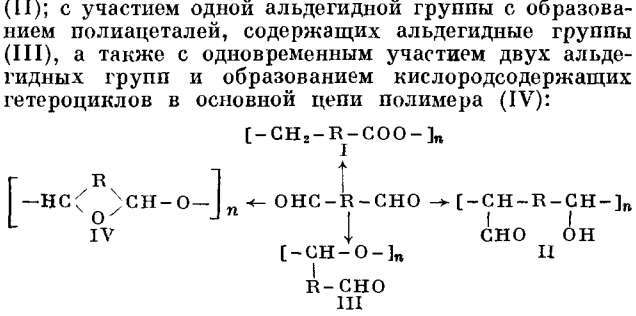
ДИАЛЛИЛФТАЛАТОВ ПОЛИМЕРЫ — см. *Аллиловых соединений полимеры.*

ДИАЛЬДЕГИДОВ ПОЛИМЕРЫ (polymers of dialdehydes, Polymere von Dialdehyden, polymères des dialdéhydes).

Мономеры. Диальдегиды (Д.) — соединения общей ф-лы OHC—R—CHO, где R — алкил, арил или отсутствует; бесцветные или слабоокрашенные жидкости либо кристаллы, растворимые в воде и обычных органич. растворителях. Д. получают всеми способами,

используемыми для синтеза моноальдегидов, в частности озонолизом диеновых углеводородов (см. *Альдегиды*). Д. обладают всеми свойствами, характерными для моноальдегидов; отличительные особенности их химич. поведения связаны с наличием в молекуле двух альдегидных групп, взаимно влияющих друг на друга. Эти особенности проявляются гл. обр. при полимеризации Д. Так, простейший Д.— глиоксаль ОНС—СНО— крайне неустойчив; в присутствии даже ничтожных следов влаги быстро превращается в твердый полимер. Самопроизвольно полимеризуются также высшие гомологи алифатич. Д.; поэтому они малодоступны в мономолекулярном состоянии. Алифатич. и ароматич. Д. легко полимеризуются в присутствии различных ионных катализаторов с образованием растворимых или нерастворимых полимеров.

Полимеры. В зависимости от строения Д. и условий полимеризации реакция может протекать по нескольким механизмам — по реакции Тищенко с образованием сложных гетероцепных полиэфиров (I); путем альдольной конденсации с образованием карбоцепных полимеров, содержащих альдегидные и гидроксильные группы (II); с участием одной альдегидной группы с образованием полиацеталей, содержащих альдегидные группы (III), а также с одновременным участием двух альдегидных групп и образованием кислородсодержащих гетероциклов в основной цепи полимера (IV):



Полимеризацией безводного чистого глиоксаля под влиянием γ-лучей при —196, —78 и 0° С в течение 65 *ч* получен неплавкий и нерастворимый полимер, а при полимеризации глиоксаля в р-ре тетрагидрофурана при —78° С в присутствии Na-нафталина — незначительно растворимый в воде и метаноле полимер строения III, к-рый разлагается лишь при 150° С. При полимеризации глутарового альдегида [R=—$(CH_2)_3$—] в массе без катализатора или в р-ре толуола при 30° С под действием $Al(C_2H_5)_3$—H_2O; $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ или др. катализаторов образуются растворимые в обычных органич. растворителях полимеры, содержащие незначительное число альдегидных групп; такие полимеры легко деполимеризуются. В этих условиях полимеризация глутарового, β-метил- и β-фенилглутаровых альдегидов протекает по циклич. механизму с образованием структуры IV. Полимеризация пробкового альдегида [R=—$(CH_2)_6$—] в р-ре CCl_4 при 0° С в присутствии (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ приводит к образованию сложного полиэфира структуры I ($\overline{M}_n$=2300), характеризующегося высокой степенью кристалличности; в присутствии водного основания, напр. KOH, NaOH, $(C_2H_5)_3N$, получен полимер строения II, в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при —20° С — полимер структуры III.

При полимеризации ароматических диальдегидов (терефталевого, изофталевого, 2,5-диметилтерефталевого и др.) в массе в присутствии $(C_2H_5)_3Al$ при темп-рах на 10—15° С выше темп-р плавления мономеров получены прозрачные, твердые, растворимые в хлороформе и диметилформамиде полимеры структуры I. Напр., из терефталевого альдегида получен полимер с выходом 99,7%, имеющий т. пл. 120° С и $\overline{M}_n$=(100—120)·10^3.

С. Г. Мацоян.

Лит.: Фурукава Дж., Саегуса Т., Полимеризация альдегидов и окисей, пер. с англ., М., 1965.

ДИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ ПОЛИМЕРЫ [poly(divinylacetals), Polydivinylazetale, polydivinylacétals].

Дивинилацетали $RCH(OCH{=}CH_2)_2$ (Д.) — простые эфиры метиленгликоля и его гомологов; бесцветные жидкости (табл. 1) с характерным эфирным запахом.

Таблица 1. Свойства нек-рых дивинилацеталей $RCH(OCH{=}CH_2)_2$

Ацеталь	R	Темп-ра кипения, °С	Плотность при 20 °С, *г/см³*	n_D^{20}
Дивинилформаль . .	H	89—90	0,9072	1,4160
Дивинилэтилаль .	CH_3	102—104	0,8900	1,4200
Дивинилпропиональ	C_2H_5	123—124	0,8796	1,4245
Дивинилбутираль . .	C_3H_7	141—142	0,8742	1,4260
Дивинилбензаль . .	C_6H_5	96—97 *	1,0180	1,5138

* При 1333 *н/м²* (10 *мм рт. ст.*).

Д. нерастворимы в воде, смешиваются с обычными органич. растворителями.

Химич. свойства Д. определяются наличием ацетальной и винильной групп. Д. устойчивы к действию щелочей и легко гидролизуются водой в присутствии минеральных к-т:

$$RCH(OCH{=}CH_2)_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O} 2CH_3CHO + RCHO$$

Д. по двойной связи присоединяют бром и водород с образованием соответственно тетрабромидов и диэтилацеталей. При нагревании или длительном хранении на воздухе Д. полимеризуются, поэтому их следует хранить при темп-ре не выше 4° С в отсутствие кислорода. Д. сополимеризуются с винилацетатом, стиролом, метилвинилпиридином и др.

Д. получают дегидрохлорированием *бис*-2-галогенэтилацеталей:

$$RCH(OCH_2CH_2Cl)_2 \xrightarrow{2KOH} RCH(OCH{=}CH_2)_2 + 2KCl + 2H_2O$$

Сырой продукт очищают перегонкой.

Полидивинилацетали [—CH_2—CH(R)—O—CH(R)—O—CH_2—CH—]$_n$ (П.) — твердые или каучукоподобные продукты. Свойства ряда П. приведены в табл. 2.

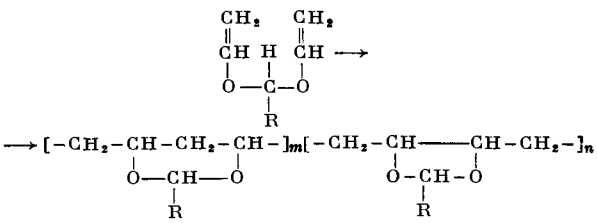
П. растворяются в бензоле, хлорсодержащих углеводородах, диоксане, ацетоне, пиридине, диметилформамиде; не растворяются в воде, спиртах, петролейном эфире. Полидивинилформаль растворим также в уксус-

Таблица 2. Свойства полидивинилацеталей

Полимер	d_4^{20}	n_D^{20}	Темп-ра стеклования, °С	Характеристич. вязкость при 20 °С, *дл/г*	Диэлектрич. проницаемость (20 °С, 2500 *гц*)	Тангенс угла диэлектрич. потерь (20 °С, 2500 *гц*)
Полидивинилформаль . . .	1,26	1,508	39	0,30 (муравьиная кислота)	3,7	7,5 10^{-3}
Полидивинилэтилаль . . .	1,20	1,501	53	0,53 (диоксан)	3,3	7,5 10^{-3}
Полидивинилбутираль . .	1,08	1,493	44	0,42 (диоксан)	2,8	5,8 10^{-3}

ной и муравьиной к-тах. При гидролизе П. образуется *поливиниловый спирт*, строение к-рого в основном отвечает 1,3-гликолю; установлено также наличие звеньев 1,2-гликоля.

П. получают полимеризацией соответствующих дивинилацеталей в присутствии радикальных инициаторов или катионных катализаторов. Как соединения с двумя изолированными двойными связями, Д. полимеризуются по циклич. механизму

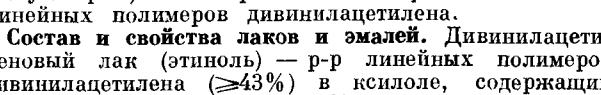


Энергии активации полимеризации для дивинилформаля, дивинилэтилаля и дивинилбутираля составляют соответственно 27,8; 28,7 и 37,2 *ккал/моль*.

Лит.: Арбузова И. А. [и др.], Высокомолекулярные соединения, 8, 926 (1966), Мацоян С. Г., Успехи химии, 35, 71 (1966). *И.А.Арбузова.*

ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ (divinylacethylene varnishes and enamels, Divinylazetylenlacke und Emaillen, vernis et émaux divinylacétyléniques) — лакокрасочные материалы на основе линейных полимеров дивинилацетилена.

Состав и свойства лаков и эмалей. Дивинилацетиленовый лак (этиноль) — р-р линейных полимеров дивинилацетилена (≥43%) в ксилоле, содержащий также антиоксидант (1,5—2,5%). Полимеры дивинил-



ацетилена являются побочными продуктами производства *хлоропренового каучука*. Они представляют собой сравнительно низкомолекулярные термореактивные продукты, растворимые в ароматич. и галогенсодержащих растворителях, кетонах, сложных эфирах, скипидаре, тетралине и др. органич. растворителях; нерастворимы в алифатич. углеводородах и низших алифатич. спиртах. На воздухе в тонких пленках полидивинилацетилен быстро окисляется (даже при нормальной темп-ре) с образованием структур =C—O—C= и превращается в твердое нерастворимое и неплавкое вещество трехмерного строения. Сшивание ускоряется под воздействием тепла (в этом случае оно идет также за счет образования структур =C—C=), света и *сиккативов*.

Лак этиноль — прозрачная легко воспламеняющаяся жидкость коричневого цвета с неприятным запахом.

Ниже приведены основные свойства лака:

Плотность (при 20 °С), *г/см*³ . . .	0,95—0,98
Условная вязкость (для 40%-ного р-ра смолы в ксилоле) по ВЗ-4, *сек*	13,5—16,5
Продолжительность высыхания на воздухе (при 20 °С), *мин*	
«от пыли»	10—20
полное	480—720

При длительном хранении лака (особенно при темп-рах выше 30° С или при недостатке антиоксиданта) в нем могут образовываться гелеобразные сшитые полимеры, делающие его непригодным к употреблению. При нормальных условиях хранения (темп-ра 20° С, отсутствие солнечного света, надежная герметизация тары) лак не изменяет своих основных свойств в течение 2 лет.

Дивинилацетиленовые эмали содержат лак этиноль и пигменты, напр. сажу, алюминиевую пудру, железный сурик. Вязкость эмалей (по ВЗ-4 при 20° С) — не менее 10 *сек*; продолжительность высыхания (при 20° С) «от пыли» — не более 50 *мин*, полного — не более 10 *ч*. Вследствие невысокой вязкости лака дивинилацетиленовые эмали быстро расслаиваются. Поэтому их готовят непосредственно перед использованием путем диспергирования пигмента в лаке на шаровых мельницах или краскотерках (см. *Краски*); алюминиевую пудру вводят в лак без перетирания для сохранения ее чешуйчатой структуры. Готовую эмаль фильтруют через сетку с 900—1600 отверстиями на 1 *см*².

Нанесение лаков и эмалей. Д. л. и э. наносят на окрашиваемые поверхности обычными способами, применяемыми для лакокрасочных материалов (наиболее часто распылением или кистью). Удовлетворительная адгезия лака позволяет применять его без предварительной грунтовки поверхности. Формирование пленки протекает в 2 стадии. Вначале улетучивается растворитель и на окрашенном изделии остается твердая, но химически непревращенная пленка («физическое высыхание»). Эта пленка энергично взаимодействует с кислородом воздуха и через 7—10 *сут* становится неплавкой и нерастворимой («химическое высыхание»). При этом химическая устойчивость пленки возрастает, а физико-механические свойства существенно не изменяются.

На основе Д. л. и э. получают покрытия методами горячей (100° С) или холодной сушки. Горячая сушка повышает химич. стойкость покрытия и значительно сокращает время высыхания.

Высохшая «от пыли» пленка может полностью высыхать под водой. Этиноль может применяться при пониженных темп-рах (до —10° С).

Свойства покрытий. Защитные пленки на основе Д. л. и э. обладают высокой водо-, бензо- и маслостойкостью; стойки к воздействию кислых и щелочных р-ров. Антикоррозионные свойства пленок на основе эмалей выше, чем у пленок на основе лаков. Механич. свойства пленок Д. л. и э., по сравнению с пленками на основе других лаков и эмалей, невысоки (гибкость по ШГ-1 — от 15 до 20, сопротивление удару по У-IА — от 30 до 50; твердость по маятниковому прибору — от 0,5 до 0,6). Атмосферостойкость покрытий на основе Д. л. и э. невысока. При совмещении дивинилацетиленовых лаков с различными добавками (битумными и поливинилхлоридными лаками, пластификаторами, каучуками и др.) гибкость покрытия увеличивается. К основным недостаткам Д. л. и э. и покрытий на их основе относятся: токсичность растворителя и неприятный запах, сохраняющийся нек-рое время в пленках холодной сушки; быстрое старение пленок (особенно при воздействии солнечного света); темный (в большинстве случаев) цвет покрытия. Кроме того, при низком содержании стабилизатора в Д. л. и э. готовые пленки могут воспламеняться от удара и трения. Поэтому в процессе длительного хранения лака необходимо строго контролировать содержание в нем стабилизатора (если его количество станет меньше 1,5%, необходимо довести содержание до нормы).

Применение. Д. л. и э. широко применяют в судостроении для окраски подводной части судов, а также для окраски изделий и конструкций из металла, дерева, бетона и др. материалов с целью защиты их от коррозионноагрессивных сред. Лак используют для пропитки асбестового картона, древесного шпона, графита и др. пористых материалов, а также в качестве связующего при изготовлении химически стойкой термореактивной пластмассы — асбовинила (см. *Асбопластики*). Нек-рое количество лака расходуется в качестве связующего для получения формовочной массы в литейном производстве.

Д. л. и э. производят только в СССР.

Лит.: Лак этиноль, М., 1963; Искра Е. В., Этиноле-вые краски, Л., 1960. *А.Л.Лабутин.*

ДИВИНИЛБЕНЗОЛА СОПОЛИМЕРЫ (divinylbenzene copolymers, Divinylbenzolkopolymere, copolymères de divinylbenzène).

Дивинилбензол $CH_2{=}CH{-}C_6H_4{-}CH{=}CH_2$ (Д.) *орто*- и *мета*-Изомеры Д. — бесцветные жидкости с приятным запахом; *пара*-изомер — бесцветное кристаллич. вещество (табл. 1). Теплота образования Д. 187 *кдж/моль* (44,6 *ккал/моль*).

Таблица 1. Свойства изомеров дивинилбензола (1 *мм рт. ст.* ≃ 133,3 *н/м²*)

Изомеры	Темп-ра кипения, °С/*мм рт. ст*	Темп-ра плавления, °С	d_4^t	n_D^t
о-Д.	73—74/12	—50,3	0,9340 (20 °С)	1,5759 (20 °С)
м-Д.	210,55/760; 52—54/2	—52,25	0,92939 (20 °С) 0,92535 (25 °С)	1,57610 (20 °С) 1,57355 (25 °С)
п-Д.	81—85/11, 46/1	30—31	0,9130 (40 °С)	1,5830 (40 °С)

Д. растворим в большинстве органич. растворителей, в воде нерастворим. Он обладает всеми свойствами, характерными для винильных соединений: присоединяет галогены, галогеноводороды, вторичные амины, эпоксидируется и т. п. Д. легко полимеризуется под действием света и кислорода воздуха, поэтому его хранят в присутствии ингибиторов, чаще всего дифениламина и гидрохинона, к-рые перед сополимеризацией удаляют из Д. промывкой к-тами или щелочами и хроматографией на колонке с Al_2O_3. Д. легко сополимеризуется со стиролами, акрилатами и метакрилатами, винилпиридинами, аценафтиленом и др. Благодаря устойчивости углеводородного скелета к действию к-т, щелочей, радиации и нагреванию, а также высокой реакционной способности при сополимеризации Д. широко применяют в качестве сшивающего агента.

В лаборатории *п*-Д. и *м*-Д. чаще всего синтезируют окислением соответственно *п*- и *м*-диэтилбензола в диацетилбензол с последующим восстановлением до *бис*-(α-оксиэтил)бензола и дегидратацией последнего в Д. Этот способ освоен также в полупромышленном масштабе. *орто*-Изомер Д. не нашел применения, т. к. при его синтезе не может быть использован обычный способ дегидрирования (вместо *о*-Д. образуется нафталин).

В пром-сти смесь *пара*- и *мета*-изомеров Д. получают дегидрированием смеси *п*- и *м*-диэтилбензола на различных окисных катализаторах в адиабатич. или изотермич. режиме на неподвижном или псевдоожиженном слое катализатора. Продукт дегидрирования («печное масло») содержит *п*- и *м*-Д. (суммарно 16—25%), изомеры диэтилбензола и этилвинилбензола, а также продукты пиролиза. Технич. товарный Д. содержит 45—55% смеси изомеров Д. Последние концентрируют и выделяют ректификацией, экстрактивной дистилляцией, кристаллизацией или хемосорбцией на солях одновалентной меди.

Д. анализируют газожидкостной хроматографией, УФ-спектроскопией, химич. методами и методом ЯМР.

Сополимеры. Гомополимер Д. не нашел применения из-за повышенной хрупкости, склонности к быстрому старению и растрескиванию. При полимеризации и сополимеризации изомеров Д. уже при малых степенях превращения (~0,5—1%) реакция протекает в геле, в результате чего физико-химич. свойства полимерных продуктов, полученных на начальной и конечной стадиях процесса, различны. Изменяя содержание Д., можно легко регулировать физико-химические свойства сополимеров: степень набухания, термостабильность, сорбционную активность, электрическую проводимость и др.

Активность винильных групп при сополимеризации изомеров Д. различна. Так, энергии активации до и после гелеобразования составляют соответственно для *м*-Д. 97,6 и 74,5 *кдж/моль* (23,3 и 17,8 *ккал/моль*), для *п*-Д. 113 и 87,1 *кдж/моль* (27,1 и 20,8 *ккал/моль*). Изомеры Д. характеризуются также различным автокаталитич. эффектом, причем *м*-Д. при сополимеризации со стиролом более активен до гелеобразования, чем *п*-Д. [до гелеобразования энергия активации *м*-Д. 63,2 *кдж/моль* (15,1 *ккал/моль*), *п*-Д. 74,1 *кдж/моль* (17,7 *ккал/моль*), после гелеобразования — соответственно 62,4 *кдж/моль* (14,9 *ккал/моль*) и 50,7 *кдж/моль* (12,1 *ккал/моль*)].

Наиболее широкое распространение получили сополимеры Д. со стиролом. Сополимеры стирола с *м*- и *п*-Д. значительно различаются по степени сшивания. Склонность к внутримолекулярной циклизации, т. е. к вхождению обеих винильных групп Д. в одну линейную цепь, возрастает в ряду *п*-Д. < *м*-Д. < *о*-Д., в этом же ряду возрастает степень набухания сополимеров и уменьшается эффективность Д. как сшивающего агента. Степень сшивания сополимеров с одинаковым содержанием Д. при использовании *м*-Д. ниже, чем при применении *п*-Д., а сополимер стирола с *о*-Д., даже при значительном содержании *о*-Д., сохраняет растворимость. Зависимость степени сшивания от концентрации Д. нелинейна. Сополимер стирола с 0,2% Д. содержит лишь 5% растворимой в толуоле фракции; сополимер с 1% Д. полностью нерастворим в толуоле. Сополимеры обладают лучшими механическими свойствами, чем полистирол (табл. 2).

Таблица 2. Свойства сополимеров стирола с различными количествами дивинилбензола

Показатели	3% Д.	5% Д
Темп-ра размягчения, °С	95—99	103—105
Темп-рный коэфф. линейного расширения, $°C^{-1}$	$83\ 10^{-6}$	$90\ 10^{-6}$
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	55,1 (562)	62,0 (632)
Модуль эластичности, *н/м²* (*кгс/см²*)	0,17 ($1{,}7\ 10^{-6}$)	0,165 ($1{,}68\ 10^{-6}$)
Твердость по Роквеллу	93	95
Относительное удлинение, %	2,7—3,0	2,9—3,3

Сополимеры Д. со стиролом применяют гл. обр. в качестве матриц ионообменных материалов (см. *Катионообменные смолы*, *Анионообменные смолы*). Сополимеры Д. со стиролом — хорошие диэлектрики; их используют в радиотехнич. пром-сти благодаря незначительному изменению характеристик с частотой. Так, при изменении частоты от 100 *гц* до 1 *Мгц* их диэлектрич. проницаемость остается постоянной (2,55), а тангенс угла диэлектрич. потерь изменяется незначительно (от 0,0002 до 0,0004). В последнее время широкое распространение получили макропористые сополимеры стирола с технич. Д. (Содержащиеся в технич. Д. примеси насыщенных соединений обладают сильно выраженным телогенирующим действием и значительно разрыхляют структуру сополимеров.) Такие сополимеры получают сополимеризацией стирола с большим количеством Д. в присутствии инертного растворителя, в к-ром мономер растворяется, а полимер не набухает (углеводороды C_7—C_{10}). Инертный растворитель после сополимеризации удаляют, получая продукты с большими порами. Уд. поверхность таких сополимеров достигает 200—500 *м²/г*. В качестве инертного компонента используют также линейные растворимые полимеры, напр. поли-

стирол. После экстракции растворимого полимера в гранулах остаются значительные пустоты, обеспечивающие развитую поверхность трехмерной структуры.

Макропористые сополимеры обладают большой активностью в *полимераналогичных превращениях*, их с успехом используют в качестве эффективного сорбента для разделения полярных веществ методом газожидкостной хроматографии.

Лит. Lešek K., Chem. Prumysl., 16, 591 (1966); Madorsky S. L., J. Polymer Sci., 89, 18, 440 (1955); Wiley R. U., Devenuto G., J. Polymer Sci., A3, № 5, 1959 (1965), Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. Э., Ионный обмен, Л., 1969. *Ю.А.Лейкин.*

ДИВИНИЛ-НИТРИЛЬНЫЕ КАУЧУКИ — см. *Бутадиен-нитрильные каучуки.*

ДИВИНИЛОВЫЕ КАУЧУКИ — см. *Бутадиеновые каучуки.*

ДИВИНИЛ-СТИРОЛЬНЫЕ КАУЧУКИ — см. *Бутадиен-стирольные каучуки.*

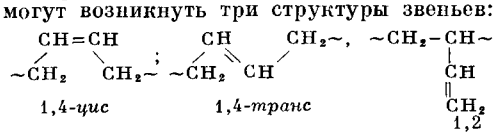
ДИВИНИЛ-СТИРОЛЬНЫЕ КРАСКИ — см. *Эмульсионные краски.*

ДИЕНОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (polymerization of dienes, Polymerisation von Dienen, polymérisation des diènes).

Особенности процессов полимеризации диенов

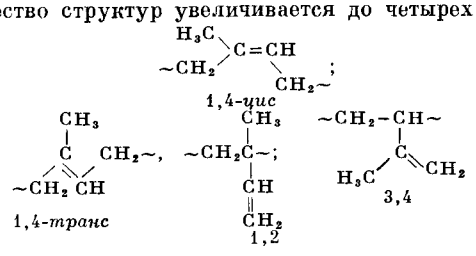
Процессы полимеризации сопряженных диенов характеризуются нек-рыми специфич. особенностями, отличающими их от полимеризации обычных олефинов. Ниже описываются важнейшие из этих особенностей.

Разнообразие микроструктур, возникающих при вхождении мономера в цепь. При полимеризации простейшего представителя сопряженных диенов — бутадиена в полимерной цепи могут возникнуть три структуры звеньев:



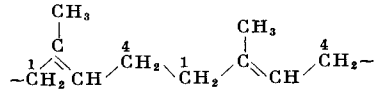
1,4-*цис* 1,4-*транс* 1,2

В случае монозамещенного бутадиена, напр. изопрена, количество структур увеличивается до четырех:



1,4-*цис* 1,4-*транс* 1,2 3,4

Структура макромолекулы характеризуется не только количественным соотношением указанных типов звеньев, но и их относительным расположением друг относительно друга. Напр., в молекуле натуральной *гуттаперчи* изопреновые звенья расположены друг относительно друга строго определенным образом, а именно:



В связи с несимметричным строением изопренового звена углеродный атом 1 можно условно считать «головой» звена, а углеродный атом 4 — «хвостом». В данном случае все звенья имеют *транс*-структуру и расположены в цепи строго по правилу «голова — хвост». Аналогичным образом расположены изопреновые звенья в натуральном каучуке, но все они имеют *цис*-структуру.

При радикальной полимеризации изопрена все 1,4-звенья, имеющие преимущественно транс-конфигурацию, хаотически располагаются друг относительно друга, т. е. звенья в полимерной цепи «стыкуются» не только атомами углерода 1—4, но и атомами 1—1 и 4—4. Подобные нарушении в регулярности построения полимерной цепи изменяют свойства полимера в том же направлении, как и изменения микроструктуры звеньев. При исследовании Д. п. центральный вопрос — формирование микроструктур в ходе синтеза (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость физического состояния полимера от структуры звеньев

Структура звена	Физич состояние полимера	Т. стекл., °С
	Полибутадиен	
1,4-*цис*	Аморфный высокоэластич	—115
1,4-*транс*	Кристаллич.	—115
1,2 (смесь *изо*- и *синдио*-структур)	Аморфный высокоэластич.	ок. —10
	Полиизопрен	
1,4-*цис*	Аморфный высокоэластич.	—71
1,4-*транс*	Кристаллич	—71
3,4	Аморфный или кристаллич	>30

Возможность развития вторичных реакций в цепи полимера связана с повышенной реакционной способностью ненасыщенной макромолекулы. К вторичным реакциям относятся циклизация, протекающая с участием двойных связей полимерной цепи; перенос цепи, приводящий к образованию разветвленных молекул; миграция водорода; *цис-транс*-изомеризация и др. Эти реакции, протекающие в готовой полимерной цепи, как и формирование микроструктур в стадии роста макромолекулы, зависят, в первую очередь, от природы активных центров, участвующих в полимеризации, и будут рассмотрены ниже в соответствующих разделах.

Радикальная полимеризация диенов

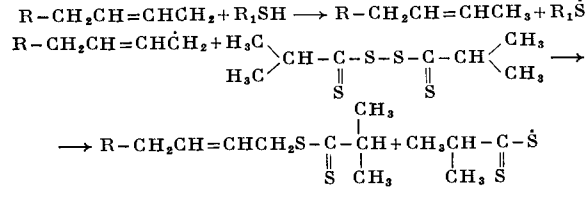
Ниже представлена схема радикальной Д. п.:

$$R_0^{\cdot} + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R_0CH_2{-}CH{=}CH\dot{C}H_2 \leftrightarrow R_0CH_2\dot{C}H{-}CH{=}CH_2$$

Наиболее распространенный источник R_0 — соединения, к-рые способны при нагревании распадаться с образованием свободных радикалов (перекиси, азосоединения, диазоаминосоединения и др.) и окислительно-восстановительные системы, в к-рых радикалы являются промежуточными продуктами экзотермич. реакций между двумя валентнонасыщенными молекулами — окислителем и восстановителем (см. *Инициирование полимеризации*). Цепь растет последовательным присоединением молекул мономера к свободному радикалу растущей цепи, т. е. так же, как и при полимеризации олефинов.

При радикальной Д. п. в р-ре или в массе образуются сравнительно низкомолекулярные полимеры, так как в этих условиях очень велика вероятность обрыва цепи вследствие рекомбинации или диспропорционирования радикалов. При полимеризации в водных эмульсиях, когда из-за топографич. особенностей процесса резко уменьшается вероятность обрыва цепи вследствие рекомбинационных актов, образуются очень высокомолекулярные полимеры и возникает необходимость в регулировании мол. массы и молекулярно-массового распределения полимеров. В качестве регуляторов обычно применяют меркаптаны и нек-рые дитиосоединения, участвующие в актах передачи цепи, напр.:

$$R{-}CH_2CH{=}CHCH_2 + R_1SH \longrightarrow R{-}CH_2CH{=}CHCH_3 + R_1\dot{S}$$



Поддерживая определенную концентрацию регулятора в ходе полимеризации, удается достигнуть определенного, оптимального для свойств полимера, молекулярно-массового распределения.

Микроструктура полимеров. Строение звеньев цепи при радикальной Д. п. не зависит от природы начальных активных центров, т. к. в актах роста цепи участвуют только конечные звенья растущей цепи — радикалы аллильного типа, структура к-рых определяется только природой диена. Вследствие симметричности молекулы бутадиена ($\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H_2$) атака растущего радикала на 1-й и 4-й атомы углерода приводит к одинаковому эффекту:

$$\dot{R}+CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \longrightarrow RCH_2CH{=}CH\dot{C}H_2 \leftrightarrow RCH_2\dot{C}H{-}CH{=}CH_2$$

1,4-*цис* и 1,4-*транс* 1,2

Иная картина получается при полимеризации производных бутадиена, в частности изопрена. При атаке на углеродный атом 1 в цепи, наряду с 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-звеньями, возникают 1,2-звенья:

$$\dot{R}+\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}(CH_3){-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}\dot{C}H_2 \leftrightarrow RCH_2{-}\dot{C}(CH_3){-}CH{=}CH_2$$

1,4-*цис* и 1,4-*транс* 1,2

При атаке на углеродный атом 2 вместо 1,2-звеньев в цепи образуются 3,4-звенья.

$$\dot{R}+\overset{4}{C}H_2{=}\overset{3}{C}H{-}\overset{2}{C}(CH_3){-}\overset{1}{C}H_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RCH_2CH{=}C(CH_3){-}\dot{C}H_2 \leftrightarrow RCH_2\dot{C}H{-}C(CH_3){=}CH_2$$

1,4-*цис* и 1,4-*транс* 3,4

Как видно из данных табл. 2, при радикальной полимеризации изопрена в цепи образуются небольшие, но примерно равные количества 1,2- и 3,4-звеньев. Отсюда следует примерно равная вероятность вхождения мономера в цепь первым и четвертым атомами углерода, что, как выше отмечалось, приводит к тому, что 1,4-звенья расположены в цепи хаотически по типу «голова — хвост». Поэтому при радикальной полимеризации изопрена, даже когда все 1,4-звенья имеют *транс*-структуру, полимерная цепь не является стереорегулярной.

Таблица 2. Микроструктура полимеров диенов, полученных при радикальной полимеризации

Темп-ра полимеризации, °С	Содержание звеньев в цепи, %			
	1,4-*цис*	1,4-*транс*	1,2	3,4
	Бутадиен			
−35	0	83	17	—
+5	0	72	18	—
+50	18	61	21	—
+100	27	51	22	—
	Изопрен			
−47	9	86	8	6
−20	0—10	79—90	6	5
+50	6—19	71—84	5	5
+70	22—25	64—67	5	6

Соотношение между *цис*- и *транс*-звеньями в полимерах диенов определяется природой диена и темп-рой полимеризации. Чем ниже темп-ра, тем больше в цепи *транс*-звеньев. При −35° С практически все 1,4-бутадиеновые звенья находятся в *транс*-форме. В случае изопрена те же эффекты достигаются при несколько более высокой темп-ре, а в случае хлоропрена при 30—50° С. Содержание 1,2- и 3,4-звеньев мало меняется в исследованной области темп-р.

Соотношение звеньев различных структур в полимерных цепях близко к равновесному состоянию для соответствующих олефинов, моделирующих структуру звена в цепи. Под влиянием радикалов RS происходит *цис-транс*-изомеризация звеньев полимерной цепи. В случае сравнительно стабильных радикалов $C_6H_5\dot{S}$ этот процесс протекает с большой длиной кинетич. цепи (1 радикал изомеризует до 10^3 *цис*-звеньев в *транс*-звенья). При изомеризации *цис*-полибутадиена в состоянии равновесия в полимерной цепи отмечается такое же соотношение *цис*- и *транс*-звеньев, как при изомеризации *цис*-β-бутена.

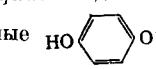
Не вполне ясна пока перспектива стереорегулирования при радикальном механизме роста цепи. Особый случай представляет собой полимеризация под влиянием γ-радиации в канальных комплексах мочевины и тиомочевины, к-рая приводит к кристаллич. *транс*-полибутадиену (см. *Клатратных соединений полимеризация*). Как полагают, пространственно упорядоченная полимеризация в данном случае связана с образованием комплекса бутадиена с мочевиной. Появляющиеся в последние годы сообщения о зависимости микроструктуры полимеров при радикальном механизме роста цепи от природы эмульгаторов и инициаторов пока нельзя считать достаточно достоверными; они нуждаются в дополнительном подтверждении.

Вторичные реакции. В связи с пониженной энергией связи С—Н, сопряженной с двойной связью полимерной цепи, увеличивается вероятность отрыва водородного атома при полимеризации:

$$\sim CH_2CX{=}CH{-}CH_2{\sim} + R \rightarrow {\sim}CH_2CX{=}CH\dot{C}H + RH$$

В присутствии мономера подобные реакции передачи цепи обусловливают образование разветвленных молекул. К таким же эффектам приводит присоединение свободных радикалов к двойным связям макромолекулы. Доля рассмотренных реакций возрастает с увеличением концентрации полимера и с уменьшением концентрации мономера, т. е. с повышением глубины полимеризации. Поскольку энергия активации роста цепи существенно ниже энергии активации отрыва Н-атома и присоединения радикалов к несопряженным двойным связям, доля последних реакций сильно увеличивается с повышением темп-ры процесса. Поэтому диены полимеризуют обычно при возможно более низких темп-рах, что достигается путем использования окислительно-восстановительных инициаторов.

Радикальная сополимеризация диенов с виниловыми мономерами. Все сопряженные диены весьма активные мономеры в радикальной полимеризации. Бутадиен и изопрен близки по реакционной способности к стиролу, хлоропрен и нек-рые др. производные бутадиена значительно превосходят его. Поэтому при сополимеризации бутадиена и хлоропрена образующийся сополимер сильно обогащен хлоропреном по сравнению с его содержанием в исходной смеси мономеров. Возникающие при росте цепи радикалы аллильного типа стабилизируются за счет эффекта сопряжения, к-рый для аллильного радикала равен около 96 *кдж/моль* (23 *ккал/моль*).

Если в системе по тем или иным причинам возникают радикалы значительно более стабильные, чем аллильные, наблюдается *ингибирование полимеризации*. Подобное действие оказывают, напр., семихиноидные  и циклопентадиенильный радикалы, возникаю-

щие при отрыве Н-атома соответственно от фенолов и циклопентадиена. С другой стороны, в связи с пониженной активностью аллильных радикалов сами диены в малых количествах являются ингибиторами полимеризации менее активных виниловых мономеров. Напр., при сополимеризации диенов с винилацетатом наблюдается своеобразная зависимость кинетики полимеризации от состава исходной смеси мономеров. Т. к. диены значительно более активные мономеры, чем винилацетат, то даже при малом их содержании растущий конец цепи заканчивается аллильным радикалом. Последний недостаточно активен для реакции с основным мономером, и рост цепи может осуществляться только с диеном. В связи с этим скорость полимеризации снижается соответственно содержанию диена в смеси мономеров. Очень большое значение в технике приобрели процессы сополимеризации бутадиена со стиролом, α-метилстиролом, акрилонитрилом, акриловыми к-тами и их эфирами, винилиденхлоридом и др. Из указанных мономеров α-метилстирол не способен к гомополимеризации по радикальному механизму, т. к. образующийся из него радикал из-за пространственных затруднений не способен реагировать со следующей молекулой α-метилстирола, и радикалы гибнут вследствие диспропорционирования.

Радикалы α-метилстирола, однако, легко реагируют с бутадиеном с образованием сополимеров. Максимально возможное молярное содержание этого мономера в сополимере 50%, что соответствует полному чередованию обоих типов звеньев в полимерной цепи. Во всех остальных указанных случаях возможно получение сополимеров любого заданного состава. Реакционная способность мономеров обычно оценивается значениями r_1 и r_2 (табл. 3), характеризующими относительную активность мономеров M_1 и M_2 в реакции со свободными радикалами растущей цепи (см. *Сополимеризация*).

Таблица 3. Относительная реакционная способность мономеров при сополимеризации

Мономеры		r_1	r_2
1	2		
Бутадиен	Изопрен	0,94	1,06
То же	Хлоропрен	0,06	3,41
»	Стирол	1,39	0,78
»	Винилхлорид	8,8	0,035
»	*n*-Хлорстирол	0,74	1,02
Изопрен	Хлоропрен	0,13	3,65
Бутадиен	2,3-Диметилбутадиен	0,85	0,63
То же	Акрилонитрил	0,35	0,05
»	Метакриловая к-та	0,20	0,53
»	Метилакрилат	0,76	0,05
»	Бутилакрилат	0,99	0,08
»	2-Метил-5-винилпиридин	1,32	0,72
»	Винилиденхлорид	1,9	0,05

Структура диеновых звеньев в сополимерах обычно сохраняется такой же, как в гомополимерах. Нек-рое изменение структуры диенового звена иногда наблюдается только в пограничных участках цепи, где M_1 и M_2 расположены рядом. Напр., в сополимерах, сильно обогащенных стиролом, наблюдается тенденция к увеличению количества 1,4-бутадиеновых звеньев.

Катионная полимеризация диенов

Мол. масса полимеров диенов, образующихся при катионной полимеризации, обычно весьма низка, что, как полагают, связано с легкостью протекания передачи цепи:

$$RCH_2CX{=}CH\overset{+}{C}H_2A^- \longrightarrow RCH{=}CX-CH{=}CH_2 + A^-H^+$$

$$RCH_2CX{=}CH\overset{+}{C}H_2 + CH_2{=}CX-CH{=}CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RCH{=}CX-CH{=}CH_2 + CH_3CX{=}CH\overset{+}{C}H_2$$

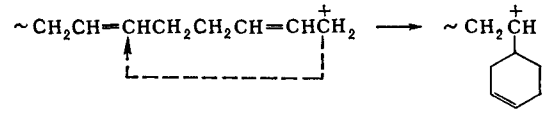
Соотношение скоростей роста и обрыва цепи сильно зависит от природы растворителей: в полярных растворителях заметно увеличивается мол. масса полимера и скорость полимеризации. Реакционная способность диенов в катионной полимеризации увеличивается в следующем ряду:

$$CH_2{=}CX-CH{=}CH_2;\quad CH_2{=}CH-CH{=}CH_2;$$

$$CH_2{=}C(CH_3)-CH{=}CH_2;\quad CH_2{=}C(CH_3)-C(CH_3){=}CH_2$$

Активность диена падает при введении в него электроотрицательного заместителя X и возрастает в случае заместителей с положительным индуктивным эффектом. В этой же последовательности возрастает стабильность катионов и мол. масса образующегося полимера. Чем активнее мономер в полимеризации, тем стабильней образующийся из него катион, в связи с чем становится менее вероятной передача цепи. Хотя первичная структура звеньев, возникающая при полимеризации, не может быть достаточно точно охарактеризована в связи с развитием вторичных реакций в цепи полимера, следует отметить, что полибутадиен и полиизопрен не содержат *цис*-звеньев, а по соотношению 1,4- и 1,2- или 3,4-звеньев приближаются к структуре, реализуемой при радикальной полимеризации. Полное отсутствие *цис*-звеньев может находиться в связи не только с катионной природой активных центров, но и с низкой темп-рой полимеризации. При катионной полимеризации структура полимера определяется в основном вторичными реакциями, протекающими с участием двойных связей полимерной цепи. Это иллюстрируется низкой ненасыщенностью полимеров (25—50% от теоретич. значений).

При радикальной гомополимеризации диенов система состоит из двух мономеров, сильно различающихся по реакционной способности: из сопряженного диена (мономер 1) и двойной связи полимерной цепи (мономер 2). Участие мономера 2 в процессе весьма невелико, и оно начинает в какой-то мере проявляться только при очень большой глубине полимеризации, когда концентрация мономера 1 приближается к 0. Поэтому ненасыщенность полимеров при радикальной полимеризации всегда близка к 100% от теоретич. значения. При катионной полимеризации α- и особенно β-бутены близки по своей реакционной способности к бутадиену. В связи с этим в ходе полимеризации диенов протекает циклизация, сопровождающаяся падением ненасыщенности полимера:



Циклизация интенсивно протекает по внутримолекулярному механизму, что обусловлено большой стерич. вероятностью образования 6-членных циклов. В связи с этим при очень малой глубине полимеризации полимеры диенов характеризуются сильно пониженной ненасыщенностью. В отсутствие мономера реакция в цепи полимера сопровождается образованием конденсированных циклов. Под влиянием катионных возбудителей полибутадиен и полиизопрен превращаются в стеклообразные материалы с т. стекл. (и разложения) соответственно 420 и 370° С.

Под влиянием катионных инициаторов ($AlCl_3$, $TiCl_4$, $RAlCl_2$ и др.) также легко протекает *цис-транс*-изомеризация звеньев в готовой полимерной цепи. Под влиянием слабых катионных систем идет миграция водорода с образованием систем с сопряженными двойными связями:

$$\sim CH_2CH{=}CHCH_2CH_2CH{=}CHCH_2\sim \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sim CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH_2\sim \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sim CH_2CH{=}CH-CH{=}CHCH_2CH_2CH_2\sim$$

Промышленное значение приобрел процесс сополимеризации изобутилена с малым количеством изопрена (2—3%). В этой системе изобутилен значительно более активен, чем изопрен, и поэтому содержание последнего в сополимере значительно меньше, чем в исходной смеси (см. *Бутилкаучук*).

По причинам, указанным выше, уже небольшое количество диена существенно снижает мол. массу сополимера. Степень влияния диенов на мол. массу сополимера убывает в следующем ряду: бутадиен, изопрен, 2,3-диметилбутадиен.

Анионная полимеризация диенов

Наиболее распространенные возбудители анионной Д. п.— щелочные или щелочноземельные металлы и их металлоорганич. соединения.

Инициирование. Стадией инициирования является образование аллильного металлоорганич. соединения, структура к-рого возобновляется при последующих актах роста цепи:

$$Me + CH_2{=}CX{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \overset{+}{Me}CH_2CX{=}CH\overset{-}{C}H_2 \longrightarrow \overset{+}{Me}\overset{-}{C}H_2CX{=}CHCH_2 \quad (1)$$
$$\overset{+}{Me}CH_2CX{=}CHCH_2$$

$$RMe + CH_2{=}CX{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow RCH_2CX{=}CH\overset{-}{C}H_2\overset{+}{Me} \quad (2)$$

Присоединение металла к диену приводит к образованию ион-радикала. После рекомбинации радикалов образуется бифункциональное металлоорганич. соединение. Эта реакция инициирования имеет гомогенный характер в тех случаях, когда применяют растворимый комплекс металла (натрия, лития) с нафталином или другими ароматич. соединениями.

Второй, наиболее распространенный способ инициирования анионной Д. п.— присоединение металлоорганич. соединения к диену с образованием монофункционального активного центра. Чаще всего применяют хорошо растворимые в углеводородах литийорганич. соединения. Скорость инициирования существенно зависит от строения заместителя R. Для литийорганич. соединений она существенно возрастает при переходе от первичных соединений $\sim CH_2Li$ к вторичным $\sim CH(R)Li$ и также в сольватирующих средах, напр. в эфирах, тетрагидрофуране и т. д. При Д. п. в углеводородных растворителях под влиянием *н*-бутиллития даже при большой глубине полимеризации в системе сохраняется значительное количество неприсоединившегося RLi.

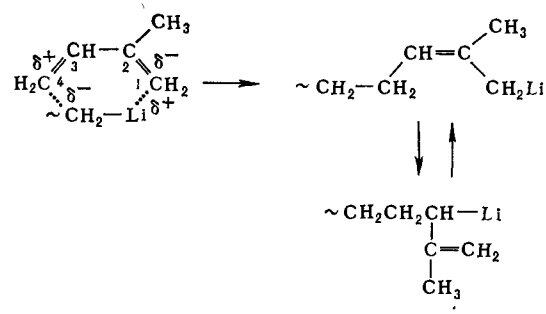
Рост цепи осуществляется в результате последовательных актов координации мономера с активным центром и вхождения его в цепь:

$$RLi + C_4H_6 \longrightarrow R(CH_2CH{=}CHCH)_n\,Li\;C_4H_6 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R(C_4H_6)_n{\cdot}CH_2CH{=}CHCH_2Li \text{ и т. д.}$$

В отсутствие веществ, разрушающих металлоорганич. соединения, «живая» полимерная цепь сохраняет способность к неограниченному росту и в ходе полимеризации наблюдается непрерывное увеличение мол. массы полимера. По завершении инициирования среднестатистич. степень полимеризации определяется простой зависимостью $n = [M]/RLi$, где [M] — количество прореагировавших мономерных молекул, RLi — количество исходного металлоорганич. соединения. Зависимость скорости полимеризации от начальной концентрации RLi весьма сложна. С увеличением концентрации RLi скорость вначале возрастает, затем, после достижения максимума, постепенно убывает. Указанная зависимость связана с тем, что RLi и активные центры растущей цепи находятся в ассоциированном состоянии, причем скорость роста цепи падает по мере увеличения степени ассоциации, зависящей от концентрации литийорганич. соединений. При большой концентрации RLi увеличивается вероятность образования комплекса растущей цепи с RLi, что приводит к замедлению роста цепи на данном активном центре:

$$\sim CH_2CH{=}CHCH_2Li + nRLi \rightleftarrows \sim CH_2CH{=}CHCH_2Li(RLi)_n$$

Микроструктура полимерной цепи. Литийорганич. соединения характеризуются высокой стереоспецифичностью действия при полимеризации изопрена; полимер содержит ~80% *цис*-, 15% *транс*- и ок. 5% 3,4-звеньев. Стереоспецифичность действия значительно менее выражена в случае бутадиена; полимер содержит примерно равное количество *цис*- и *транс*-звеньев и 7—10% 1,2-звеньев. Механизм стереорегулирования при анионной Д. п. еще недостаточно ясен, чтобы достоверно объяснить причины различий в микроструктуре для разных диенов. Высокая стереоспецифичность для изопрена, как полагают, связана с тем, что вхождению мономера в цепь предшествует стадия образования комплекса по связи CH_2—Me с участием первого и четвертого атомов углерода мономера:



Вхождение мономера в цепь приводит к 1,4-*цис*-звену, а изомеризация конечного растущего звена — 3,4-звеньям. Стереоспецифичность действия литиевых систем чрезвычайно чувствительна к электронодонорным соединениям. Последние, комплексуясь с «катионом» (с литием), повышают полярность связи C—Li, что приводит к изменению структуры формирующихся звеньев:

$$RCH_2{-}Li + nO\langle^{R}_{R} \longrightarrow R\overset{-}{C}H_2\left[Li\left(-O\langle^{R}_{R}\right)_n\right]^+$$

Приведенные в табл. 4 данные иллюстрируют это влияние.

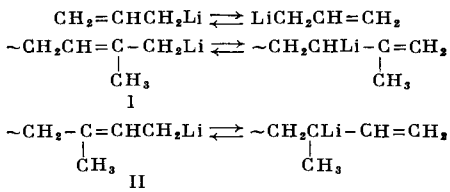
Таблица 4. Влияние сольватирующих соединений на микроструктуру цепи при анионной полимеризации диенов

Электронодонорные добавки		Содержание звеньев в цепи, %			
Наименование	колич., % к мономеру	1,4-*цис*	1,4-*транс*	1,2	3,4
Полиизопрен					
Без добавок	—	80	15	0	5
Серный эфир	1	0	79	0	21
То же	90	0	14	17	69
н-Трибутиламин	1	0	89	0	11
Тетрагидрофуран	30	0	26	9	65
Диметилсульфид	30	0	36	6	58
Гексаметилфосфортриамид	80	0	4	38	58
Полибутадиен					
Без добавок	—	35—45	48—58	8—12	—
Серный эфир	0,5	33	38	29	—
Тетрагидрофуран	0,5	25	24	51	—
То же	6	4	4	92	—

Соединения со слабыми электронодонорными свойствами приводят к увеличению 3,4-звеньев в полиизопрене и 1,2-звеньев в полибутадиене. Следует отметить, что почти во всех случаях увеличение количества 3,4-

звеньев сопровождается значительным увеличением количества 1,4-*транс*-звеньев, что указывает на существование генетической связи между указанными типами структур.

Факторы, благоприятствующие образованию 3,4-звеньев, приводят (вследствие обратимости реакции) к увеличению количества *транс*-звеньев. Повышение полярности связи C—Li в присутствии электронодонорных соединений доказано значительным (в 1000 раз) ростом электрич. проводимости р-ров бутиллития по мере увеличения концентрации тетрагидрофурана. В случае разб. р-ров этиллития в гексаметилфосфортриамиде бóльшая часть металлоорганич. соединения находится в состоянии свободных ионов и полимеризация протекает по свободноанионному механизму. ЯМР-спектр эфирных р-ров аллиллития и аллилмагнийбромида указывает на эквивалентность четырех метиленовых протонов в этих соединениях, что объясняется существованием динамич. аллильного комплекса:



Если в растущей полимерной цепи конечное звено изопрена имеет строение I, то динамическое равновесие приводит в процессе полимеризации к образованию боковых изопропенильных групп (3,4-звенья). В случае строения II процесс должен сопровождаться образованием винильных групп (1,2-звенья). Приведенные в табл. 4 данные указывают на то, что в углеводородных средах и в слабо сольватирующих растворителях в основном реализуется путь I, т. к. цепь содержит только 1,4- и 3,4-звенья. Образование значительного количества 1,2-звеньев наблюдается только в сильно сольватирующих растворителях — в тетрагидрофуране и в гексаметилфосфортриамиде. В последнем случае количества 3,4- и 1,2-звеньев становятся сопоставимыми. Аналогичные зависимости наблюдаются и для других производных бутадиена. Отсюда следует, что путь II, по-видимому, характерен для свободноанионной полимеризации, когда фактор координации мономера перестает играть роль в процессе стереорегулирования. Близкое содержание 1,2- и 3,4-звеньев в полиизопрене указывает также на то, что при свободноанионной полимеризации атака растущего аниона на первый и четвертый атомы углерода изопрена совершается с почти равной вероятностью.

Металлоорганич. соединения натрия, калия, рубидия и цезия характеризуются более высокой полярностью связи C—Me, и все они при Д. п. приводят к полимерам с такой же структурой звеньев, как при полимеризации под влиянием литийорганич. соединений в присутствии соответствующих количеств электронодонорных соединений (табл. 5).

Цепь при анионной Д. п. обрывается чаще всего вследствие разрушения металлоорганич. активных центров попадающими в систему примесями. При повышенных температурах за счет металлирования протекают реакции переноса цепи:

$$P-Me + AH \longrightarrow P-H + A-Me$$

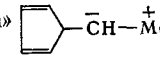
где P — полимерная цепь, AH — молекула растворителя, мономера или полимера. В последнем случае передача цепи приводит к образованию разветвленных молекул. Если при передаче цепи возникают более стабильные «анионы», чем аллильные «анионы» растущей цепи, то полимеризация ингибируется. Ингибирующее действие циклопентадиена на полимеризацию обусловлено образованием стабильного «аниона»  . Вовлечение двойных связей полимерной цепи в полимеризацию особенно заметно, когда цепь обогащена более реакционными винильными группами. Так, «натриевый» полибутадиен сохраняет только 85% двойных связей от теории, т. е. каждое седьмое звено цепи участвует в полимеризации, в то время как «литиевый» полибутадиен сохраняет около 95% двойных связей.

Таблица 5. Структура полибутадиена и полиизопрена, полученных под влиянием различных металлов в углеводородных растворителях

Катализатор	Содержание звеньев в цепи, %			
	1,4-*цис*	1,4-*транс*	1,2	3,4
Полиизопрен				
Li, RLi	80	15	—	5
Na, RNa	0—4	12—45	6—11	51—77
K, RK	0—20	40—55	7—9	32—40
Rb	4	51	8	37
Cs	5	47	8	39
Ca	22	56	—	21
Полибутадиен				
Li, RLi	35—48	37—52	7—13	—
Na, RNa	23	45	32	—
K, RK	12—16	43—48	35—45	—
Rb	7	31	62	—
Cs	0—6	35—46	53—60	—

Сополимеризация диенов друг с другом и с виниловыми мономерами. Ряд относительной активности диенов при анионной полимеризации антибатен ряду активности при катионной полимеризации, что иллюстрируется данными по зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров (рис. 1).

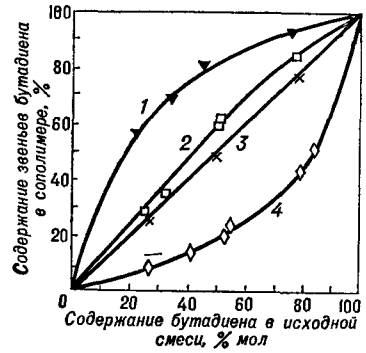


Рис 1. Зависимость состава сополимера от состава смеси бутадиена с изопреном для различных каталитических систем: 1—C_4H_9Li (в тетрагидрофуране), 2—$(i\text{-}C_4H_9)_2AlCl + CoCl_2$ (в бензоле); 3—$(i\text{-}C_4H_9)_3Al + TiCl_4$ (в бензоле); 4—$C_2H_5AlCl_2 + HCl$ (в бензоле).

Сополимеризация диенов с виниловыми мономерами характеризуется специфич. особенностями, к-рые м. б. рассмотрены на примере смесей бутадиена с 2,3-диметилстиролом (рис. 2). На участке «а» образуется полибутадиен, содержащий только очень небольшие количества стирольных звеньев. После исчезновения бутадиена на «живых» цепях начинает полимеризоваться 2,3-диметилстирол, чему соответствует сильное возрастание скорости полимеризации (участок «б»). Процесс завершается образованием блоксополимеров бутадиена с производными стирола. На примере тех же смесей была установлена следующая зависимость начальной скорости полимеризации от состава мономерной смеси (рис. 3). Добавление к 2,3-диметилстиролу 2—3% диена сильно ингибирует полимеризацию (участок «б»). Стирол и его производные в данном случае ведут себя как растворители и начальная скорость полимеризации определяется только концентрацией диена в р-ре. Увеличение скорости полимеризации на участке «а» (в присутствии малых количеств винилксилола) связано с увеличением количества начальных активных центров. Положение коренным образом меняется при сополиме-

ризации в тетрагидрофуране или в других сольватирующих растворителях, т. е. в условиях, когда преимущественно формируются 1,2 (или 3,4)-звенья. В этом случае наблюдается нормальная зависимость, вытекающая из значительно более высокой реакционной способности стирола при анионном инициировании: сначала полимеризуется стирол и только после его исчерпывания к цепи начинает прививаться полибутадиен. В случае металлоорганич. соединений натрия, калия или др. металлов, характеризующихся более поляризованной связью С — Ме, подобные закономерности проявляются и в углеводородных неполярных средах.

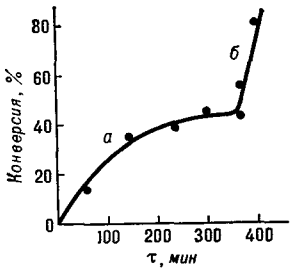


Рис. 2. Кинетическая кривая сополимеризации бутадиена с 2,3-диметилстиролом под влиянием RLi при 50° С.

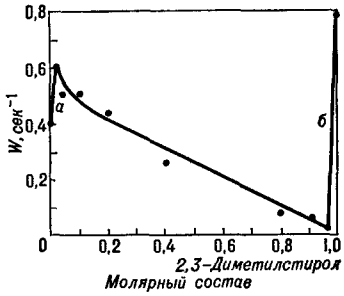


Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации от состава мономерной смеси бутадиена с 2,3-диметилстиролом при 40° С.

На основе указанных выше особенностей сополимеризации диенов со стиролом под влиянием литийалкилов в настоящее время синтезированы блоксополимеры (т. наз. *термоэластопласты*), в к-рых диеновые звенья имеют в основном 1,4-структуру. При введении в систему только небольшого количества электронодонорных соединений (тетрагидрофурана и др.) осуществляется промежуточный вариант — образуется сополимер со статистич. распределением в полимерной цепи звеньев или микроблоков диенов и стирола.

Координационно-ионная полимеризация диенов

Катализаторы Циглера — Натта. Рассматриваемые в этом разделе каталитич. системы охватывают как стереоспецифич. катализаторы, так и такие, в к-рых по различным причинам теряется стереоспецифичность действия и получается цепь со статистич. распределением различных типов звеньев или блоков (табл. 6 и 7).

Таблица 6. Микроструктура цепи полимеров бутадиена и изопрена, образующихся на различных каталитических системах

Каталитич. система	Содержание звеньев в цепи, %			
	1,4-*цис*	1,4-*транс*	1,2	3,4
Полибутадиен				
$R_3Al+TiCl_4$	71	27	2	—
$R_3Al+TiI_4$	93	4	3	—
$RAlCl+CoCl_2$	95	3	2	—
$R_2AlCl+NiCl_2$	95	3	2	—
$R_3Al+\alpha\text{-}TiCl_3$	4	90	6	—
$R_3Al+\beta\text{-}TiCl_3$	37	60	4	—
$R_3Al+VCl_4(VCl_3,\ VOCl_3)$	—	98—99	1—2	—
$R_2AlCl+Rh(Ацац)_3$	—	98	2	—
$R_3Al+Ti(OR)_4$	—	—	88—98	—
$R_3Al+CoCl_2$	—	—	98	—
$R_3Al+Cr(Ацац)_3$	—	—	90	—
$R_3Al+V(Ацац)_3$	—	—	78—86	—
CrO_3 на алюмосиликате	—	98	—	—
Полиизопрен				
$R_3Al+TiCl_4$	95	2	—	3
$R_2AlCl+CoCl_2$	65—70	5—13	0—2	15—28
$R_3Al+TiCl_3$	0	97	1	2
$R_3Al+VCl_4$	—	95—98	—	—
$R_3Al+Ti(OR)_4$	—	—	—	94—99
CrO_3 на алюмосиликате	—	98	—	—

Примечание. Ацац — ацетилацетонат.

Таблица 7. Структура полимеров 4-метилбутадиена-1,3, полученных на различных каталитических системах

Каталитич. система	Структура полимера
$R_3Al+VCl_3$	Кристаллич. *транс*-полимер
$R_3Al+Ti(OR)_4$	Кристаллич. *цис*-полимер
$R_2AlCl+CoX_2$ в ароматич. растворителе	То же
$R_2AlCl+CoX_2$ в гептане	Синдиотактич 1,2-полипентадиен

Во многих из рассматриваемых систем реакция алюминийорганич. или др. металлоорганич. соединений с галогенидами переходных металлов сопровождается восстановлением последних до более низкого валентного состояния:

$$R_3Al+MeCl_n \longrightarrow R_2AlCl+RMeCl_{n-1} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow MeCl_{n-1}+R_{-H}+R_{+H}$$

Вначале образуются нестойкие металлоорганич. соединения переходных металлов, распадающиеся с выделением восстановленной формы металла и продуктов диспропорционирования алкильных групп. Валентное состояние металла в образующемся каталитич. комплексе и стереоспецифичность действия зависят от условий реакции и, в частности, от природы алюминийорганич. соединений и соотношения с соединениями переходного металла. Важнейший фактор, определяющий стереоспецифичность действия систем, — природа лигандов, находящихся у атома переходного металла. Так, системы с участием R_3Al и алкоксисоединения титана приводят к кристаллич. 1,2-полибутадиену, иодистые производные — к *цис*-полибутадиену, а хлористые — к смешанной структуре звеньев. Система из R_3Al и хлоридов ванадия стереоспецифична для *транс*-полимеризации бутадиена, система с участием ацетилацетоната ванадия приводит преимущественно к формированию 1,2-звеньев. В случае исходных гетерогенных систем существенное значение имеет также строение кристаллич. решетки соединения переходного металла, что иллюстрируется различиями в структуре полибутадиенов, полученных на α- и β-модификациях $TiCl_3$.

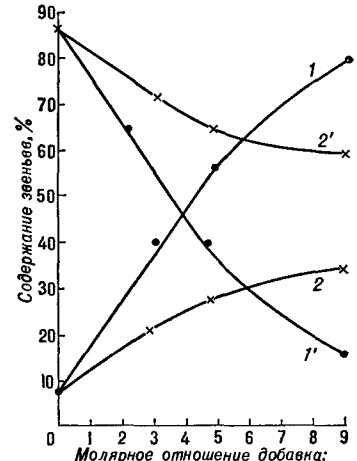


Рис. 4. Влияние добавок бутилсульфида и триэтиламина на микроструктуру полибутадиена: 1,2 — содержание 1,4-*транс*-звеньев соответственно для дибутилсульфида и триэтиламина; 1',2' — то же для 1,4-*цис*-звеньев.

Для большинства рассматриваемых систем характерна высокая чувствительность к примесям как в отношении их влияния на стереоспецифичность действия, так и на кинетику полимеризации. Наиболее сильное влияние оказывают различные электронодонорные примеси (содержащие атомы кислорода, серы, азота и др.), комплексующиеся с атомом переходного металла и тем самым изменяющие природу каталитич. «штампа» (рис. 4). Под влиянием сульфидов, эфиров и третичных

аминов в цепи увеличивается количество *транс*-звеньев, и при определенной концентрации электронодонора может наблюдаться почти полное обращение стереоспецифичности действия. Указанные электронодонорные примеси также сильно снижают скорость полимеризации и мол. массу полимера. В системе $R_2AlCl—CoCl_2$ те же примеси приводят к изменению стереоспецифичности действия систем в сторону увеличения 1,2-звеньев (рис. 5).

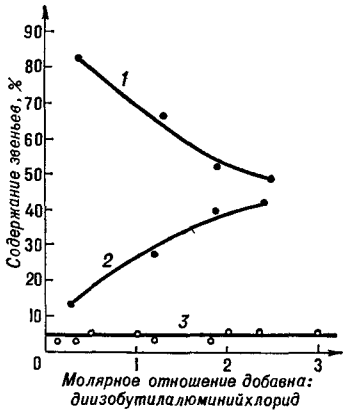
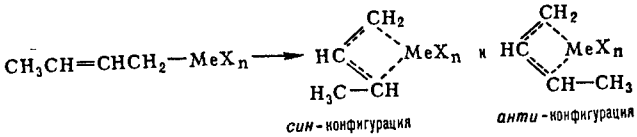


Рис. 5. Влияние добавки бутилсульфида на микроструктуру полибутадиена: 1,2,3 — содержание соответственно 1,4-*цис* 1,2- и 1,4-*транс*-звеньев.

Из приведенных в табл. 6 и 7 систем технич. значение приобрели $R_3Al—TiCl_4$ для получения *цис*-полиизопрена, $R_3Al—TiI_4$ и $R_2AlCl—CoCl_2$ для получения *цис*-полибутадиена. Последняя система активна только в присутствии малых количеств воды, оптимальное молярное содержание которой составляет ок. 20% от алюминийорганич. соединения. Действие воды не является специфичным, т. к. она может быть заменена хлористым алюминием и рядом др. соединений, реагирующих с алюминийорганич. компонентами, что приводит к снижению восстановительных свойств системы. В каталитич. комплексе, приводящем к образованию *цис*-полибутадиена, Co находится в более окисленном состоянии, чем в комплексе, на к-ром образуются 1,2-структуры.

Приведенные примеры иллюстрируют трудность рассмотрения механизма формирования микроструктур на циглеровских системах, характеризующихся весьма сложным составом. Первые исследования, проведенные в этой области, исходили из того, что стереоспецифическая полимеризация диенов и олефинов не имеет принципиальных отличий и что процесс протекает в основном по связи C—Al с тем или иным участием переходного металла. Однако, по мере развития исследований, стало ясно, что главная роль в этом процессе принадлежит переходному металлу и что алюминийорганич. соединения, хотя и принимают участие в образовании каталитич. комплекса, не являются необходимыми компонентами систем. Наиболее интересными в этом свете представляются работы последних лет по полимеризации диенов под влиянием π-аллильных комплексов переходных металлов. Из указанных в табл. 6 систем особое место занимают высшие окислы хрома, действующие без участия металлоорганических соединений и проявляющие высокую стереоспецифичность для *транс*-полимеризации диенов.

π-Аллильные комплексы переходных металлов. Обычные металлоорганич. соединения переходных металлов (Ti, Co, Ni, V и др.) весьма нестойки: они разлагаются в момент образования. В π-аллильных соединениях переходных металлов система стабилизируется за счет взаимодействия *d*-орбит металла с π-электронами двойной связи:



Интерес к соединениям этого типа возник в связи с тем, что они могут моделировать структуру активного центра растущей цепи, в частности *син*-конфигурация моделирует формирующееся *транс*-звено, а *анти*-конфигурация — *цис*-звено.

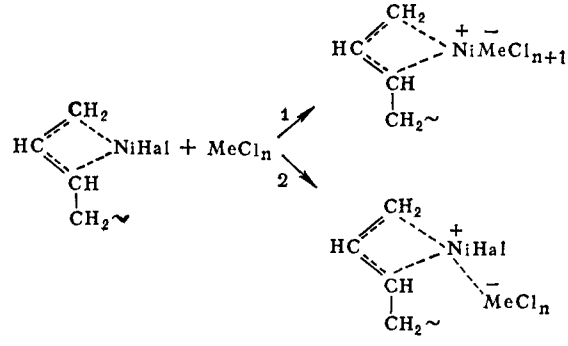
Таблица 8. Микроструктура полибутадиена, образующегося на различных каталитич. системах

Каталитич система	Содержание звеньев в цепи, %		
	1,4-*цис*	1,4-*транс*	1,2
π-Кротилникельхлорид (в присутствии $NiCl_2$)	93	5	2
π-Кротилникельиодид	0—4	98—92	2
Трискротилхром	0	17	83
Трискротилтитан	0	17	83
Трискротилниобий	0	0	~100
Трискротилродий	0	94	6

π-Аллильные комплексы переходных металлов сами по себе являются катализаторами стереоспецифической полимеризации (табл. 8). Стереоспецифичность действия систем меняется в случае повышения положительного заряда на атоме переходного металла. Это м. б. достигнуто не только прямым окислением металла, но и путем замещения π-аллильных групп атомами галогена или введением в систему электроноакцепторных компонентов, комплексующихся с соединениями переходного металла, напр. к-т Льюиса (табл. 9).

На примере комплексных соединений хрома видно, что на одном и том же переходном металле в зависимости от степени его «окисления» м. б. получены стереорегулярные полибутадиены со всеми вариациями структур звеньев в цепи. Аналогичные изменения наблюдаются на соединениях ниобия и других металлов. Образование 1,2-звеньев характерно для активных центров с более «восстановленной» формой металла, *цис*-звеньев — для более «окисленного» состояния металла.

Очень большое повышение активности и стереоспецифичности действия π-аллильных систем в процессе *цис*-полимеризации наблюдается при всех превращениях, ведущих к увеличению положительного заряда на атоме никеля, напр. в случае комплексообразования с солями различных металлов и с органич. электроноакцепторными соединениями (хлоранил, хлораль, трихлоруксусная к-та и др.):

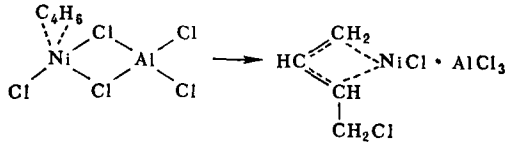


В случае 1 повышение положительного заряда достигается оттяжкой аниона, в случае 2 — оттяжкой электрона. Обратное действие оказывают электронодонорные органич. соединения, содержащие атомы кислорода, серы или азота. Комплексуясь с π-кротилникельхлоридом, они приводят к уменьшению скорости полимеризации и к увеличению количества *транс*-звеньев. В водной среде нек-рые из рассматриваемых систем ведут к образованию кристаллич. *транс*-полибутадиена. При-

Таблица 9. Стереоспецифичность действия различных каталитических систем при полимеризации диенов

Каталитич. система	Предполагаемая структура активного центра	Общее количество электронов на внешней оболочке металла (для мономерной формы)	Содержание звеньев в цепи, %		
			1,4-*цис*	1,4-*транс*	1,2
$(\pi\text{-}C_4H_7)_3Cr$	$(\pi\text{-}C_4H_7)_3Cr$	15	0	17	83
То же +2HCl	$(\pi\text{-}C_4H_7)CrCl_2$	11	90	5,5	4,5
То же $+{}^1/_2O_2$	—	—	0	92,5	7,5
$(\pi\text{-}C_4H_7)_3Nb$	$(\pi\text{-}C_4H_7)_3Nb$	14	0	0	100
То же+HCl	$(\pi\text{-}C_4H_7)_2NbCl$	12	91	5,5	3,5
$(\pi\text{-}C_4H_7)_2Ni$	$(\pi\text{-}C_4H_7)_2Ni$	16	олигомеры		
То же +HCl	$(\pi\text{-}C_4H_7)NiCl\ NiCl_2$	14	95	3	2
$(\pi\text{-}C_4H_7)_3Co$	$(\pi\text{-}C_4H_7)_3Co$	18	олигомеры		
То же +2HCl	$(\pi\text{-}C_4H_7)CoCl_2$	14	88	2,5	9,5

веденные исследования позволили наметить определенную связь между степенью окисления переходного металла и стереоспецифичностью его действия. В тех случаях, когда катализатор стереоспецифичен для формирования *транс*-звеньев, напр. при полимеризации бутадиена под влиянием π-аллилникельиодида, электроноакцепторные соединения (фторанил, хлоранил, хлораль, трихлоруксусная к-та, хлористый алюминий и др.) приводят к полному обращению стереоспецифичности действия. Система становится стереоспецифичной для *цис*-полимеризации. Все полученные результаты несомненно указывают на то, что и в циглеровских системах полимеризация диенов протекает через стадию образования π-аллильных комплексов. Роль алюминийорганич. соединений состоит, во-первых, в том, что они алкилируют переходный металл, создавая таким образом условия для образования π-аллильного комплекса (после присоединения звена по связи R — Me), и, во-вторых, в том, что их хлорпроизводные ($AlCl_3$, $RAlCl_2$ и R_2AlCl) играют роль электроноакцепторных к-т Льюиса, повышающих положительный заряд на атоме переходного металла. Показано, что на комплексах $AlCl_3$ — $NiCl_2$ и $AlCl_3$ — $CoCl_2$ образуется полибутадиен, содержащий 93—97% *цис*-звеньев, а на комплексах $AlCl_3$ с галогенидами титана и ванадия — кристаллич. *транс*-полибутадиен. Эти процессы наиболее эффективно протекают в присутствии слабых электронодонорных соединений (тиофена и др.). Предполагается, что процесс протекает через стадию π-аллильных комплексов, напр.:

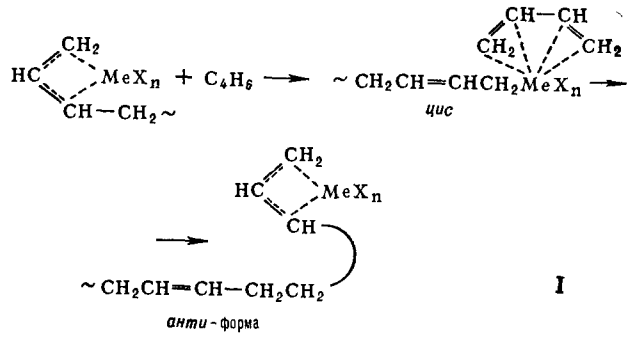


Подобный же механизм предлагается для объяснения каталитич. действия солей родия, к-рые в водной среде приводят к *транс*-полибутадиену. Процесс протекает под влиянием π-аллильного комплекса родия, возникающего в результате присоединения диена по связи Rh — Cl.

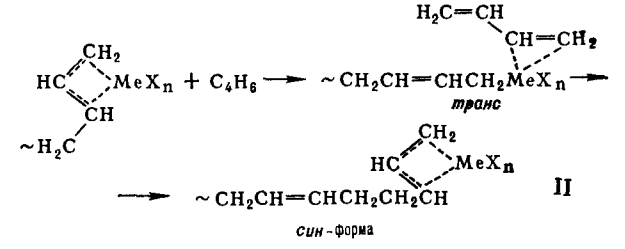
Это указывает на принципиальную возможность синтеза стереорегулярных полимеров диенов в водной среде, хотя пока такие случаи известны только для *транс*-полибутадиена (под влиянием солей Rh) и полибутадиена, сильно обогащенного (до 98%) 1,2-звеньями (под влиянием солей Pd).

Хотя механизм формирования микроструктур при росте цепи еще весьма мало изучен, результаты исследований с π-аллильными активными центрами позволили предположительно наметить подходы для рассмотрения этого вопроса. Рост цепи при *цис*-полимеризации, как предполагается, складывается, по-видимому, из последовательных актов разложения π-аллильного комплекса в момент координации переходного металла с двойными связями мономера и его регенерации после вхождения мономера в цепь (схема I).

Возникновение *транс*-полимера также проходит через стадию перехода π-аллильной связи в σ-связь C — Me, но с тем отличием, что мономер координируется с переходным металлом



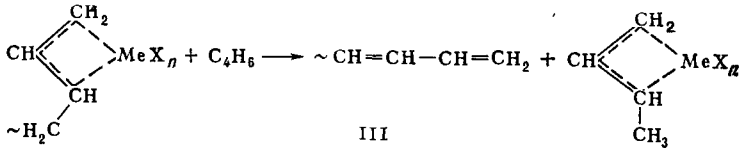
только одной двойной связью (схема II).



Координация мономера одной двойной связью характерна для систем с «более восстановленной» формой металла, причем в этом случае мономер находится в трансоидном положении, что приводит к *син*-конфигурации π-аллильного активного центра.

Согласно изложенным представлениям, повышение количества 1,4-*транс*-звеньев или 1,2-звеньев под влиянием восстанавливающих агентов или электронодонорных добавок связано с повышением электронной насыщенности атома переходного металла. Следует отметить, что эти представления о механизме стереорегулирования в значительной мере имеют предположительный характер и нуждаются в дополнительном экспериментальном подтверждении. При полимеризации изопрена под влиянием хромокисного катализатора молекулярная масса непрерывно растет с глубиной процесса, что указывает на высокую стабильность активных центров и на возможность протекания процесса по механизму «живых» цепей (см. *«Живущие» полимеры*).

В случае систем $R_2AlCl - CoCl_2$ и $R_2AlCl - NiCl_2$ на один атом переходного металла образуется большое количество макромолекул, что свидетельствует о роли реакций передачи цепи. В частности, передача цепи на мономер может протекать по схеме III.

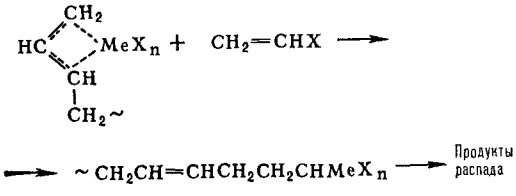


III

Получающийся полимер содержит на концах цепи сопряженную систему двойных связей.

Сополимеризация. В отличие от катионных и типичных анионных процессов, при координационно-ионной сополимеризации относительные активности диенов в системах $R_3Al - TiCl_4$ и $R_2AlCl - CoCl_2$ мало отличаются друг от друга. Поскольку процесс складывается из стадий координации мономера и вхождения его в цепь, можно ожидать, что значения r_1 и r_2, характеризующие суммарную активность мономеров M_1 и M_2, будут сильно различаться в зависимости от природы катализатора, в частности от природы переходного металла и степени его окисления. Это означает, что относительная активность мономеров может находиться в связи со стереоспецифичностью действия катализатора. При сополимеризации диенов под влиянием координационных систем наблюдается изменение стереоспецифичности действия по сравнению с гомополимеризацией на тех же активных центрах. Так, при гомополимеризации бутадиена и изопрена под влиянием системы $R_2AlCl - CoCl_2$ образуются соответственно полибутадиен, содержащий 95% *цис*-звеньев, и полиизопрен, содержащий наряду с *цис*-звеньями значительное количество 3,4-звеньев. При сополимеризации этих мономеров появляется значительное количество 1,2-бутадиеновых звеньев и уменьшается содержание 3,4-изопреновых звеньев. Изменение структуры цепи при сополимеризации диенов наблюдалось и в других координационных системах ($R_3Al - TiCl_4$, $R_3Al - TiI_4$, π-аллилникельгалогениды) при сополимеризации бутадиена с изопреном и 2,3-диметилбутадиеном. Изопрен и 2,3-диметилбутадиен в данном случае оказывали такое же влияние на структуру бутадиеновых звеньев, как электронодонорные добавки. Это явление объяснено исходя из возможного влияния природы конечного звена цепи (в π-аллильном комплексе) на характер координации мономера в каталитическом комплексе.

В нек-рых системах ($R_2AlCl - CoCl_2$) этилен и др. олефины играют роль регуляторов в том смысле, что в их присутствии снижается мол. масса полимеров диенов и расширяется молекулярно-массовое распределение. Это явление связано, по-видимому, с тем, что вхождение этилена в цепь исключает возможность π-аллильной координации, что приводит к уменьшению стабильности активного центра:

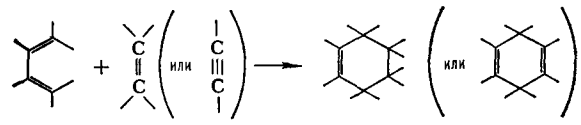


Если X — фенил или др. группы, приводящие к стабилизации σ-связи C — Me, то сополимеризация возможна.

Лит.: Гантмахер А. Р., Спирин Ю. Л., Успехи химии, 29, 629 (1960); Долгоплоск В. А., Тинякова Е. И., В сб.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, М., 1968; Bywater S., Fortschr. Hochpolymeren-Forsch, 4, 66 (1965), Долгоплоск Б. А. [и др.], Полимеризация диенов под влиянием π-аллильных комплексов, М., 1968, Кеннеди Дж. П., Лангер А. В., Успехи химии, 36, 77 (1966).

Б. А. Долгоплоск.

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ, реакция Дильса — Альдера (diene synthesis, Diensyntese, synthèse diénique) — присоединение диенов к диенофилам (соединениям, в молекулах к-рых имеются реакционноспособные двойные или тройные связи) с образованием шестичленных циклов. Д. с. имеет важное значение как один из общих методов синтеза карбо- и гетероциклич. соединений:

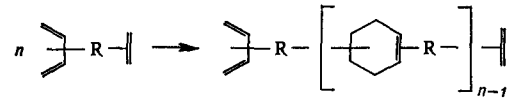


Механизм Д. с. окончательно не установлен. Структура аддукта и скорость реакции определяются строением, конфигурацией диена, природой заместителя в диене и диенофиле. Реакция обратима; обратная реакция наз. ретродиеновым синтезом.

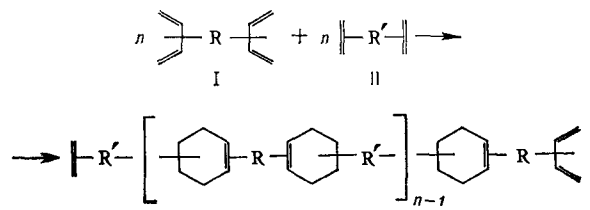
Для получения полимеров Д. с. применяют сравнительно недавно. Отличительная особенность полимеризации по Д. с. — ступенчатый механизм процесса, к-рый является реакцией второго порядка и описывается ур-нием: $-dx/dt = -dy/dt = kx^2$, где x и y — концентрации диеновых и диенофильных концевых групп соответственно, k — константа скорости.

Условия реакции (темп-ра, продолжительность, соотношение и концентрация исходных компонентов в р-ре и др.) существенно влияют на выход и мол. массу полимеров [характеристич. вязкость в органич. растворителях может изменяться от 0,05 до 2,0 *дл/г* (1 *дл/г* = 0,1 *м³/кг*)]. Полимеры с наибольшей мол. массой образуются при эквимолярных соотношениях диенового и диенофильного компонентов. Т. к. реакция обратима, увеличение ее темп-ры и продолжительности выше оптимальных значений приводит к падению мол. массы. Полимеры характеризуются относительно узким молекулярно-массовым распределением и могут быть получены с достаточно высокими выходами (60—97%) по следующим реакциям.

1. Полимеризация дифункциональных мономеров, напр. 2-винилбутадиена и дициклопентадиенилалканов, имеющих в одной молекуле одновременно диеновую и диенофильную группы:



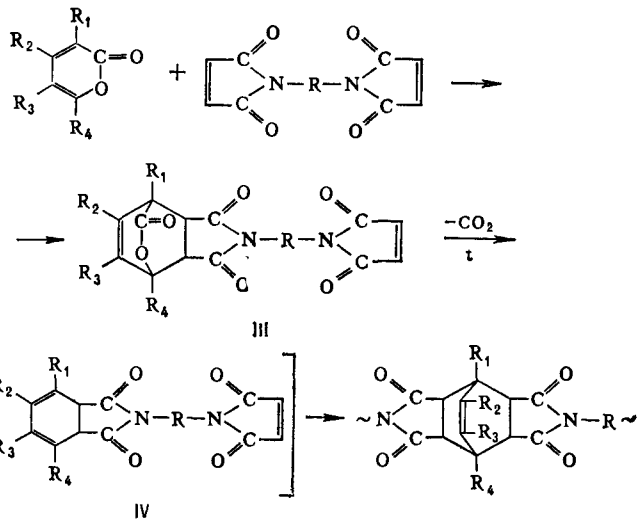
2. Сополимеризация *бис*-диенов I с *бис*-диенофилами II:



В качестве *бис*-диенов применяют производные *бис*-бутадиена и *бис*-циклопентадиена, 1,8-дифенилоктатетраен, 1,5-ди-(9-антрил)-1,4-пентадиен-3-он, антралазин, бензалазин и пр. В качестве *бис*-диенофилов используют *п*-бензохинон, *бис*-малеинимиды, этилендиакрилат и др.

3. Полимеризация неактивных аддуктов III, образующихся при взаимодействии диеновых соединений (про-

изводных циклопентадиенона, α-пирона, тиофеноксида) с различными *бис*-диенофилами II. При нагревании III выделяется CO_2 (при использовании других исходных соединений это могут быть CO или SO_2) и образуется промежуточный продукт — дифункциональный мономер IV:



Этот способ дает возможность предотвратить побочные процессы цепной полимеризации, характерные для очень реакционноспособных диеновых соединений.

Из полифункциональных компонентов по Д. с. могут быть получены полимеры сетчатой структуры, причем возможно совмещение полимеризации с формованием изделий.

Полимеры, полученные Д. с., представляют собой вязкие жидкости или эластичные и аморфные вещества с т. размягч. >300° С. Полагают, что кристаллизация таких полимеров не происходит из-за наличия в цепи *эндо*- и *экзо*-изомеров. Нек-рые из полимеров растворимы в полярных растворителях; из р-ров или расплава способны образовывать пленки. Полимеры характеризуются водо- и химстойкостью, хорошими диэлектрич. и механич. свойствами. Применение их ограничено из-за деструкции вследствие обратимости реакции при высоких темп-рах и наличия в цепи остаточной реакционной способности двойной связи. Насыщение последней — один из возможных путей преодоления указанного затруднения.

Следует отметить, что, помимо полимеризации, применение Д. с. весьма перспективно для модификации полимеров, в макромолекулах к-рых имеются или образуются в соответствующих условиях диеновые или диенофильные группы.

Лит. Онищенко А. С., Диеновый синтез, М., 1963, Миноура Юдзи, Хим. и технол. полимеров, № 2, 39 (1965), Стил Дж., там же, № 3, 80 (1963), Bailey W. J., Hermes M. E., J. Org. Chem., 27, 8, 2732 (1962), Реннер А., Видмер Ф., Шультхесс А., Хим. и технол. полимеров, № 7, 90 (1964), Stille J. K., Anyos T., J. Polymer Sci., A2, № 3, 1487 (1964), Bell V. L., J. Polymer Sci., A2, № 12, 5305 (1964). *Р.М.Асеева.*

ДИИЗОТАКТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ — см. *Дитактические полимеры.*

ДИКЕТЕНА ПОЛИМЕРЫ (polydiketene, Polydiketen, polydicétene).

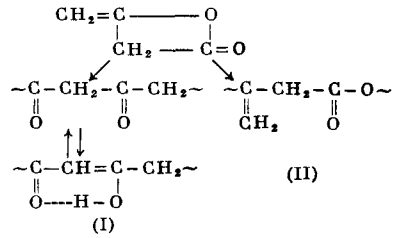
Дикетен (β-лактон-3-оксибутеновой кислоты) $CH_2{=}C\langle^{O}_{CH_2}\rangle C{=}O$ (Д.) — прозрачная жидкость с острым запахом; т. пл. —6,5° С; т. кип. 127,4° С; d_4^{20} 1,0897; n_D^{20} 1,4379; давление паров при 20° С ~1,1 *кн/м*² (8,0 *мм рт. ст.*); теплота испарения 0,691 *Мдж/кг* (165,0 *кал/г*); теплоты сгорания и образования соответственно 1,87 и 4,528 *Мдж/кг* (447,0 и 1081,0 *кал/г*); дипольный момент (газ) 3,35 *D* ($11{,}2\cdot10^{-30}$ *к·м*). Д. нерастворим в воде; растворим в большинстве органических растворителей.

Д. — чрезвычайно активное соединение, вступающее в разнообразные реакции, в большинстве случаев с раскрытием цикла. Он самопроизвольно полимеризуется; реакция ускоряется в присутствии веществ как основного (напр., пиридин, триэтиламин или соединения щелочных металлов), так и кислотного (напр., $AlBr_3$, MgI_2) характера. Основной продукт самопроизвольной полимеризации Д. — циклич. димер (дегидрацетовая кислота).

Получают Д. димеризацией кетена в среде ацетона или дикетена. Чаще всего кетен растворяют в ацетоне при охлаждении твердым CO_2 и постепенно повышают темп-ру до комнатной; Д. выделяют перегонкой. Промышленный Д., ингибированный сульфатом цинка, содержит примеси ацетона, уксусной к-ты и уксусного ангидрида; его очищают последовательно перегонкой, вымораживанием в интервале темп-р от —10 до —12° С и вакуумной перегонкой. Чистоту контролируют по показателю преломления.

По токсичности Д. приравнивают к фосгену и синильной к-те; пары Д. поражают верхние дыхательные пути и легкие.

Полидикетены (П.). Д. может полимеризоваться с образованием поли-β-дикетона [I] или непредельного сложного полиэфира (II):



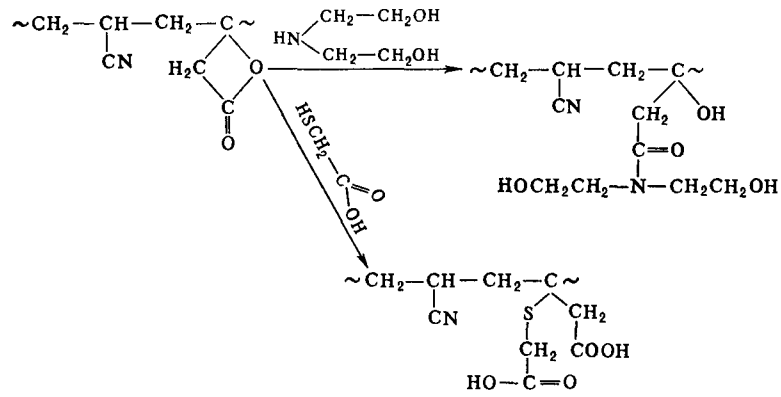
Полидикетен I — аморфный полимер мол. массы ~2000, не размягчающийся вплоть до разложения (~300° С); растворим в метаноле и др. полярных растворителях; образует прочные хелатные комплексы с ионами металлов. Получают его полимеризацией Д. в присутствии эфирата BF_3 (в хлорбензоле при —8° С), $AlCl_3$ или $Zn(C_2H_5)_2$ (при 0° С), а также мелкодисперсного металлич. магния (при 20° С).

Полидикетен II — кристаллич. полимер мол. массы ~2000; т. пл. 85—87° С. Этот полимер образуется из Д. под действием $HgCl_2$ или изопропилата алюминия, а при полимеризации в твердой фазе — под действием излучений высокой энергии или мелкодисперсного магния.

Полимеры невысокой мол. массы, содержащие как сложноэфирные, так и β-дикетонные звенья, образуются при полимеризации Д. в жидкой фазе в присутствии небольших количеств Mg.

Полимеризацию Д. с раскрытием связи C — O, а также с образованием полимера, содержащего в цепи лактонные циклы $\sim CH_2{-}C{\sim}$, осуществить пока не удалось. Однако звенья указанной структуры можно ввести в макромолекулы радикальной сополимеризацией Д. с рядом мономеров, напр. с акрилонитрилом, винилацетатом, винилиденцианидом. Д. — малоактивный сомономер. Сополимеры Д. с винилиденцианидом обладают пленкообразующими свойствами. Тройные сополимеры Д. — винилацетат — винилиден-

циаид хорошо окрашиваются кислотными красителями. Звенья Д., содержащие лактонные циклы, обладают высокой реакционной способностью; сополимеры с такими звеньями могут быть использованы для проведения различных полимераналогичных превращений. Так, при обработке диэтаноламином или тиогликолевой к-той сополимера акрилонитрила с Д. в цепях образуются в первом случае одновременно гидроксильная и амидная группы, а во втором случае две карбоксильные группы на звено Д.:



П. пока еще не нашли существенного практич. применения. *В.П.Зубов.*

ДИЛАТОМЕТРИЯ (dilatometry, Dilatometrie, dilatométrie) — совокупность методов регистрации изменения объема тел под влиянием протекающих в них физич. и химич. процессов. С помощью Д. изучают температурную зависимость линейного и объемного теплового расширения, аномалии теплового расширения полимеров при плавлении, кристаллизации и стеклования. Широко применяют Д. при исследовании физич. и химич. процессов в полимерах, сопровождающихся изменением объема,— фазовых превращений, полимеризации и др.

Исследование физических процессов. Основные физич. процессы в полимерах, для исследования к-рых применяют Д.,— плавление, кристаллизация, стеклование, переходы одной кристаллич. модификации в другую и конформационные переходы в расплавах полимеров. Указанные переходы исследуют в условиях изменяющейся темп-ры (чаще всего при постоянной скорости нагрева или охлаждения) при помощи дилатометров различных конструкций.

Исследования жидких и твердых полимерных объектов проводят в объемных дилатометрах (рис. 1), состоящих из колбочки, в которую помещают исследуемый объект, и калиброванного капилляра. Отсчет показаний производят визуально или при помощи оптического приспособления; диаметр капилляра (обычно 0,5—2,0 *мм*) и общий объем дилатометра выбирают в соответствии с требуемой точностью измерений. Систему заполняют под вакуумом т. наз. дилатометрической жидкостью: чаще всего ртутью (для исследования в температурном интервале от —38 до 300 °С) или *кремнийорганическими жидкостями* (до —100 °С). Объем образца рассчитывают по известным значениям общего объема и объема заполняющей жидкости (с соответствующими поправками). Во время измерений дилатометр находится в термостатирующем устройстве, к-рое позволяет поддерживать с необходимой точностью темп-ру эксперимента или изменять ее по заданной программе. Темп-ру образца обычно принимают равной темп-ре термостата. Скорости нагрева и охлаждения объемных дилатометров незначительны (порядка 1 °С/*мин*), что обусловлено гл. обр. возможностью возникновения значительных темп-рных градиентов в образцах при высоких скоростях нагрева.

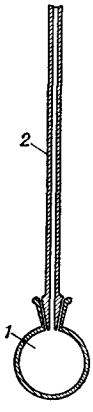


Рис. 1. Схема объемного дилатометра *1* — колбочка, *2* — измерительный капилляр.

Исследования твердых полимерных тел можно проводить также в линейных дилатометрах, где визуально или с помощью разнообразных малоинерционных датчиков фиксируют изменение линейных размеров образца. Малые размеры образцов (нити, пленки, стержни и др.) позволяют производить измерения при любых скоростях нагрева и охлаждения (до 100 °С/*мин*) в широком темп-рном интервале (от —180 до 1000 °С).

На рис. 2 схематически изображены характерные проявления физич. процессов в полимерах при изменении темп-ры. Из такого рода данных м. б. определены темп-ры переходов. За темп-ру стеклования принимают точку пересечения экстраполированных зависимостей, наблюдаемых по обе стороны от нее. Эта темп-ра существенно зависит от скорости нагрева при измерении, что обусловлено кинетическим характером стеклования. Температуру плавления и перехода типа кристалл — кристалл определяют по резкому излому на дилатометрич. кривых, соответствующему полному исчезновению данной кристаллич. фазы. При определении темп-ры плавления полимеров наиболее достоверны результаты, полученные при низких скоростях нагрева (обычно 2—4 °С/*сут*). При сравнительных исследованиях с помощью объемных дилатометров скорости нагрева составляют 0,1—1,0 °С/*мин*. Темп-ры конформационных переходов в расплавах также определяют по излому дилатометрической кривой.

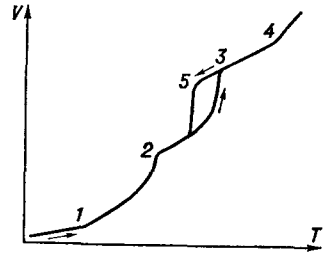


Рис. 2. Характер проявления основных физич. процессов на дилатометрич. кривой (схема): *1* — стеклование, *2* — переход кристалл — кристалл; *3* — плавление, *4* — конформационный переход, *5* — кристаллизация.

Данные дилатометрич. исследований позволяют определять не только темп-ры фазовых переходов, но и исследовать влияние на них различных факторов (мол. массы, термич. предыстории, скорости нагрева и др.). Ход дилатометрич. кривых в области переходов зависит от структуры макромолекул и надмолекулярной структуры полимера, что позволяет исследовать характер переходов в сополимерах, разветвленных и сшитых полимерах, в системах полимер — полимер и полимер — низкомолекулярное вещество. Дилатометрич. кривые кристаллич. полимеров часто используют для анализа степени кристалличности. Этот анализ основан на соотношении

$$\alpha = (v_а - v)/(v_а - v_к)$$

где α — степень кристалличности; $v_а$ — уд. объем аморфного полимера при данной темп-ре; v — уд. объем исследуемого образца при данной темп-ре; $v_к$ — уд. объем полностью кристаллич. полимера.

Значение $v_а$ находят экстраполяцией кривой уд. объема расплава к интересующей темп-ре, а $v_к$ рассчитывают по известным параметрам элементарной

кристаллической ячейки (рентгеновский удельный объем).

Д. широко применяют для исследования кинетики кристаллизации, стеклования и переходов одной кристаллич. модификации в другую. Физич. основой применения Д. в этих целях является происходящее при указанных переходах в изотермич. условиях изменение объема, обусловленное изменением расстояний между атомами и молекулами. Для проведения измерений образец в дилатометре нагревают выше темп-ры исследуемого перехода, после чего дилатометр помещают в изотермич. условия, в к-рых может происходить изучаемый переход. При этом регистрируют изменение высоты дилатометрич. жидкости в капилляре. Нек-рые затруднения связаны с необходимостью точно определить начало процесса, т. к. иногда его сложно отделить от момента окончания охлаждения объекта до данной темп-ры. При регистрации относительно быстрых превращений, когда скорость тепловыделения велика и тепло не успевает отводиться от образца, возможна неизотермичность процесса, в связи с чем обычно ограничиваются исследованием медленных и умеренных по скорости превращений.

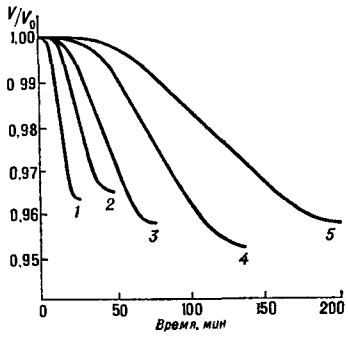


Рис. 3 Кривые изменения объема изотактич полипропилена при кристаллизации из расплава 1—130 °С; 2—132,5 °С, 3—135 °С, 4 — 138° С, 5—140° С, V_0 и V — объемы образца в начальный и данный моменты времени.

Данные по кинетике кристаллизации (рис. 3) позволяют судить о характере структурообразования в полимерах и о температурном коэфф. процесса (на основании соотношений формальной кинетики, в частности уравнения Аврами). Кроме темп-рной зависимости скорости кристаллизации, исследуется влияние термич. предыстории расплава на кинетику кристаллизации, влияние инородных включений и др. Кинетика кристаллизации очень чувствительна также к различного рода структурным неоднородностям в макромолекулах, что является основой применения Д. для сравнительного анализа структуры полимерной цепи. Д. часто используют для исследования кинетики кристаллизации сополимеров, сшитых и разветвленных полимеров, а также систем полимер — полимер и полимер — низкомолекулярное вещество. Подобным образом исследуют стеклование и переходы одной кристаллич. модификации в другую. Эти переходы, как правило, очень длительны, и Д.— практически единственный метод исследования их кинетики.

Исследование химических процессов. Несомненные преимущества Д. для исследования процессов образования и превращения макромолекул по сравнению с др. кинетич. методами заключаются в простоте эксперимента и легкости обработки полученных данных, а также в практически универсальной применимости. В принципе, Д. не может быть использована лишь для изучения процессов, не сопровождающихся изменением объема, что при полимеризации наблюдается крайне редко. Общее изменение объема (усадка) полимеризующейся системы ΔV ($м^3$ или $см^3$) связано с глубиной превращения α простым соотношением $\Delta V = \alpha m \Delta v$, где m — исходная масса мономера, соответственно *кг* или *г*; Δv — разность уд. объемов мономера и полимера, соответственно $м^3/кг$ или $см^3/г$.

Значения Δv, обусловленные изменениями структуры при образовании звена полимера из исходной мономерной молекулы, варьируются в пределах [$см^3/г$ (1 $см^3/г = 10^{-3}$ $м^3/кг$)]: тетрагидрофуран 0,11, стирол 0,16, метилметакрилат 0,29, окись этилена 0,35. Из приведенного соотношения видно, что чувствительность Д. к химич. изменениям в системе определяется, помимо значения Δv, точностью измерения усадки и общей массой исходных веществ. Эти параметры, наряду с фазовым состоянием исследуемых систем, определяют основные тенденции конструирования дилатометров.

Интерпретация результатов дилатометрич. измерений, как правило, очень проста, особенно для реакций первого порядка, по закону к-рых протекает большинство процессов инициированной и каталитич. полимеризации. В этом случае достаточно знать параметры приведенного выше соотношения для расчета глубин превращения. Уд. объемы определяют непосредственно из дилатометрич. данных или с помощью прецизионных пикнометров. Характер изменения α во времени позволяет рассчитать кинетич. параметры процесса, а в нек-рых случаях сделать выводы о его механизме.

Трактовка дилатометрич. данных несколько усложняется, когда объем системы не является аддитивной функцией объемов компонентов или если уд. объемы изменяются в ходе процесса в результате каких-либо внутренних взаимодействий. В этих случаях приведенное выше соотношение для расчета глубин превращения неприменимо и требуются дополнительные, иногда сложные градуировки или параллельное использование другого метода. Такого рода сложности ограничивают применение Д. для изучения сополимеризации, где уд. объем сополимера является функцией химич. состава, в свою очередь сложным образом связанного с условиями эксперимента. Такие проблемы могут возникнуть также при использовании прецизионной Д. для исследования процессов стереоспецифич. полимеризации, где стереоизомерный состав продукта влияет на его плотность.

Необходимо отметить, что чувствительность Д. не может быть беспредельно повышена увеличением общего реакционного объема и уменьшением диаметра измерительного капилляра. Этому препятствуют конечная точность поддержания темп-ры полимеризующейся системы (обычно не точнее 0,001 °С), искажения мениска и разрывы столба жидкости в капилляре при нарастающей вязкости системы. Последний эффект можно свести к минимуму, используя подвижную дилатометрич. жидкость или обрабатывая поверхность капилляра антиадгезионными средствами; однако эти методы не всегда допустимы в связи с высокими требованиями к чистоте.

Существенную роль в Д. играют темп-рные эффекты: в большинстве случаев полимеризация сильно экзотермична [до 2,1 *Мдж/кг* (500 *кал/г*)], и иногда тепловое расширение может даже преобладать над усадкой, особенно при проведении процессов в массе. Эффекты неизотермичности м. б. сильно снижены соответствующим подбором концентраций реагентов, а также улучшением условий теплоотдачи путем перемешивания реакционной смеси или использования дилатометров специальной конструкции, где полимеризация проводится в тонком слое. Во всяком случае, изотермичность реакционной смеси должна быть специально проконтролирована и, если разогрев не может быть абсолютно исключен, его необходимо учитывать при анализе результатов измерений. В особенности это касается начальных стадий, когда к высоким скоростям реакции часто добавляются эффекты смешения реагентов, а также самых глубоких стадий, где теплоотвод ухудшается в связи с ростом вязкости среды.

Анализ темп-рных эффектов в Д. привел, в частности, к разработке оригинального метода определения кон-

стант элементарных актов роста и обрыва цепи радикальной полимеризации. При этом дилатометрически исследуются очень короткие начальные периоды полимеризации (до 30 *сек*), когда система является практически адиабатической и тепловое расширение существенно превышает усадку.

Метод с успехом применен к нестационарной кинетике радикальной фотополимеризации ряда мономеров и развит в дальнейшем для определения теплот полимеризации.

Другой метод использования Д. для определения констант элементарных актов, также нашедший широкое применение, основан на измерении *пре-эффекта* и *пост-эффекта*.

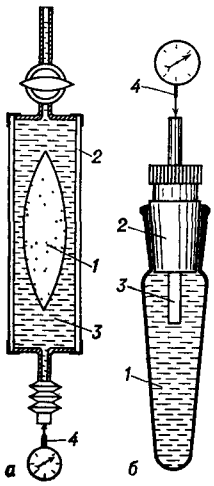


Рис. 4 Схема дилатометров специальной конструкции: *а* — с автономной ячейкой (*1* — ячейка с реакционной смесью; *2* — корпус; *3* — дилатометрич. жидкость, *4* — датчик), *б* — со штоком (*1* — реакционный объем, *2* — пробка с сальниковым уплотнением, *3* — шток, *4* — датчик).

Попытки исследования с помощью Д. более сложных с точки зрения фазового состояния и внешних условий объектов, где простые варианты неприменимы, привели к ряду оригинальных конструктивных решений, значительно расширивших общие возможности метода. Это касается в первую очередь полимеризации в высоковязких средах, *гетерофазной полимеризации*, а также процессов при высоких давлениях.

Специфика применения Д. для вязких сред состоит в непременном использовании дилатометрич. жидкости, а также предотвращении с помощью внешнего давления образования микропустот в результате нарастающих внутренних напряжений. Из применяемых для этих целей приборов следует выделить как наиболее перспективные дилатометры с автономной рабочей ячейкой (рис. 4, *а*). Принцип действия таких приборов состоит в том, что реакционную смесь помещают в гибкую рабочую ячейку (из пленки или фольги), к-рая при небольшом внешнем давлении принимает форму исследуемого образца. Заполненную ячейку помещают в измерительную часть дилатометра, к-рый заполняют дилатометрич. жидкостью, и производят измерения. Одним из преимуществ этой конструкции является отсутствие прямого контакта дилатометрич. жидкости с реакционной смесью. Другим примером ячейки универсального типа может служить дилатометр со штоком (рис. 4, *б*); шток, проходящий через уплотнение в пробке, позволяет прилагать давление к реагирующей системе и служит для передачи объемных эффектов датчику.

В эмульсионных и гетерогенно-каталитич. процессах необходимость гомогенизации требует интенсивного перемешивания. Дилатометр для эмульсионной полимеризации с мешалкой, введенной через затвор, известен давно, однако дополнительные требования (герметичность, избыточное давление) вынуждают использовать другие методы перемешивания реакционной смеси.

В качестве примера можно привести толстостенный стеклянный дилатометр с электромагнитной мешалкой, разработанный для исследования полимеризации α-олефинов на гетерогенной каталитич. системе Циглера — Натта при избыточных давлениях до 3 *Мн/м*² (30 *кгс/см*²).

Исследования полимеризации при высоких и сверхвысоких давлениях получают все большее распространение, но кинетич. методы исследования таких процессов крайне ограничены. В последнее время разработан стеклянный дилатометр с автоматической регистрацией, пригодный для исследования кинетики процессов при давлениях до 800 *Мн/м*² (8000 *кгс/см*²) и темп-рах до 200 °С.

Отчетливо проявляются тенденции к автоматизации дилатометрич. измерений, а также к получению дополнительной информации о состоянии системы комбинацией Д. с измерениями вязкости, электрич. проводимости, тепловыделения и т. д. Для автоматич. регистрации в Д. химич. и физич. процессов использовались практически все известные датчики перемещений: механические, оптические, электрические (электрич. емкость, электрич. сопротивление), электро- и оптикомеханические, электромагнитные и др. Датчики подбирают обычно применительно к специфике дилатометрич. ячейки.

Благодаря относительной простоте, широкой применимости, а также большим возможностям для автоматизации Д., наряду с *калориметрией*, является одним из основных методов исследования процессов образования и превращения макромолекул.

Лит Бартенев Г. М., Горбаткина Ю. А., Лукьянов И. А., Пласт. массы, № 1, 56 (1963), Kovacs A. J., Fortschr. Hochpolymeren-Forsch., 3, H. 3, 394 (1964), Манделькерн Л., Кристаллизация полимеров, пер. с англ., М., 1966, Die Physik der Hochpolymeren. Hrsg. v. H. A. Stuart, Bd 3, Hdlb., 1955, Makrom. Chem., 41, 86 (1960); Коршак В. В., Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, М., 1953, гл. 5. Bengough W. I., Trans. Faraday Soc., 54, 868, 1553 (1958), Burnett G. M., там же, 46, 772 (1950). *Ю.К.Годовский, К.С Казанский.*

ДИЛЬСА—АЛЬДЕРА РЕАКЦИЯ — см. *Диеновый синтез.*

ДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫЕ КАУЧУКИ — см. *Кремнийорганические каучуки.*

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА полимеров (dynamic properties, dynamische Eigenschaften, propriétés dynamiques) — свойства полимеров, характеризующие их поведение при ударных, периодических и других переменных внешних механич. воздействиях. С возрастанием скорости воздействия повышается твердость, а также изменяются другие механич. свойства полимера. Одно и то же полимерное изделие может вести себя как мягкое тело при малых скоростях нагружения и как жесткое (даже хрупкое) при больших. Д. с. полимеров часто характеризуют зависимостями важнейших механич. свойств от частоты периодич. нагрузки. При этом обычно выбирают интервал частот, соответствующий условиям эксплуатации. Не меньшее значение имеют и темп-рные зависимости механич. свойств полимеров, определяемые при заданном режиме динамич. воздействия. Эти зависимости при помощи принципа температурно-временной суперпозиции (см. *Суперпозиции принцип температурно-временной*) позволяют оценить Д. с. в очень широком интервале частот воздействия.

Различают Д. с. полимеров при больших скоростях однократного нагружения (удар) и при периодич. воздействиях с различными частотами. Наиболее просто Д. с. определяются при синусоидальном воздействии с малой амплитудой, когда выполняется прямая пропорциональность между напряжением и деформацией, т. е. верны соотношения теории линейной вязкоупругости (см. *Кельвина модель*). В этом случае для характеристики Д. с. используют понятия о комплексных модуле Юнга E^* либо модуле сдвига G^* (см. *Модуль*) или об операторных модулях упругости (см. *Больцмана — Вольтерры уравнения*). При периодических механич. воздействиях часть подводимой извне энергии вследствие *релаксационных явлений* необратимо рассеивается, чем обусловлены механич. потери, приводящие

иногда к значительному разогреву полимерных изделий при тяжелых циклич. режимах эксплуатации. Другим важным примером проявления Д. с. служит свободное сокращение предварительно растянутых высокоэластичных образцов, когда скорость сокращения определяется чувствительной к структурным изменениям скоростью распространения упругого импульса. Еще одним комплексом Д. с. являются акустические и ультраакустические свойства полимеров, характеризуемые температурно-частотными зависимостями скорости звука и коэффициента поглощения звука. В таблице приводятся примеры зависимости Д. с. полимеров, находящихся в различных физич. состояниях, от частоты внешнего воздействия и темп-ры.

Для изучения Д. с. используют методы свободных затухающих колебаний, резонансных и нерезонансных колебаний, акустический и ультраакустический, ударных воздействий (напр., определение эластичности по отскоку). Исследования Д. с. могут проводиться при любом виде деформации, однако наиболее распространены измерения при простом сдвиге и одноосном растяжении. Д. с. полимеров зависят от значения деформации или напряжения, а также от временных и темп-рных характеристик воздействия. При повышении частоты нагрузки или уменьшении темп-ры увеличивается модуль упругости и изменяются механич. потери, проходящие через максимум. Д. с. данного полимера определяются особенностями протекающих в нем релаксационных процессов. Т. к. релаксационный спектр полимеров широк, то исчерпывающую информацию об особенностях Д. с. можно получить лишь на основании измерений, проведенных в диапазоне частот ω от 10^{-3} до 10^{10} *гц* (от 1 *мгц* до 10 *Ггц*) или в более узком диапазоне частот, но в широком интервале темп-р (в соответствии с принципом температурно-временной суперпозиции). Изменение темп-ры на 5—10° С обычно приводит к такому же изменению E^* и G^*, как изменение ω на один десятичный порядок.

Зависимость динамических свойств некоторых полимеров, находящихся в различных физических состояниях, от частоты нагружения и темп-ры

Полимер	Температура, К	Частота, *гц*	Модуль упругости, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	Механич. потери, tg σ
Бутадиен-стирольный каучук	243	10^3	200 (2000)	$2,1\cdot10^{-1}$
То же	323	10^3	2 (20)	$3,2\cdot10^{-1}$
То же	293	10^2	4 (40)	$2,6\cdot10^{-1}$
		10^7	6000 (60 000)	$1,2\ 10^{-2}$
Полиметилметакрилат аморфный	223	1,67	4400 (44000)	$2,4\ 10^2$
То же	323	1,67	2300 (23000)	$6\cdot10^2$
То же	273	0,0167	2800 (28000)	$9,2\ 10^{-2}$
		16,7	3700 (37000)	$1,1\cdot10^{-2}$
Полистирол аморфный	223	1,67	3500 (35000)	$9\ 10^{-3}$
То же	323	1,67	2900 (29000)	$2\ 10^{-2}$
То же	273	0,0167	3100 (31000)	$4,6\ 10^{-2}$
		16,7	3400 (34000)	$9,8\cdot10^{-3}$
Полиэтилентерефталат кристаллический	293	10^5	4500 (45000)	$3\ 10^{-2}$
То же	343	10^5	3600 (36000)	$3,7\ 10^{-2}$
То же	313	10^2	3100 (31000)	$4,2\ 10^{-2}$
		10^7	4200 (42000)	$2,9\ 10^{-2}$

При изменении ω от 10 *мгц* до ~100 *гц* для изучения Д. с. полимеров чаще всего используют синусоидальное нагружение. Если напряжение σ изменяется по такому закону, то деформация D также синусоидальна, но отстает по фазе от σ на угол δ, т. е. $\sigma=\sigma_0\sin\omega t$, $D=D_0\sin(\omega t-\delta)$. В диапазоне частот 1 *гц* — 10 *кгц* для изучения Д. с. применяют различные резонансные методы или методы вынужденных нерезонансных колебаний. Начиная с частоты 1 *кгц* обычно используют методы, основанные на распространении в образцах звуковых и ультразвуковых упругих волн. Для частот, не превышающих 100 *кгц*, удается исследовать сдвиговую и одноосную деформацию растяжения или сжатия. Измерения чаще проводят в низко- и среднечастотных диапазонах, т. к. при этом более четко разделяются релаксационные процессы различной природы.

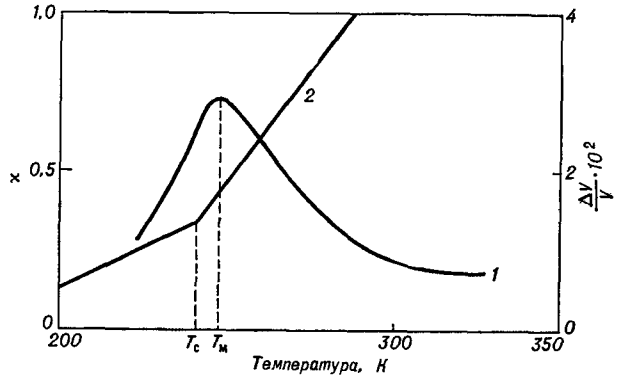


Рис. 1. Температурные зависимости различных механических и структурных характеристик для бутадиен-нитрильного каучука (СКН-40); *1* — коэффициент механических потерь $\varkappa$ при частоте $\nu=\frac{\omega}{2\pi}=1,67$ *гц*; *2* — относительное изменение объема $\Delta V/V$ при охлаждении со скоростью 3°С/*мин* (V — объем при 0 °С, T_c и $T_м$ — темп-ры соответственно структурного и механич. стеклования).

Д. с. в различных темп-рных интервалах и для разных физич. состояний полимеров существенно различаются, что связано с особенностями механизмов релаксационных процессов, доминирующих в данных условиях. Наиболее ярко релаксационный характер Д. с. проявляется в области структурных переходов, напр.

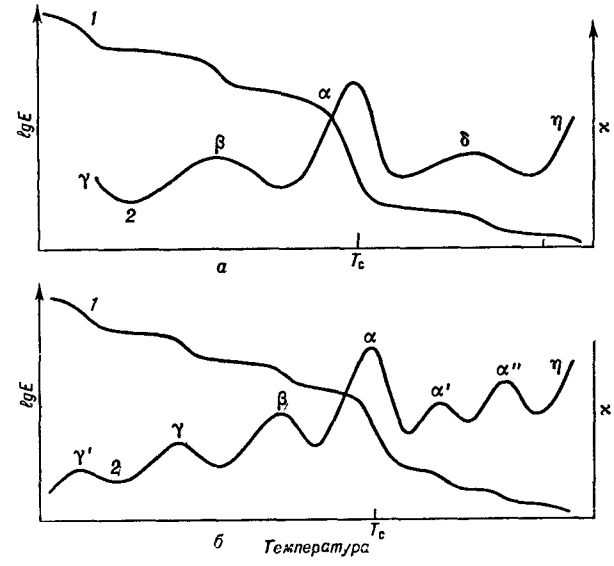


Рис. 2. Схематическое изображение температурных зависимостей логарифма динамического модуля упругости E (*1*) и коэффициента механических потерь $\varkappa$ (*2*): *а* — для каучукоподобных линейных и сшитых полимеров, *б* — для твердых частично кристаллических полимеров (α, β, γ, δ, η — условные обозначения различных областей релаксации).

при переходе из высокоэластического в стеклообразное состояние, где модуль упругости увеличивается в тысячи раз, а механич. потери проходят через максимум (рис. 1). Структурные переходы обусловлены разными молекулярно-кинетич. процессами. Переход, связан-

ный с процессом механич. стеклования и проявляющийся при темп-рах выше темп-ры структурного стеклования T_c, определяемого по температурной зависимости объема полимера, принято называть областью α-релаксации. У каучукоподобных и твердых полимеров (рис. 2 *а* и *б*) в широком интервале темп-р проявляется несколько областей релаксации (α, β, γ, δ, η и др.), относящихся к различным молекулярным механизмам. У твердых аморфных полимеров, имеющих по сравнению с каучуками, вообще говоря, более сложное строение, в широком интервале темп-р проявляется большее число областей релаксации. В стеклообразном физич. состоянии движение сегментов макромолекул затруднено, часть структурных переходов «замораживается» и подвижны лишь боковые заместители и отдельные атомные группы в основных цепях и ответвлениях.

В кристаллич. полимерах характер изменения Д. с. в широком интервале темп-р в значительной степени изменяется, что связано с различиями релаксационных процессов в областях разной молекулярной упорядоченности и на их границах.

Лит.: Александров А. П., Лазуркин Ю. С., ЖТФ, 9, 1249, 1261 (1939); Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В., Науч. и рез., № 8, 18 (1960), Ферри Дж., Вязкоупругие свойства полимеров, пер. с англ., М., 1964, Релаксационные явления в твердых телах, в сб.: Труды IV Всесоюзной научной конференции, М., 1968, с. 58, 562, 566, 685, Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В., Механика полимеров, 5, № 1, 30 (1969). *Г.М.Бартенев, Ю.В Зеленев.*

ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ макромолекул (dipole moment, Dipolmoment, moment dipolaire) — произведение электрич. заряда q на расстояние l между центрами распределения положительных и отрицательных зарядов в макромолекуле $\mu = ql$; одна из характеристик структуры вещества. Д. м. измеряют в единицах Дебая (D) или в кулон-метрах ($к \cdot м$) [$1D = 10^{-18}$ ед. дипольного момента СГС$=3{,}33564 \cdot 10^{-30}$ $к \cdot м$].

Измерения Д. м. связаны с определением диэлектрич. проницаемости и расчетом диэлектрич. поляризации, так как Д. м. определяет поведение материала в электрич. поле (см. *Диэлектрическая проницаемость*). Связь между Д. м. и диэлектрич. проницаемостью ε выражается ф-лой (в единицах СГС)

$$\mu^2 = \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon g}\left(\frac{3}{n^2+2}\right)^2 \frac{kTv}{4\pi N_A}$$

где n —показатель преломления; k—постоянная Больцмана; T — абсолютная темп-ра; N_A — число Авогадро; v — молярный объем; g — молекулярный параметр, зависящий от структуры вещества и характеризующий заторможенность внутреннего вращения. В единицах СИ ф-ла записывается с исключением 4π из знаменателя правой части.

Наиболее строгое определение Д. м. основано на измерениях ε в газе при отсутствии взаимодействия между молекулами; в этом случае Д. м. является характеристикой изолированной молекулы. Для определения Д. м. широко применяют метод полярных р-ров, к-рый позволяет определять Д. м. экстраполяцией к бесконечному разбавлению. Зная Д. м., можно охарактеризовать химич. состав молекулы, симметрию распределения зарядов в молекуле, наличие изомерии, расположение радикалов в сложных органич. соединениях.

Д. м. макромолекулы равен векторной сумме Д. м. полярных групп, распределенных вдоль цепи. Поэтому значение Д. м. всей макромолекулы определяется в первую очередь конформационными характеристиками полимерной цепи. Так, для гибких, свободно сочлененных макромолекулярных цепей, образующих статистич. клубки, среднеквадратичное значение Д. м. определяется из соотношения $M^2 = N\mu_0^2$, где N — число полярных групп в цепи, равное в общем случае степени полимеризации; μ_0 — дипольный момент полярной группы. Для клубкообразных полимерных цепей без жесткой вторичной структуры с учетом заторможенности внутреннего вращения $M^2 = gN\mu_0^2$. Для цепи с жесткой структурой (типа α-спирали в случае синтетич. *полипептидов*) $M^2 = N^2\mu_0^2$. Поэтому для полимерных клубков независимо от того, находится ли полярная группа в боковой или основной цепи, Д. м. макромолекулы составляет обычно десятки единиц Дебая, тогда как Д. м. синтетич. полипептидов с жесткой α-спиральной структурой при сопоставимых значениях N достигает тысяч единиц Дебая.

Определение Д. м. макромолекул проводится в основном с целью изучения: 1) заторможенности внутреннего вращения в гибких макромолекулах, содержащих полярные группы в основной и боковых цепях; 2) вторичной структуры и конформационных переходов в жесткоцепных полимерах.

Значение g определяется путем сопоставления Д. м., рассчитанного на одно мономерное звено в цепи $[(M^2/N)^{1/2}]$, и Д. м. модельного низкомолекулярного соединения (чаще всего гидрированного мономера), определенных в одних и тех же условиях (растворитель, темп-ра). Заторможенность внутреннего вращения, характеризуемая параметром g, при прочих равных условиях проявляется сильнее в полимерах с бо́льшим значением Д. м. мономерной единицы. При одном и том же значении Д. м. мономерного звена на заторможенность внутреннего вращения существенно влияет изомерия в строении боковой группы. Образование водородных связей в полимерных цепях также непосредственно фиксируется по изменению Д. м.

Чувствительность Д. м. к взаимодействиям ближнего порядка в полимерах сделали возможным использование этого показателя для оценки стереорегулярности макромолекулярных цепей. Этот метод основан на различной заторможенности внутреннего вращения в полимерах разной микротактичности, что отражается на значениях $(M^2/N)^{1/2}$ и g. При исследовании сополимеров значения Д. м. дают информацию о том, как расположены мономерные звенья в микроструктуре цепи (статистич. чередование или блоки).

Изучение микроструктуры макромолекул с помощью Д. м. целесообразно, если основное внимание уделяется исследованию молекулярного взаимодействия ближнего порядка. В случае жесткоцепных полимеров измерение Д. м. успешно используется при изучении вторичной спиральной структуры (синтетич. полипептиды) и является источником информации о конформациях и конформационных переходах в полимерных цепях.

Ниже приведены значения Д. м. (в D), рассчитанные на мономерное звено $[(M^2/N)^{1/2}]$, для полимеров с различной структурой (во всех случаях, за исключением поливинилхлорида, в качестве растворителя использовали бензол, для поливинилхлорида — диоксан):

Поли-*n*-хлорстирол	1,45	(30 °С)
Поливинилацетат	1,83	(20 °С)
Поливинилхлорид	1,61—1,68	(25 °С)
Поливинилизобутиловый эфир	1,07	(25 °С)
Полиэтилакрилат	1,58	(20 °С)
Полиметилметакрилат	1,35	(20 °С)
Полиизопрен	0,28	(25 °С)
Полихлоропрен	1,45	(20 °С)
Полиэтиленоксид	1,09	(20 °С)

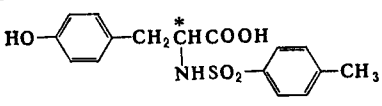
Лит. Михайлов Г П., Вуршгейн Л. Л., УФН, 74, в 1, 3 (1961), Бирштейн Т. М., Птицын О Б, Конформации макромолекул, М, 1964 *Л Л. Бурштейн.*

ДИСИНДИОТАКТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ — см. *Дитактические полимеры.*

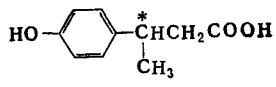
ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ РАДИКАЛОВ — см. *Обрыв цепи, Радикальная полимеризация.*

ДИССИММЕТРИЧЕСКИЕ ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ (dissymmetrical ion exchange resins, dissymmetrische Ionenaustauscherharze, résines échangeuses d'ions dissymmétriques) — полиэлектролиты, содержащие в макромолекуле диссимметрич. звенья (диссимметрической, или хиральной, наз. структуру, не имеющую зеркально-поворотной оси симметрии, т. е. такой оси, при повороте вокруг к-рой на определенный угол и последующем зеркальном отражении в плоскости, перпендикулярной к оси, получается структура, идентичная исходной). Диссимметрия молекулы — необходимое и достаточное условие ее оптич. активности (т. е. способности поворачивать плоскость поляризации проходящего через вещество поляризованного луча света на определенный угол). Оптич. активность Д. и. с. может быть обнаружена, если они находятся в р-ре или в виде прозрачного монолитного блока, а это возможно лишь в исключительных случаях. Поэтому часто используемое название «оптически активные ионообменные смолы» недостаточно строго.

Д. и. с. впервые были синтезированы в 1952 Баннетом и Мерксом конденсацией формальдегида с оптически активным N-(*n*-толуолсульфонил)-L-тирозином (I) или β-(*n*-оксифенил)масляной кислотой (II). Аналогичным путем были получены Д. и. с. на основе L-тирозина.



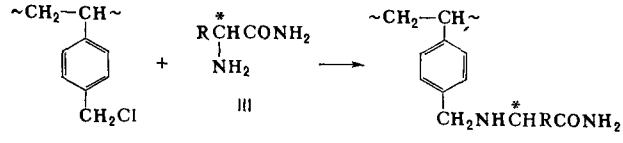
I



II

Другой путь синтеза — введение диссимметрического компонента в уже готовую макромолекулу. Так, Д. и. с. были получены обработкой карбоксильных групп полиакриловой кислоты хлористым тионилом с последующей этерификацией образовавшихся хлорангидридных групп вторичными спиртовыми группами хинина.

Перспективный путь синтеза — аминирование хлорметилированных сополимеров стирола с дивинилбензолом (ниже на схеме приведены только звенья стирола) оптически активными аминами, напр. алкалоидами, N,N-диметил-α-фенилэтиламином или α-аминокислотами и их производными (III):



Использование Д. и. с. в процессах хроматографии лигандов положено в основу нового принципа расщепления рацемич. соединений, напр. аминокислот, оксикислот и др., на оптически активные компоненты. Д. и. с. могут найти применение также в качестве асимметризующих катализаторов в асимметрич. органич. синтезе.

Лит. Рогожин С. В., Даванков В. А., Успехи химии, **37**, № 7, 1327 (1968), Buss D. R., Vermeulen T., Ind Eng. Chem., **60**, № 8, 12 (1968); Рогожин С. В., Даванков В. А., ДАН СССР, **192**, № 6, 1288 (1970), Losse G., Kuntze K., Ztschr. f. Chem., **10**, № 1, 22 (1970).

В. А. Даванков.

ДИТАКТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ (ditactic polymers, ditaktische Polymere, polymères ditactiques) — полимеры, содержащие в элементарном звене —CHR—CHR′ — два атома углерода с заместителями, регулярное чередование стерич. ориентации к-рых таково, что макромолекула является изотактич. или синдиотактич. относительно всех стерически однотипно (*d* или *l*) замещенных атомов углерода, если каждый тип рассматривать в отдельности. Т. о., изо- или синдиотактичность в Д. п. определяется взаимным расположением одинаковых (и по строению, и по пространственному расположению) заместителей. Помимо двух атомов

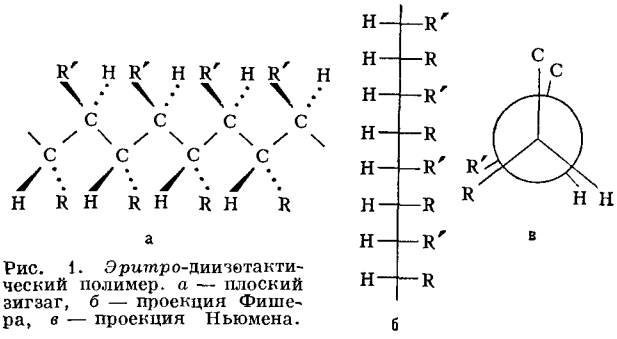


Рис. 1. *Эритро*-диизотактический полимер. *а* — плоский зигзаг, *б* — проекция Фишера, *в* — проекция Ньюмена.

углерода, в элементарное звено Д. п. могут входить гетероатомы, напр. кислород в полимерах окисей дизамещенных этиленов.

Из определения Д. п. следует, что диизотактич. и дисиндиотактич. макромолекулы могут иметь по две стереоизомерных формы. Для обозначения этих форм предложены приставки *эритро* и *трео*, заимствованные из классич. стереохимии органич. соединений. У *эритро*-диизотактич. полимера конфигурации двух углеродных атомов его элементарного звена одинаковы. Если изобразить основную цепь макромолекулы такого полимера в виде вытянутого плоского зигзага, то все заместители R расположатся по одну сторону плоскости, а заместители R′ — по другую (рис. 1). В фишеровской проекции эта форма имеет все заместители по одну сторону линии, символизирующей основную цепь. Наконец, в проекции Ньюмена в *эритро*-форме одинаковые заместители оказываются друг против друга. У *трео*-диизотактич. полимера конфигурации углеродных атомов элементарного звена противоположны (рис. 2). Дисиндиотактич. полимер имеет такое чередование центров стереоизомерии вдоль цепи, что в макромолекуле реализуется синдиотактич. расположение одинаковых заместителей (рис. 3). В дисиндиотактич. макромолекуле *эритро*- и *трео*-формы не отличаются. Реальные же полимеры будут отличаться концевыми группами.

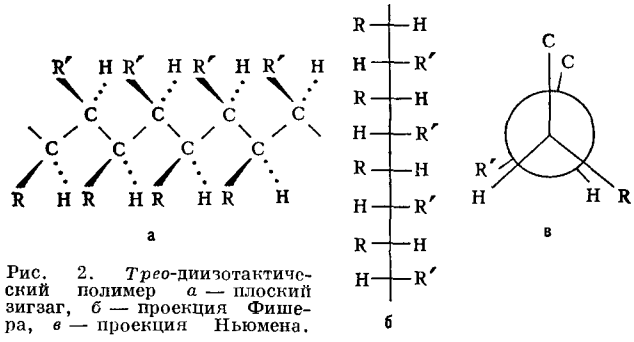


Рис. 2. *Трео*-диизотактический полимер *а* — плоский зигзаг, *б* — проекция Фишера, *в* — проекция Ньюмена.

Для построения Д. п. циклич. олефинов следует соседние с двойной связью мономера атомы кольца считать ее заместителями. Тогда оказывается, что в *эритро*-форме соседние с кольцом атомы главной цепи находятся в *цис*-положении относительно кольца, а в *трео*-форме — в *транс*-положении.

Для обозначения Д. п. предложены приставки, образованные начальными буквами соответствующих терминов: *eit* — *эритро*-диизотактич., *tit* — *трео*-диизотактич., *est* — *эритро*-дисиндиотактич., *tst* — *трео*-ди-

синдиотактич. Напр., *eit*=[—CH(CH_3)CH(C_2H_5)—]$_n$— *эритро*-диизотактич. полипентен-2.

Число известных Д. п. невелико, что объясняется трудностями полимеризации 1,2-дизамещенных этиленов, особенно с образованием стереорегулярных полимеров. Первоначально представление о Д. п. было

Рис. 3. Дисиндиотактический полимер *а* — плоский зигзаг, *б* — проекция Фишера.

выдвинуто Натта и его сотрудниками при изучении с помощью спектроскопич. и рентгеноструктурных методов стереорегулярного дейтерополипропилена, в к-ром дейтерий играет роль второго заместителя при двойной связи мономера. В дальнейшем удалось подтвердить эти представления на примере полимеров β-хлорвиниловых и алкениловых эфиров, полученных катионной полимеризацией. Так, поли-*транс*-1-хлор-2-*н*-бутоксиэтилен имеет спиральную структуру с шагом 3_1 и периодом идентичности 0,65±0,01 *нм* (6,5±0,10Å). Изучение конформаций этого полимера позволило приписать ему *трео*-диизотактич. структуру. Получены кристаллич. стереорегулярные сополимеры этилена с циклопентеном или циклогексеном. Удалось также осуществить стереоспецифическую полимеризацию циклобутена и бензофурана. Известны Д. п. окисей *цис*- и *транс*-бутенов-2.

Д. п., как и другие стереорегулярные полимеры, отличаются от соответствующих атактических полимеров пониженной растворимостью и повышенными темп-рами плавления. По нек-рым патентным сведениям, они имеют хорошие механич. свойства. Дитактич. поли-β-хлорвиниловые эфиры дают высококристаллические волокна.

Лит.: Huggins M. von [u. a.], Makrom. Chem., 82, 1 (1965), Pure Appl. Chem., 12, № 1—4, 645 (1966). Пространственные эффекты в органической химии, под ред. М. Ньюмена, пер. с англ., М., 1960, с. 16; Натта Д. [и др.], Хим. и технол. полимеров, № 2, 5 (1963); и х ж е, там же, № 7, 10 (1964), и х ж е, там же, № 9, 9 (1961); Barlow M., J. Polymer Sci., A—24, № 1, 121 (1966).

С. С. Скороходов.

ДИФЕНИЛОКСИД-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ — см. *Углеводород-формальдегидные смолы.*

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ полимеров (differential thermal analysis, Differentialthermoanalyse, analyse thermique différentielle) — метод физико-химич. анализа, применяемый для изучения процессов, к-рые возникают в полимерных телах при нагреве или охлаждении. Метод заключается в измерениях разности темп-р между исследуемым образцом и «инертным» веществом при непрерывном нагреве (реже — охлаждении). Инертным считают вещество, не претерпевающее в данном темп-рном интервале никаких термич. превращений; обычно инертным веществом служит Al_2O_3. Д. т. а. — один из методов термич. анализа, объединяемых в отечественной литературе термином «термография». При термографич. исследовании полимеров обычно применяют именно этот метод, в связи с чем в физике и химии полимеров Д. т. а. стал синонимом термографии.

Схема прибора для проведения Д. т. а. приведена на рис. 1. Измерения чаще всего проводят в условиях равномерного нагрева, причем, кроме разности темп-р (дифференциальная запись), обычно регистрируется и темп-ра образца (простая запись). Если при нагреве в образце не происходит никаких физич. и химич. процессов, то разность темп-р остается постоянной и дифференциальная кривая идет примерно параллельно оси времени τ (основная линия, рис. 2). Если же изменяется физич. состояние образца или происходит химич. реакция, то дифференциальная кривая отклоняется от основной линии. Изменения, сопровождающиеся тепловыми эффектами, проявляются в виде пиков на дифференциальной кривой. На термограммах экзотермич. эффектам обычно соответствуют пики, расположенные над основной линией, а эндотермич. эффектам — расположенные под основной линией.

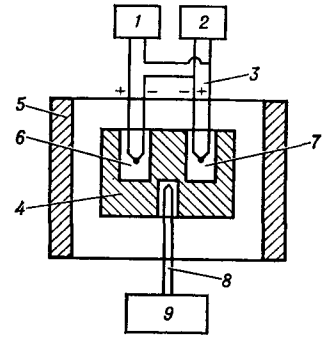


Рис. 1. Схема прибора для дифференциального термического анализа полимеров: *1* — регистратор разности темп-р; *2* — регистратор темп-ры образца, *3* — комбинированная термопара, *4* — блок, в к-рый помещают исследуемый образец и инертное вещество, *5* — печь; *6* — ячейка с инертным веществом, *7* — ячейка с исследуемым образцом, *8* — термопара печи, *9* — программный регулятор нагрева печи.

Если превращения в образце не сопровождаются тепловыми эффектами, а связаны лишь с изменением теплоемкости, то на термограммах фиксируются характерные отклонения дифференциальной кривой от основной линии. Основной количественной информацией, получаемой из термограмм, являются темп-рные характеристики превращений.

Для Д. т. а. обычно берут навески порядка 0,3—1,0 *г*, скорости нагрева чаще всего составляют 1—10 °C/*мин* (в последнее время навески стремятся уменьшить до нескольких *мг*, а скорость нагрева увеличить до 50 °C/*мин* или же сделать меньше 1 °C/*мин*). Темп-рные

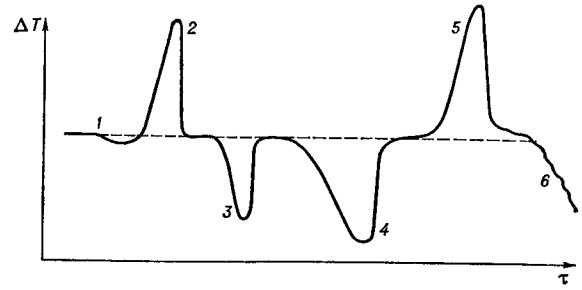


Рис. 2. Характер проявления на термограмме (схема) основных физических процессов в полимерах (пунктиром показана основная линия): *1* — стеклование, *2* — «холодная» кристаллизация; *3* — переход кристалл — кристалл; *4* — плавление, *5* — окисление, *6* — деструкция.

измерения регистрируются автоматически с помощью светового луча на фотобумаге (пирометр Курнакова) либо с использованием автоматич. электронных потенциометров.

Анализ термограмм в ряде случаев затруднен в связи с тем, что различные по своей природе физич. и химич. процессы отображаются на термограммах одинаково. Поэтому для выяснения природы процесса иногда проводят серию экспериментов. Часто для облегчения анализа термограмм применяют Д. т. а. в комплексе

с др. методами физико-химич. анализа (напр., с термогравиметрией, микроструктурными исследованиями).

Исследование физических процессов. Основные процессы, к-рые удается исследовать методом Д. т. а.,— плавление, кристаллизация из расплава, «холодная» кристаллизация, переходы типа кристалл — кристалл и стеклование (см. рис. 2).

При переходе полимера из стеклообразного в высокоэластическое или вязкотекучее состояние изменяется его теплоемкость, что приводит к характерному скачку на дифференциальной кривой. При благоприятных условиях Д. т. а. позволяет определить темп-ру этого перехода. За темп-ру стеклования обычно принимают начало резкого отклонения дифференциальной кривой от основной линии. Значения темп-р стеклования, найденных с помощью Д. т. а. для таких аморфных полимеров, как полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат и др., хорошо согласуются с данными др. методов. Сложнее определить темп-ру стеклования кристаллич. полимеров. Для этого необходимы высокая стабильность основной линии и высокая чувствительность регистрирующих приборов, поскольку отклонение дифференциальной кривой от основной линии в этом случае очень незначительно.

Кристаллизация полимеров сопровождается выделением теплоты, что на термограммах выражается экзотермич. пиком в том случае, если в данном темп-рном интервале скорость кристаллизации выше скорости охлаждения или нагрева. Однако отсутствие экзотермич. пиков на термограммах (напр., у натурального каучука, изотактического полистирола) не является еще доказательством того, что кристаллизация в данной темп-рной области не происходит. Характерными точками пика являются темп-ры его начала, максимума и окончания. Темп-ры, соответствующие началу и максимуму пика, обычно можно определить довольно точно. Темп-ру же окончания кристаллизации иногда определить довольно трудно, т. к. возвращение дифференциальной кривой к основной линии м. б. медленным. Кроме темп-рных характеристик кристаллизации, по термографич. кривым могут быть сделаны качественные выводы о характере протекания кристаллизации, о влиянии на кристаллизацию скорости охлаждения, мол. массы, термич. предыстории аморфного полимера и др.

Особенно часто с помощью Д. т. а. исследуют плавление полимеров: темп-рный интервал и темп-ру плавления, влияние отжига и закалки на характер плавления, изменение темп-ры плавления под влиянием различных факторов и др. Из-за дефектности кристаллич. структуры полимеров плавление их практически всегда происходит не в строго определенной точке, а в темп-рном интервале, ширина к-рого зависит в первую очередь от таких факторов, как регулярность строения макромолекул и термич. предыстория образца. Д. т. а. позволяет оценить влияние этих факторов на плавление. В термографич. экспериментах темп-рой плавления полимера обычно считают темп-ру, соответствующую максимуму пика дифференциальной записи; начало плавления определяют по началу резкого отклонения дифференциальной кривой от предшествующего хода. Темп-ра максимума пика существенно зависит от скорости нагрева. При малых скоростях появляется возможность рекристаллизации в области плавления, что может привести к повышению темп-ры плавления. При высоких скоростях темп-ра плавления может повыситься в результате перегрева, вызываемого кинетич. факторами (напр., при скоростях нагрева порядка 50° С/*мин* повышение темп-ры плавления политетрафторэтилена составляет ок. 30° С). При обычных скоростях нагрева (1—10° С/*мин*) перегрев, как правило, не наблюдается. Темп-ра начала плавления от скорости нагрева не зависит, однако точно определить ее значительно сложнее, чем температуру максимума пика.

Характерным для многих полимеров является случай, когда термографич. кривая в области плавления полимера характеризуется не одним пиком, а двумя или несколькими, причем эти пики могут четко не разделяться, а переходить один в другой. Причиной этого у гомополимеров чаще всего является наличие кристаллитов различной степени совершенства, что м. б. обусловлено как термич. предысторией образца, так и др. причинами (напр., слишком широким молекулярно-массовым распределением). В нек-рых случаях появление более чем одного пика на кривой плавления полимера связано со способностью полимера существовать в нескольких различных кристаллографич. модификациях (напр., для гуттаперчи, политетрафторэтилена, *транс*-полибутадиена, нек-рых полиэфиров и полибутена-1). Расшифровка термограмм, на к-рых наблюдается несколько пиков в области плавления, связана с определенными трудностями, поскольку по виду таких термограмм нельзя заключить, чем это обусловлено: различием в степени совершенства кристаллитов или полиморфизмом полимера. Ответ может быть получен лишь с привлечением других методов, и, в первую очередь, рентгенографич. анализа полимеров. Для блок- и привитых сополимеров, систем типа полимер — низкомолекулярное вещество, полимер — полимер (смеси и сплавы) и др. расшифровка термограмм обычно затруднительна.

При определенных условиях по термограммам можно не только определить темп-рные интервалы переходов, но и рассчитать тепловые эффекты, к-рыми сопровождаются такие переходы (по площадям пиков на термограммах). Однако точность таких расчетов при использовании обычной термографич. аппаратуры, как правило, невысока. Поэтому на основе Д. т. а. разработаны методы определения темп-рной зависимости теплоемкости и тепловых эффектов полимеров (т. наз. динамическая калориметрия) и создана соответствующая аппаратура, позволяющая значительно повысить точность измерений.

Исследование химических процессов. С помощью Д. т. а. изучают процессы получения полимеров и химич. реакции в полимерах, сопровождающиеся тепловыми эффектами (окисление, сшивание, деструкция и др.). По положению и виду пиков на термограмме м. б. определены оптимальные темп-рные условия процесса образования полимера, прослежены отдельные стадии процесса и изучено влияние состава исходных смесей на кинетику реакции. С помощью Д. т. а. были исследованы нек-рые реакции поликонденсации, полимеризации (в том числе радиационной и твердофазной), отверждения и др.

Д. т. а. широко используют для определения изменений в полимерах, обусловленных протеканием химич. реакций. На основе термограмм можно определить оптимальные темп-рные условия процесса вулканизации, а в отдельных случаях и степень сшивки, а также изучить действенность различных *вулканизующих агентов* и *активаторов вулканизации*. Сравнением двух термограмм, полученных на воздухе и в атмосфере инертного газа, м. б. охарактеризована способность полимера к окислению и выявлены отдельные стадии этого процесса. Широко применяют Д. т. а. для оценки термич. стабильности и термодеструкции полимеров. Кроме определения темп-рных характеристик этих процессов, сделана попытка расчета кинетич. параметров термодеструкции нек-рых полимеров (напр., полипропилена). Более детальные сведения о механизме термодеструкции полимеров дает совмещение Д. т. а. с *термогравиметрией* полимеров и с анализом продуктов разложения.

Лит.: Берг Л Г., Введение в термографию, М., 1969, Пилоян Г. О., Введение в теорию термического анализа, М. 1964, Новейшие методы исследования полимеров, пер. с англ., под ред. В. А. Каргина и Н. А. Платэ, М., 1966, с. 236, Аналитическая химия полимеров, пер с англ под ред А. А. Арест-Якубовича, т. 2, М, 1965, с. 135, Тейтельбаум Б.Я., Аношина Н. П., Усп. химии, **36**, 142 (1967), J. Polymer Sci., **C 6** (1964), Smothers W. J., Chang Y., Handbook of differential thermal analysis, N. Y., 1966. *Ю. Н. Годовский.*

ДИФФУЗИОННОЕ ДВИЖЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ (diffusion motion of macromolecules, Diffusionsbewegung von Makromolekülen, mouvement de diffusion des macromolécules) — микроскопически направленный перенос макромолекул в р-ре (в блочных полимерах Д. д. м. пренебрежимо мало), возникающий вследствие наличия градиента концентрации dc/dx растворенного полимера в нек-ром направлении x. При этом на каждую i-ю макромолекулу из n, находящихся в р-ре, действует сила, пропорциональная градиенту химич. потенциала $\partial G_i/\partial x$:

$$F=(1/n)(\partial G_i/\partial x)=$$
$$=kT(\partial \ln c_i/\partial x)\left[1+\partial \ln \gamma_i/\partial \ln c_i\right] \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абс. темп-ра; γ_i — коэфф. активности i-го компонента вещества. Для разб. р-ров $\partial \ln\gamma_i/\partial \ln c_i=0$ и скорость перемещения частицы равна

$$u=F/f=(kT/f)(1/c_i)(\partial c_i/\partial x) \quad (2)$$

где f — коэфф. внутреннего трения.

Молекулярно-кинетич. механизм диффузии растворенного вещества не имеет ничего общего с механизмом диффузии газов, т. к. по своей природе сила F связана с явлением осмоса, к-рое, несмотря на внешнюю аналогию формул, нельзя трактовать с позиций кинетич. теории газов. Элементарные движения макромолекулы обусловлены т. наз. микроброуновым движением, т. е. броуновым движением статистически независимых участков цепей (сегментов, или статистич. элементов, см. *Гибкость макромолекул*). В результате последовательности элементарных перескоков сегментов, трактуемых с позиций кинетич. теории жидкостей, в направлении x смещается макромолекула в целом.

Поток вещества L, прошедший через единицу площади в единицу времени, определяется первым законом Фика

$$L=-uc=-D(\partial c_i/\partial x) \quad (3)$$

где D — коэффициент диффузии вещества, характеризующий поток при $\partial c/\partial x=1$. Из (2) и (3) получается выражение, являющееся законом Эйнштейна:

$$D=kT/f \quad (4)$$

D чаще всего выражают в единицах Фика, равных 10^{-7} *см*^{2}/*сек*.

Обычно при интерпретации экспериментальных результатов исходят из определенных моделей макромолекул, описывающих их геометрию и гидродинамич. свойства. Простейшая модель — жесткая сферич. частица. Если ее размеры достаточно велики, чтобы рассматривать растворитель как сплошную среду, то

$$f=f_0=6\pi\eta_0 R \quad (5)$$

где R — радиус частицы; η_0 — динамич. вязкость растворителя; f_0 — коэфф. трения сплошной (или жесткой) сферич. частицы.

Если частица может моделироваться жестким эллипсоидом вращения с отношением полуосей p и размером большей оси l, то при равных объемах сферы и эллипсоида для последнего

$$f=\frac{3\pi\eta_0 l}{\ln 2p} \quad (6)$$

Если пренебречь сольватацией растворителя, то по табулированным значениям «коэфф. асимметрии» f/f_0 можно определить значение p. Современные гидродинамич. теории исходят из моделей, учитывающих дискретное распределение звеньев внутри объема, занимаемого молекулой, а также взаимодействие сегментов между собой при их движении в вязком растворителе. При отсутствии взаимодействия между сегментами («свободно протекаемая» молекула) силы трения, действующие на них при поступательном перемещении молекулы, складываются и коэфф. трения молекулы f становится равным сумме коэфф. трения сегментов, т. е. пропорциональным степени полимеризации. В теории Дебая — Бики макромолекулы моделируются сферой с радиусом R_s, равномерно заполненной звеньями, к-рые рассматриваются как сферич. бусинки. Коэфф. трения для такой молекулы равен

$$f=6\pi\eta_0 R_s\psi(\sigma) \quad (7)$$

где $\psi(\sigma)$ — табулированная функция гидродинамич. проницаемости. Если $\psi(\sigma)=0$, молекула полностью протекаема растворителем, если $\psi(\sigma)=1$, то (7) переходит в (5) — ф-лу Стокса.

Более реалистична модель Кирквуда — Райзмана, в к-рой полимерная цепь рассматривается в виде пространственной цепочки шарнирно соединенных между собой $2N+1$ сферич. бусинок. Каждой бусинке приписывают коэфф. трения ξ. Коэфф. трения таких молекул находят усреднением по всем возможным конформациям полимерной цепи:

$$f=\frac{N\xi}{1+{}^8/_3 x}\ ;\ x=\frac{\xi N^{1/2}}{(6\pi^3)^{1/2}\eta_0 A} \quad (8)$$

где A — длина статистич. элемента (см. *Гибкость макромолекул*). Функция x имеет тот же физич. смысл, что и $\psi(\sigma)$, и характеризует гидродинамич. взаимодействия, или протекаемость, макромолекулы. При достаточно большом гидродинамич. взаимодействии, т. е. большой степени полимеризации, когда ${}^8/_3 x\gg 1$,

$$f={}^3/_8 N^{1/2}A\eta_0\sqrt{6\pi^3}=P\eta_0\langle\overline{h^2}\rangle^{1/2} \quad (9)$$

где P — универсальный коэфф., практически нечувствительный к конформации и равный 5,1; $\langle\overline{h^2}\rangle^{1/2}$ — средний квадрат расстояния между концами молекулярного клубка. Согласно теориям Дебая — Бики и Кирквуда — Райзмана, D гауссовой цепи (т. е. цепи, распределение звеньев относительно центра тяжести молекулярного клубка в к-рой следует статистич. закону Гаусса) при больших значениях N изменяется обратно пропорционально среднеквадратичному радиусу инерции $\langle\overline{R^2}\rangle^{1/2}=\frac{1}{\sqrt{6}}\langle\overline{h^2}\rangle^{1/2}$ (или $M^{1/2}$) (M — мол. масса), а если N мало (гидродинамически протекаемая молекула), то $D\sim M^{-1}$. Однако для олигомеров винилового ряда ($M<10\,000$) $D\sim M^{-1/2}$, что противоречит упомянутым выше теориям. По-видимому, модель свободно протекаемой или обтекаемой молекулы подходит только для жестких стержневидных молекул с достаточно большой мол. массой; для относительно коротких распрямленных цепей нельзя пренебрегать их конечной толщиной.

Упомянутые гидродинамич. теории не учитывают эффект термодинамич. набухания в хорошем растворителе. Теория Кирквуда — Райзмана применима только для цепных молекул в θ-растворителе (см. *Флори θ-температура*). В хороших растворителях эффект набухания приводит к отклонению от гауссова распределения плотности сегментов. Эффект исключенного объема м. б. рассчитан из соотношений, связывающих характеристич. вязкость $[\eta]$ или D с M. Исследование влияния неидеальности р-ра на значение f гибких цепных молекул показало, что практически $f\sim\langle\overline{h^2}\rangle^{1/2}$, так что уравнение (9) справедливо и для неидеальных

растворителей. Общее соотношение между D и $\langle \overline{h^2} \rangle^{1/2}$ имеет вид

$$\langle \overline{h^2} \rangle^{1/2} = B \frac{T}{\eta_0 D} \qquad (10)$$

где B — универсальный параметр, наиболее вероятное экспериментальное значение которого равно $\sim(2{,}6 \pm 0{,}1)\,10^{-24}$ *дж*/К, или $(2{,}6 \pm 0{,}1)\,10^{-17}$ *эрг*/К.

Зависимость D от M в широком диапазоне значений M удовлетворяет соотношению типа Марка — Куна — Хувинка

$$D = K_D M^{-b} \qquad (11)$$

где K_D и b — постоянные. Т. о., измерение D может служить методом определения мол. масс и статистич. размеров молекулярных клубков.

Рассмотренные выше соотношения между гидродинамическими (f или D) и структурными параметрами макромолекул справедливы, если измерения выполнены в предельно разб. системах, когда можно пренебречь межмолекулярными взаимодействиями. Обычно исключение взаимодействий достигается с помощью экстраполяции экспериментальных данных к бесконечному разбавлению, но некоторые схемы измерений (см. ниже) позволяют сразу исключить концентрационные эффекты.

Как правило, экспериментальное исследование Д.д.м. осуществляется методом т. наз. свободной диффузии. В специальной ячейке посредством наслаивания или подслаивания образуется свободная граница между двумя диффундирующими жидкостями с разностью концентраций Δc. В области первоначальной границы средняя концентрация всегда фиксирована ($\Delta c/2$),

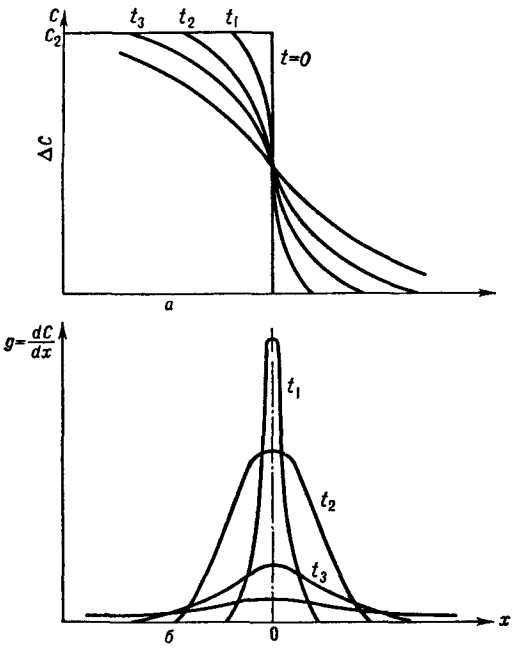


Рис. 1. Интегральное (*а*) и дифференциальное (*б*) распределение концентрации при диффузии в различные моменты времени t.

а градиент концентрации на расстоянии x от границы через время t после начала эксперимента составляет (рис. 1)

$$\partial c/\partial x = \left(\Delta c/2\sqrt{\pi D t}\right) \exp\left(-x^2/4Dt\right) \qquad (12)$$

Подавляющее большинство методов исследования поступательной диффузии в р-ре состоит в прямом измерении $\partial c/\partial x$ как функции x и t (методы Ламма, Филпота — Свенссона, Гуи и др.). Если диффундирующее в-во имеет хромофорные группы, достаточно сильно поглощающие в видимой или ультрафиолетовой части спектра, то регистрация распределения диффундирующего в-ва в кювете даже при ничтожно малых c_2 и c_1 ($\sim$0,001%) наиболее эффективно осуществляется методом поглощения света. При таких концентрациях в экстраполяции к $c \to 0$ нет необходимости.

Диффузия в блочных полимерах, их конц. р-рах, самодиффузия в р-рах изучается наиболее эффективно методом радиоактивных индикаторов.

Наиболее удобно зависимость $\partial c/\partial x - t$ определять с помощью поляризационного интерферометра А. А. Лебедева и созданного на его основе диффузиометра

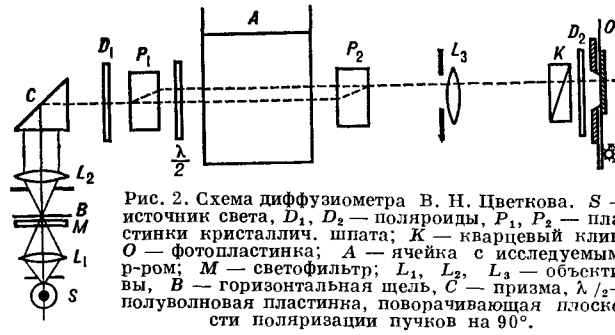


Рис. 2. Схема диффузиометра В. Н. Цветкова. S — источник света, D_1, D_2 — поляроиды, P_1, P_2 — пластинки кристаллич. шпата; K — кварцевый клин, O — фотопластинка; A — ячейка с исследуемым р-ром; M — светофильтр; L_1, L_2, L_3 — объективы, B — горизонтальная щель, C — призма, $\lambda/2$ — полуволновая пластинка, поворачивающая плоскости поляризации пучков на 90°.

В. Н. Цветкова (рис. 2). В этом приборе оптич. разность хода (разность фаз) двух поляризованных лучей, прошедших через слои р-ра с различной концентрацией в ячейке A, проявляется в неоднородном смещении интерференционных полос в направлении, параллельном границе раздела жидкостей, что непосредственно отражает процесс диффузии вещества во времени. Применение поляризационно-интерферометрич. оптики позволяет надежно измерять D при $c \approx 0{,}020-0{,}005\%$, когда в большинстве случаев концентрационными эффектами можно пренебречь.

С увеличением концентрации диффундирующих частиц происходит изменение D, обусловленное как термодинамич., так и гидродинамич. факторами. Термодинамич. факторы вызывают отклонение системы от идеальной и учитываются вторым членом ур-ния (1). Гидродинамич. факторы связаны с повышением эффективного значения f из-за гидродинамич. взаимодействия растворенных частиц. Т. к. f увеличивается с концентрацией приблизительно по линейному закону

$$f = f_0\,(1 + k_s c) \qquad (13)$$

где k_s — параметр гидродинамических взаимодействий, то гидродинамич. фактор действует в направлении, противоположном термодинамическому. Выражая изменение химич. потенциала через осмотич. давление р-ра, можно переписать ф-лы (1—3) (ограничиваясь линейным приближением относительно c):

$$D = \frac{kT}{f(c)}\,(1 + 2A_2 M c + \ldots) \qquad (14)$$

или с учетом (13)

$$D \cong D_0\,(1 + k_D c) \qquad (15)$$

где

$$k_D \cong 2A_2 M - k_s \qquad (16)$$

а A_2 — второй вириальный коэфф. осмотич. разложения (см. *Растворы*).

При изучении концентрационных эффектов опыт должен ставиться так, чтобы концентрации полимера в обеих половинах диффузионной ячейки почти совпадали, т. е. разность их Δc была бы много меньше $c = \frac{1}{2}(c_1 + c_2)$. Определенная в этих условиях величина D

наз. дифференциальным коэффициентом диффузии (в отличие от «среднего», находимого обычно в условиях $c_1=c$, $c_2=0$). В хороших растворителях зависимость $D=D(c)$ представляется S-образной кривой (рис. 3). В области малых концентраций (до $c\approx0{,}05\%$) D обычно не зависит от c. Постоянство D на начальном участке кривой $D(c)$ не следует из ур-ния (15) и, по-видимому, является отражением сложных закономерностей изменения термодинамич. взаимодействия макромолекул в области

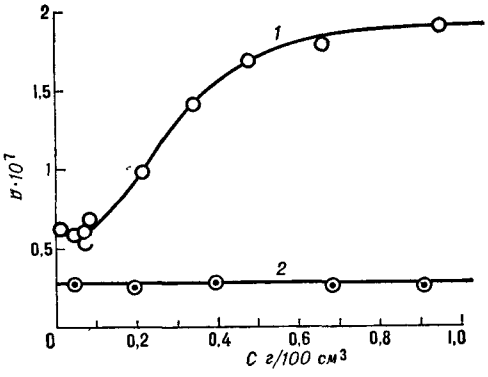


Рис. 3. Концентрационная зависимость D для поли-н-бутилметакрилата ($M=4{,}6\ 10^6$, $t=\theta=21{,}5°C$): *1* — в хлороформе, *2* — в изопропиловом спирте (θ-растворитель).

предельно малых c. Параллельные исследования концентрационной зависимости константы *седиментации* $\frac{1}{s}=\frac{1}{s_0}(1+k_s c)$ в термодинамически хороших растворителях подтверждают справедливость соотношения (16).

Исследования зависимости $D(c)$ в θ-растворителях ($A_2=0$) показали, что D остается постоянным ($k_D=0$) вплоть до концентрации 0,01 *г/см*³ (см. рис. 3). Это означает, что f в исследованной области c не изменяется в пределах погрешности измерений. В этой же области значений c вязкость р-ров изменяется в несколько раз. Это наглядно иллюстрирует различия понятий о макроскопич. вязкости р-ра полимера и микровязкости, препятствующей диффузии изолированной макромолекулы. В целом, ясность в вопросе о соотношениях микро- и макровязкости еще не достигнута. Из (10) и (11) следует общее соотношение

$$A_0 \equiv D\left(M\,[\eta]^{1/3}\right)\eta_0 T^{-1} \equiv kP\Phi^{1/3}, \qquad (17)$$

где k — постоянная Больцмана; P и Φ — т. наз. коэффициенты Флори. Величина A_0 слабо зависит от гидродинамич. взаимодействия и для большинства систем полимер—растворитель в широком интервале мол. масс равна 34 *адж*/К ($3{,}4\cdot10^{-10}$ *эрг*/К).

Существует много попыток использовать Д. д. м. для оценки полидисперсности полимеров в р-ре. Для монодисперсного образца экспериментально измеряемый градиент концентрации описывается гауссовой функцией [ф-ла (12)]. Если система содержит несколько типов растворенных частиц с различными коэфф. диффузии ΣD_i, измеренная зависимость $\partial c/\partial x$ от x и t должна складываться из нескольких гауссовых кривых с различными константами.

Статистич. анализ таких сложных кривых (подробнее см. *Растворы* и *Молекулярно-массовое распределение*) позволяет количественно охарактеризовать полидисперсность.

Тепловое движение молекул в р-ре определяет не только их поступательное, но и вращательное движение. Если к р-ру приложено какое-либо силовое поле (гидродинамич., электрич. или др.), то на беспорядочно ориентированные макромолекулы действует момент вращения, так что нек-рая ориентация становится более вероятной. Однако тепловое (вращательное) броуновое движение препятствует тому, чтобы все молекулы были ориентированы в этом направлении. Если снять ориентирующее силовое поле, то благодаря вращательной диффузии устанавливается равномерное по всем направлениям распределение ориентаций макромолекул. Как и коэфф. поступательной диффузии, коэфф. вращательной диффузии D_r зависит от размеров и формы макромолекул и м. б. определен через коэфф. вращательного трения f_r

$$D_r=\frac{kT}{f_r}$$

D_r измеряется в *рад/сек*. Экспериментально D_r определяется методами *двойного лучепреломления* в потоке.

Лит.: Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей, Собр. избр. тр., т. 3, М.— Л., 1959, Эйнштейн А., Смолуховский М., Броуновское движение. Сб. статей, перевод, М.— Л., 1936, Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я., Структура макромолекул в растворах, М., 1964; Flory P., Principles of polymer chemistry, [N. Y.], 1953.

С. И. Кленин, С. Я. Френкель

ДИХРОИЗМ в полимерах (dichroism, Dichroismus, dichroisme) — свойство полимера показывать различное поглощение света в зависимости от характера его поляризации. Появление дихроизма в веществе всегда обусловлено различиями нек-рых из его физич. свойств в разных направлениях пространства. Изучение Д. дает важные сведения о структуре исследуемого вещества и применяется к объектам различной мол. массы. Однако особенно широкое распространение получили исследования Д. высокомолекулярных соединений, т. к. на практике часто применяют полимерные материалы с высокоориентированной анизотропной структурой, напр. волокна и пленки.

Экспериментальные измерения Д. сводятся, в принципе, к следующей процедуре: на образец направляют пучок света, пропущенный через поляризатор (в некоторых случаях удобнее поместить поляризатор после образца, перед приемником спектрометра). Тип и степень поляризации светового пучка зависят от свойств поляризатора, однако в большинстве практич. случаев удобнее пользоваться плоско-поляризованным, или линейно-поляризованным светом. Спектральную картину фиксируют после прохождения света через образец. Поворачивая образец и поляризатор друг относительно друга, можно получить спектральные картины поглощения света в образце для любых, заранее выделенных направлений.

Исследуя Д. полимеров, можно определить: 1) тип ориентации гл. осей макромолекул в образце; 2) степень ориентации главных осей макромолекул или кристаллитов относительно направления вытяжки; 3) тип и степень ориентации боковых цепей макромолекул; 4) углы, характеризующие пространственное расположение боковых групп макромолекулы относительно ее главной оси; 5) конфигурации и конформации макромолекул в образце; 6) пространственное расположение молекул добавок (если они присутствуют в образце) относительно оси макромолекулы; 7) количественную связь степени вытяжки и ориентации и т. д. При использовании микроскопич. приставок к приборам можно получить такую же информацию отдельно для кристаллических и аморфных областей полимерного образца.

Для изучения Д. в полимерах используют свет различной длины волны — от ультрафиолетовой до далекой инфракрасной области спектра, однако наибольшее распространение получили исследования Д. в инфракрасной и видимой областях (см. *Двойное лучепреломление*).

Для исследований полимеров в инфракрасной области спектра обычно применяют поляризаторы отражающего или пропускающего типа: хлористое серебро, селен

(реже германий) для области 5000—400 $см^{-1}$ и полиэтилен для области ниже 400 $см^{-1}$. Можно использовать также поляризующие свойства дифракционных решеток.

Если ориентированный полимерный образец облучать плоско-поляризованным светом, то для любой полосы в инфракрасном спектре поглощения полимера можно измерить интенсивности оптич. плотностей $I_{\parallel}$ и $I_{\perp}$ для двух взаимно перпендикулярных направлений поляризации света источника. $I_{\parallel}$ измеряют обычно при таком положении поляризатора, когда электрич. вектор падающей световой волны параллелен входной щели спектрометра. Количественной мерой Д. данной полосы поглощения в спектре образца служит отношение этих интенсивностей $R=I_{\perp}/I_{\parallel}$, называемое дихроичным отношением. Такое определение, хотя и получило широкое распространение, является до нек-рой степени произвольным, и иногда обратную величину $R^*=I_{\parallel}/I_{\perp}$ также называют дихроичным отношением. Величина R может меняться от нуля (никакого поглощения в перпендикулярном направлении) до бесконечности (никакого поглощения в параллельном направлении). Если $R<1$, полоса наз. параллельно-поляризованной и обозначается значком $\parallel$ или π; при $R>1$ полоса наз. перпендикулярно-поляризованной и обозначается $\perp$ или σ. В большинстве практич. случаев $R\sim0{,}1-10$. Иногда вместо R удобно ввести величину $S=\frac{I_{\parallel}-I_{\perp}}{I_{\parallel}+I_{\perp}}$, к-рая математически однозначно связана с конфигурацией полимерной цепи.

В полимерных образцах возможно сосуществование множества типов и степеней ориентации кристаллитов и макромолекул: от случайного распределения их до полной ориентации, сравнимой с ориентацией в монокристаллах. На практике точная ориентация каждой отдельной поглощающей свет химич. группы в образце неизвестна, но величину R можно измерить экспериментально. Поэтому чаще всего исследователю приходится определять ориентацию цепей, сегментов цепей или кристаллитов из данных по Д. Это можно сделать обычно лишь косвенным путем, рассчитав теоретич. значение R для какой-либо предполагаемой модели ориентации в образце и сравнив этот результат с экспериментальным значением R.

Для полного описания дихроичного поведения образца достаточно трех параметров, а именно интенсивностей для трех фиксированных направлений в образце. Обычно при использовании плоско-поляризованного света две величины из трех получают, поворачивая на 90° поляризатор или образец при постоянном угле падения света источника на образец. Третья компонента м. б. получена исследованием по методу наклона образца, когда регистрируют спектры образца при различных углах наклона его к световому пучку. При количественных измерениях Д. в полимерах следует учитывать систематические ошибки, связанные с несовершенством поляризатора, приборной поляризацией, анизотропией показателя преломления образца, сходимостью светового пучка, рассеянием света на образце и т. п., учет к-рых обязателен при колич. обработке результатов особенно при $R\approx1$.

При исследованиях Д. полимеров часто возникает явление инверсии дихроизма — изменение поляризации данной полосы поглощения на обратную с увеличением степени растяжения образца. Это явление отражает структурные переходы в образце в процессе его растяжения.

Изучение Д. необходимо при интерпретации инфракрасных спектров полимеров (см. *Колебательная спектроскопия*). Явление Д. открыто Ж. Био и Г. Зеебеком в 1916.

Лит.: Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М., Фейнмановские лекции по физике, т. 3, М., 1965, Збинден Р., Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, пер. с англ., М., 1966; Elliot A., J. Polymer Sci., pt C, № 7, **37** (1964), Koenig J. L., Cornell S. W., Witenhater D. E., J. Polymer Sci., pt A-2, 5, № 2, 301 (1967), Cornell S. W., Koenig J. L., J. Appl. Phys., **39**, 11, 4883 (1968).

Э. Ф. Олейник.

ДИЦИАНДИАМИДО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ (dicyan diamide-formaldehyde resins, Dizyandiamid-Formaldehyd-Harze, résines dicyandiamide-formaldéhyde) — продукты поликонденсации дициандиамида с формальдегидом.

Мономеры. Дициандиамид (цианГуанидин) $NH_2-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH-CN$ (Д.) — бесцветные кристаллы; т. пл. 209° С; плотность при 20° С 1,386 $г/см^3$; растворим в спирте, воде и жидком аммиаке. Д. получают из цианамида кальция по схеме:

$$CaCN_2 \xrightarrow{H_2O} Ca(HCN_2)_2 \xrightarrow[H_2O]{CO_2} NH_2-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH-CN$$

О формальдегиде см. *Полиметиленоксид.*

Полимеры. Синтез Д.-ф. с. проводят в две стадии. На первой осуществляют поликонденсацию дициандиамида с формалином в кислых, нейтральных или основных средах при 70—90° С. В зависимости от природы катализатора, условий реакции и соотношения реагирующих веществ получают плавкие и растворимые (напр., в воде) продукты различной консистенции. Так, в присутствии сильных неорганич. или органич. к-т получают твердые Д.-ф. с., в щелочной среде (pH 8—10) — бесцветные вязкие жидкости (после удаления воды при ~60° С и пониженном давлении). На второй стадии плавкие и растворимые Д.-ф. с. переводят обычно при 80—120° С в трехмерные неплавкие и нерастворимые продукты, близкие по свойствам продуктам отверждения мочевино-формальдегидных смол.

Изделия, полученные из Д.-ф. с., имеют низкую прочность на удар. Для устранения этого недостатка рекомендовано Д.-ф. с. получать в присутствии насыщенных и ненасыщенных жирных к-т с длинной углеводородной цепью, напр. олеиновой, стеариновой, рицинолевой и др. На практике этот недостаток в какой-то мере устраняют использованием модифицированных Д.-ф. с. Модификацию обычно осуществляют: 1) совмещением полученной на первой стадии Д.-ф. с. с феноло-формальдегидной или мочевино-формальдегидной смолой; 2) совместной поликонденсацией смеси Д. и мочевины или фенола с формальдегидом.

Д.-ф. с. используют как добавки к различным полимерам, для пропитки бумаги, модификации казеина, получения клеев и др. Д.-ф. с. все более вытесняются *меламино-формальдегидными смолами.*

Лит.: Петров Г С., Карбамидные смолы и прессовочные композиции, М., 1940, Шайбер И., Химия и технология искусственных смол, М , 1949.

В. А. Сергеев.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ полимеров (dielectric permittivity, Dielektrizitätskonstante, perméabilité diélectrique) — определяет способность диэлектрика повышать емкость конденсатора, т. е. увеличивать заряд на пластинах конденсатора при заданной разности потенциалов. Д. п. (ε') равна отношению емкости C конденсатора, между пластинами к-рого помещен диэлектрик, к емкости C_0 того же конденсатора с вакуумированным пространством между пластинами:

$$\varepsilon'=C/C_0$$

Увеличение емкости конденсатора при заполнении его диэлектриком связано с диэлектрической поляризацией, т. е. образованием в единице объема диэлектрика под действием внешнего электрич. поля электрического (дипольного) момента, направленного вдоль поля. Электрич. момент единицы объема равен геометрич. сумме моментов диполей, к-рые со-

держатся в этом объеме. Различают деформационную и тепловую поляризации.

Деформационная поляризация возникает вследствие квазиупругого смещения под действием электрич. поля положительных и отрицательных зарядов атома или молекулы (поляризация электронного или ионного смещения). 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} *сек*). Это основной вид поляризации в неполярных диэлектриках. Д. п., обусловленная только деформационной поляризацией, должна удовлетворять соотношению Максвелла

$$\varepsilon' = n^2$$

где n — показатель преломления в области длинных волн видимого света. Она не зависит от частоты внешнего электрич. поля, но несколько меняется с темп-рой, т. к. n зависит от плотности вещества.

Тепловая поляризация (ионная или дипольная) происходит вследствие движения слабо связанных ионов внутри диэлектрика в направлении внешнего поля или ориентации постоянных диполей в электрич. 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 к-рых содержат группы атомов с постоянным (перманентным) дипольным моментом. Скорость установления дипольной поляризации в полимерах определяется временем релаксации τ, к-рое в среднем требуется диполю для поворота под действием внешнего поля. Значение τ зависит от строения полимера и темп-ры (см. *Диэлектрические свойства*).

Диэлектрическая проницаемость связана с суммой электрич. моментов, возникающих в полимере вследствие деформационной и тепловой поляризаций. В зависимости от соотношения циклич. частоты внешнего поля ω и времени релаксации τ Д. п. меняется от ε_∞ (при $\omega\tau \gg 1$) до ε_0 (при $\omega\tau \ll 1$). ε_∞—Д. п. в поле предельно высоких радиочастот; ε_0 — Д. п., характерная для низкочастотных или постоянных полей (т. наз. статическая диэлектрическая проницаемость). При $\omega\tau \approx 1$ Д. п. заметно зависит от частоты и темп-ры и наблюдается значительное поглощение энергии поля, превращающейся в тепло. В этом случае для описания дипольной поляризации вводится обобщенная, или комплексная, Д. п. (ε^*):

$$\varepsilon^*(\omega, T) = \varepsilon'(\omega, T) - i\varepsilon''(\omega, T)$$

где T — абсолютная темп-ра; $i = \sqrt{-1}$. Действительная часть комплексной Д. п. ε' соответствует Д. п. диэлектрика, мнимая часть ε'' характеризует поглощение электромагнитной энергии, т. е. диэлектрич. потери (см. *Диэлектрические свойства*).

Значения ε' слабополярных и неполярных полимеров близки к n^2 — квадрату преломления световых волн (табл. 1).

Таблица 1. Диэлектрическая проницаемость ε' полимеров при 20° С

Полимер	ε'	n^2
Политетрафторэтилен	2,009	1,966
Натуральный каучук	2,36	2,27
Гуттаперча	2,400	2,383
Полиэтилен		
плотность 0,9183 *г/см³*	2,273	2,278
» 0,9200 »	2,276	2,282
» 0,9593 »	2,357	2,361

Статич. Д. п. слабополярных полимеров обычно составляет 2,8—4,0; для полярных она меняется в широких пределах от 4,0 до 80 в зависимости от строения полимера; ε_0 уменьшается с темп-рой.

Д. п. пластиков и эластомеров при комнатной темп-ре обычно не превышает 4—7, достигая 15—20 лишь для полимеров, содержащих большое количество сильно полярных групп в боковых цепях, напр. цианэтилцеллюлозы (табл. 2).

Таблица 2. Диэлектрическая проницаемость пластиков и эластомеров

Полимер	Температура, °С	Частота, *гц*		
		10^3	10^6	$3\cdot10^9$
Полистирол атактический	25	2,56	2,56	2,55
Поливинилкарбазол	25	2,95	2,95	2,88
Полиизобутилен	25	2,23	2,23	2,23
Полипропилен	23	2,26	2,26	2,25
Политетрафторэтилен	23	2,1	2,1	2,1
Полиметилметакрилат	23	2,84	2,63	2,58
Полиэтилентерефталат	25	3,12	2,98	—
Поливинилхлорид	20	3,0—3,3	—	—
Триацетат целлюлозы	20	3,2	—	—
Гидрат целлюлозы	20	6,0	—	—
Полиуретаны	20	6,7—7,5	—	—
Эпоксидные смолы отвержденные	20	4,4—4,8	—	—
Трицианэтилцеллюлоза	20	13	—	—

Влияние строения полимера на Д. п. в основном определяется значением дипольного момента отдельного звена макромолекулы и числом полярных групп в единице объема. Изменения Д. п., происходящие вследствие процессов старения и окисления полимеров при действии ионизирующих облучений, обусловлены влиянием этих факторов на указанные величины.

Д. п. зависит от присутствия в полимере воды. При 20° С и частоте 1 *кгц* ε' хлопковой целлюлозы (линтер) составляет 3,2; 7,1 и 18 при относительной влажности 0, 45 и 65% соответственно. Д. п. зависит от степени кристалличности и характера надмолекулярных образований; напр., ε' аморфного полистирола составляет 2,49—2,55, кристаллического — 2,61 (1 *кгц*, 20° С). Для полиэтилена установлена эмпирич. связь Д. п. с плотностью полимера d: $\varepsilon' = 2{,}276 + 2{,}01\,(d - 0{,}9200)$.

Знание Д. п. 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 такие слабополярные диэлектрики, как полистирол, полиэтилен, политетрафторэтилен, полипропилен, у к-рых малы диэлектрич. потери. Перспективно применение полимеров повышенной теплостойкости типа полиимидов (до 300—400° С), поливинилсиланов (до 200° С). В конденсаторах, предназначенных для использования при низких частотах или при постоянном токе, можно применять полярные полимеры с повышенными значениями ε' в стеклообразном состоянии.

Измерения Д. п. основаны на сравнении электрич. емкости воздушного конденсатора и конденсатора, заполненного испытуемым диэлектриком, в электрич. поле данной частоты. Применяют двухэлектродные и трехэлектродные ячейки. Предварительно эти ячейки должны быть отградуированы по стандартному веществу с известной Д. п. для определения C_0. При испытании твердых диэлектриков C_0 м. б. рассчитана по геометрическим размерам конденсатора с испытуемым диэлектриком. Так, C_0(в *пф*) для плоского конденсатора равно $C_0 = 0{,}08854\ S/h$ (где S — площадь электродов; h — расстояние между ними); для коаксиального конденсатора $C_0 = 0{,}2416\ l/(\lg r_1/r_2)$ (где l — высота цилиндрических электродов; r_1 — внутренний радиус внешнего электрода; r_2 — внешний радиус внутреннего электрода); все линейные размеры — в *см*.

Для измерения электрич. емкости ячеек в диапазоне частот 0,01—10^7 *гц* применяют мостовые измерительные схемы и резонансные методы. При сверхвысоких частотах используют схемы с распределенными параметрами — коаксиальные линии, коаксиальные резонаторы и др.

Лит Сканави Г. И., Физика диэлектриков (область слабых полей), М.— Л., 1949, Фрелих Г., Теория диэлектриков, пер. с англ., М., 1960, Кобеко П. П., Аморфные вещества, М.— Л., 1952, Хиппель А. Р., Диэлектрики и их применение, М.— Л., 1959; Борисова Т. И., Михайлов Г. П., Котон М. М., Высокомол. соед., 11А, 1140 (1969), McPherson A. T., Rubb. Chem. a. Technol., **36**, 1230 (1963). *Т. И. Борисова.*

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА полимеров (dielectric properties, dielektrische Eigenschaften, propriétés diélectriques) — совокупность параметров, определяющих поведение полимеров в электрич. поле. Такими параметрами являются электрич. прочность, уд. электрич. сопротивление (объемное и поверхностное), диэлектрич. проницаемость и диэлектрич. потери. Эти величины зависят от темп-ры, частоты и амплитуды напряженности внешнего поля, т. е. величин, характеризующих внешнюю среду и условия эксплуатации, а в ряде случаев — от конструкции электродов и геометрич. размеров образца. Все это определяет выбор полимера для технологич. применения в качестве конденсаторного диэлектрика или электроизолирующего материала. Кроме того, поскольку Д. с. полимеров связаны с их строением, изучение Д. с. является методом исследования молекулярной структуры и теплового движения в полимерах.

Общие положения. Электрическая прочность — минимальная напряженность внешнего электрич. поля ($E_{пр}$), при к-рой происходит пробой диэлектрика, т. е. диэлектрик разрушается, теряет свои Д. с. и становится проводником. Различают две основные формы пробоя: тепловую и внутреннюю (внутренний пробой наз. также истинным, или электрическим).

Тепловой пробой происходит при разогреве полимерного образца проходящим током или из-за диэлектрич. потерь, если тепловыделение внутри образца превышает теплоотдачу в окружающую среду. Повышение темп-ры увеличивает электрич. проводимость и дальнейший разогрев вплоть до разрушения полимера. Значение $E_{пр}$ при тепловой форме пробоя зависит не только от свойств полимера, но и от условий теплообмена между полимерным образцом и окружающей средой, т. е. от разности их темп-р, от их теплопроводности и уд. теплоемкости, от размеров и формы образца, от длительности подачи напряжения. Внутренний пробой происходит в результате лавинной ионизации, вызванной электрич. полем внутри диэлектрика, когда по условиям опыта тепловой пробой исключен. Значение $E_{пр}$ при внутреннем пробое связано со строением диэлектрика, слабо зависит от темп-ры и не зависит от окружающей среды. При внутреннем пробое $E_{пр}$ выше, чем при тепловом. Для полимеров в стеклообразном состоянии внутренний пробой может наблюдаться при низких темп-рах при постоянном напряжении, действующем короткое время. Ниже приведены значения $E_{пр}$ (*Мв/м*, или *кв/мм*) при внутреннем пробое некоторых полимеров, используемых в качестве электроизолирующих материалов:

Полиэтилен	650
Полистирол	600
Полиизобутилен	100
Поливиниловый спирт	300
Поливинилхлорид пластифицированный	650
Полиметилметакрилат	1000
Целлюлоза	120—320

Значения $E_{пр}$ снижаются, если в полимере имеются трещины или он содержит влагу, воздух, химич. примеси, вызывающие перераспределение напряженности поля внутри диэлектрика. Наиболее частая причина пробоя полимерных диэлектриков — локальный разогрев в местах неоднородностей или ионизация воздушных включений. Возможны также нарушения электрич. прочности поверхности полимера под действием поверхностных электрич. разрядов, особенно при наличии поверхностных загрязнений и влаги (см. также *Электрическая прочность*).

Удельное объемное электрическое сопротивление ρ_V — сопротивление между электродами, приложенными к противоположным граням единичного куба данного вещества; выражается в системе СИ в *ом·м* (или в кратных и дольных от этой единицы — *Том м*, *Гом м*, *ом·см* и др.). Значение ρ_V определяется наличием в полимере заряженных частиц и их подвижностью. При внесении полимера в постоянное поле ρ_V увеличивается во времени вследствие поляризационных процессов (см. *Диэлектрическая проницаемость*). После установления стационарной поляризации образец характеризуется остаточным (т. е. не зависящим от времени) значением ρ_V, к-рое определяется количеством свободных заряженных частиц в единице объема, строением полимера и темп-рой. Грубую оценку остаточного ρ_V часто производят по значению силы тока, измеренной спустя 10 *мин* после подачи напряжения на образец. Значения ρ_V [*Том·м* (*ом·см*)] стеклообразных полимеров при 20 °С приведены ниже:

Конденсаторная бумага	1 (10^{14})
Полиизопрен	300 (3 10^{16})
Эпоксидные смолы, отвержденные	100 (10^{16})
Политетрафторэтилен	1000 (10^{17})
Полиамиды	0,001—10 (10^{11}—10^{15})
Поликарбонаты	10—100 (10^{15}—10^{16})
Полиимиды	10—100 (10^{15}—10^{16})
Полифениленоксид	1000 (10^{17})
Поливинилхлорид	0,001—100 (10^{11}—10^{16})
Полиэтилен	1000—10000 (10^{17}—10^{18})

В подавляющем большинстве случаев носителями тока в полимерах являются ионы. Поэтому ρ_V существенно снижается при наличии примесей, особенно полярных (напр., воды), и в условиях, облегчающих ионизацию молекул. Значение ρ_V полимеров экспоненциально падает с темп-рой.

Полимеры, содержащие большое число сопряженных связей, проявляют полупроводниковые свойства и имеют ρ_V 10—10^7 *ом·м* (10^3—10^9 *ом·см*); для них характерна электрич. проводимость электронного или дырочного типа.

Удельное поверхностное электрическое сопротивление (ρ_S) — сопротивление между противоположными сторонами единичного квадрата на поверхности вещества; выражается в *ом* (и в кратных от него единицах). ρ_S определяется наличием носителей тока на поверхности полимера, гл. обр. адсорбированных проводящих примесей (напр., воды). Значение ρ_S [*Гом* (*ом*)] нек-рых полимеров при 20 °С и относительной влажности воздуха 100% составляет:

Политетрафторэтилен	3600 (3,6 10^{12})
Полистирол	840 (8,4·10^{11})
Полиэтилен	1,3 (1,3 10^9)

При повышенных темп-рах в сухой атмосфере и в отсутствие случайных поверхностных загрязнений поверхностное электрич. сопротивление полимерного образца намного превышает объемное.

Уд. объемная и поверхностная электрич. проводимости γ_V и γ_S — величины, обратные ρ_V и ρ_S соответственно (см. также *Электрическая проводимость*).

Диэлектрическая проницаемость (ε') — отношение емкости электрич. конденсатора (C), заполненного диэлектриком, к емкости того же конденсатора (C_0), между обкладками к-рого вакуум. Диэлектрич. проницаемость связана с электрич. моментом единицы объема диэлектрика, возникающим вследствие

деформационной и дипольной поляризации во внешнем электрич. поле. Диэлектрич. проницаемость определяется строением полимера и зависит от частоты приложенного поля и темп-ры (см. также *Диэлектрическая проницаемость*, *Дипольный момент*).

Диэлектрические потери — часть энергии внешнего электромагнитного поля, к-рая необратимо рассеивается в диэлектрике. Если к конденсатору, содержащему диэлектрик, приложить переменное напряжение, то вектор силы тока, возникшего в диэлектрике, будет опережать по фазе вектор напряженности приложенного поля на угол δ, равный 90°. Размер этого угла характеризует диэлектрич. потери (см. также *Тангенс угла диэлектрических потерь*).

Коэффициент потерь ε'' выражается через $\mathrm{tg}\,\delta$ и ε':

$$\varepsilon''=\varepsilon'\,\mathrm{tg}\,\delta$$

Мощность потерь энергии электромагнитного поля в единице объема (1 *см*³) диэлектрика в единицу времени (1 *сек*) составляет

$$W=\frac{\omega}{8\pi}\varepsilon''E^2_{\max}=\frac{\omega}{8\pi}\varepsilon'\,\mathrm{tg}\,\delta E^2_{\max}$$

где ω — циклич. частота; $E_{\max}$ — амплитуда напряженности приложенного поля. Диэлектрич. потери сопровождают процесс установления дипольной поляризации и поляризации, связанной с накоплением поверхностных зарядов на границе двух фаз диэлектрика неоднородного строения. Диэлектрич. потери появляются также при прохождении через образец остаточного тока.

Величины ε' и ε'' являются соответственно действительной и мнимой частями обобщенной диэлектрич. проницаемости ε^*, к-рая вводится для удобства описания частотных и темп-рных зависимостей диэлектрич. проницаемости и коэфф. диэлектрич. потерь:

$$\varepsilon^*=\varepsilon'-i\varepsilon''$$

где $i=\sqrt{-1}$. Если изменение дипольной поляризации во времени соответствует синусоидальному закону, частотные зависимости ε' и ε'' описываются ф-лами Дебая

$$\varepsilon'=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2} \qquad (1)$$

$$\varepsilon''=\frac{(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)\,\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \qquad (2)$$

где ε_0 и ε_∞ — значения диэлектрич. проницаемости соответственно при $\omega=0$ и $\omega=\infty$; τ — время релаксации дипольной поляризации, характеризующее скорость установления дипольной поляризации при внесении диэлектрика в электрич. поле (или же скорость исчезновения поляризации при дезориентирующем влиянии теплового движения, если поле мгновенно удалено). Зависимость τ от темп-ры описывается ф-лой

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

где τ_0 — постоянная; U — энергия активации дипольной поляризации; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная темп-ра.

Частотные и темп-рные зависимости обнаруживают при частотах и темп-рах, для к-рых выполняется условие $\omega_{\max}\tau=1$, максимум для ε'' и перегиб для ε' (рис. 1). При этом измерение частотных зависимостей ε' и ε'' позволяет оценить время релаксации дипольной поляризации при данной $T(\tau=1/\omega_{\max})$. Измерения этих зависимостей при разных темп-рах дают температурную зависимость времени релаксации.

Экспериментальные зависимости ε' и ε'' от ω при $T=\mathrm{const}$ можно представить, откладывая по оси абсцисс $\varepsilon'(\omega)$, а по оси ординат $\varepsilon''(\omega)$. Если ф-лы Дебая (1) и (2) справедливы, получают полуокружность с центром на оси $\varepsilon'(\omega)$ в точке $(\varepsilon_0+\varepsilon_\infty)/2$ и радиусом, к-рый дает значение $\varepsilon''_{\max}=(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)/2$ (метод круговых диаграмм).

Ур-ния (1) и (2) выполняются для полимеров лишь приближенно. Значение $\varepsilon''_{\max}$ оказывается меньше, чем $(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)/2$, а область максимума кривой $\varepsilon''(\omega)$ и соответствующий ей участок спада зависимости $\varepsilon'(\omega)$ охватывают более широкий диапазон частот, чем это предсказывают ур-ния (1) и (2). Круговая диаграмма вырождается в дугу меньше полуокружности, центр к-рой расположен ниже оси $\varepsilon'(\omega)$. Отклонение экспериментальных данных от ур-ний (1) и (2) связывают с тем,

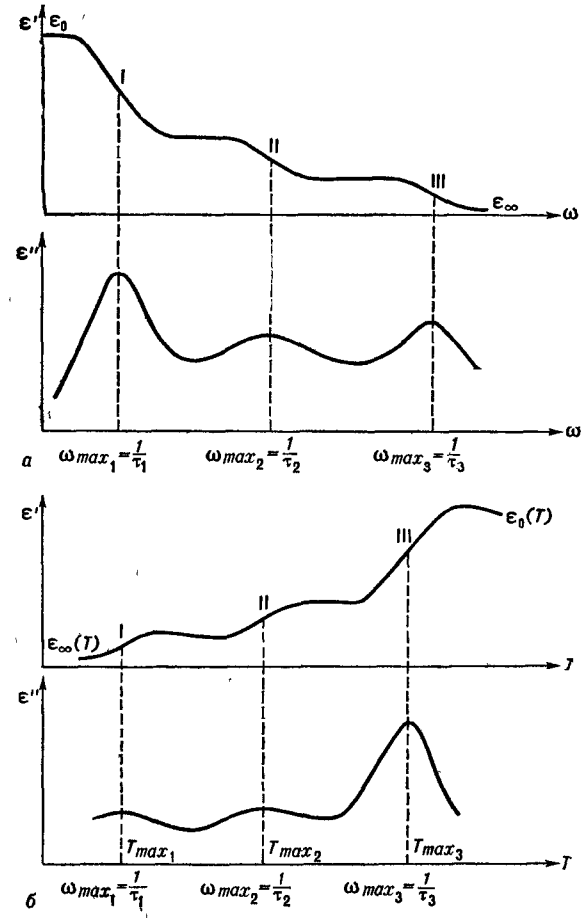


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости ε' и коэффициента диэлектрических потерь ε'' от циклической частоты ω при $T=\mathrm{const}$ (*а*) и от температуры при $\omega=\mathrm{const}$ (*б*) для диэлектрика с тремя независимыми областями релаксации поляризации (схема).

что релаксационные свойства полимера характеризуются не одним временем релаксации, а их спектром. Появление набора значений τ обусловлено различием молекулярных взаимодействий в разных точках объема полимера, к-рое усиливается возможностью внутреннего вращения макромолекул. Наличие спектра значений τ учитывают введением в рассмотрение функций распределения τ относительно наивероятнейшего значения (в дальнейшем под τ будем понимать наивероятнейшее значение времени релаксации).

В слабых электрич. полях, в к-рых напряженность далека от пробивной, ε'' (или $\mathrm{tg}\,\delta$), ε', а также ρ_V (или γ_V) не зависят от напряженности внешнего поля. Зависимости ε' и ε'' от ω и T являются основными, определяющими поведение диэлектрика в слабых переменных полях.

Физическое состояние и диэлектрические свойства полимеров. Д. с. полимеров связаны с особенностями

их строения: наличием длинных цепных молекул и возможностью внутреннего вращения атомов в главной и боковой цепях. Тепловое движение макромолекул определяет подвижность свободных ионов и дипольную поляризацию полимеров.

При темп-рах ниже температуры стеклования (T_c), когда конформация главной цепи в целом заморожена, сохраняется движение кинетич. единиц, локализованных в небольших объемах (короткий участок или одно звено главной цепи, боковой заместитель или его часть). При $T > T_c$ существует также вторая форма движения макромолекулы — сегментальная. Она связана с кооперативным смещением кинетич. сегментов главной цепи.

Переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое сопровождается изменением наклона графика зависимости $\lg \rho_V$ от обратного значения T. Если кинетич. единица обладает отличным от нуля дипольным моментом, каждой форме теплового движения соответствует свой процесс дипольной поляризации, т. е. отдельный максимум ε'' и перегиб ε'. В соответствии с характером теплового движения макромолекул различают дипольно-групповые (ДГ) и дипольно-сегментальные (ДС) поляризацию и потери. Эта терминология, как более конкретная, принята взамен старой — дипольно-радикальные и дипольно-эластич. потери и поляризация. В литературе встречаются обозначения указанных процессов как побочного (Nebenmaxima) и главного (Hauptmaxima) или же с помощью буквенных символов: α — для ДС-процессов, β, γ, δ — для ДГ-процессов.

ДГ-процессы поляризации наблюдаются в условиях, когда основная цепь молекулы неподвижна в течение времени наблюдения, определяемого периодом приложенного поля. Это возможно при любых темп-рах. Энергия активации U ДГ-поляризации не превышает 20—60 *кдж/моль* (5—15 *ккал/моль*). ДС-поляризация и потери м. б. обнаружены только при $T > T_c$. Для ДС-поляризации формально рассчитанные значения U равны 130—590 *кдж/моль* (30—140 *ккал/моль*). Столь высокие значения U не имеют непосредственного смысла энергии активации, и в этом случае U следует рассматривать только как темп-рный коэфф. наиболее вероятного времени релаксации.

Полярные группы могут входить в главную цепь (напр., в полиоксиэтилене или в поливинилхлориде), непосредственно примыкать к ней (группы COO в полиметилакрилатах) или замыкать более или менее длинную боковую цепь. В связи с этим ДГ-явления могут иметь некоторое сходство с ДС-процессом или проявлять полную независимость от кинетич. свойств основной цепи.

Если в отдельных звеньях макромолекул содержатся полярные группы различного вида, способные ориентироваться в электрич. поле независимо одна от другой, и времена релаксации поляризации этих групп различны, то наблюдаются два (или более) максимума ε'' для ДГ-потерь. Это установлено для поли-β-хлорэтилметакрилата, смешанных эфиров цианэтилцеллюлозы, смешанных полиэфиров дифенилолметана и двух кислот — терефталевой и себациновой, сополимеров статистич. строения, содержащих полярные сомономеры двух видов.

Для статистич. сополимеров и гомополимеров различного строения, в том числе и содержащих полярные группы двух и более видов, всегда наблюдается только одна область ДС-потерь.

С ростом темп-ры максимумы частотной зависимости ε'' для ДГ- и ДС-потерь сближаются и далее сливаются в один (рис. 2). При темп-ре на 50—100° С выше темп-ры стеклования наблюдается единый процесс релаксации поляризации, т. е. одна область максимума ε'' и перегиба ε'.

Исследования диэлектрич. потерь и проницаемости полимеров в широком интервале T и ω — один из наиболее удобных и чувствительных методов изучения молекулярного и надмолекулярного строения полимеров, молекулярных взаимодействий и релаксационных явлений. Диэлектрич. метод пригоден для исследования как полярных, так и неполярных полимеров. Практически не существует полимеров, абсолютно лишенных полярных групп. При синтезе неполярного полимера могут происходить замещения или присоединения (напр., при окислении полиэтилена), приводящие к появлению полярных связей. Кроме того, практически всегда существует нек-рая асимметрия распределения положительно и отрицательно заряженных частиц,

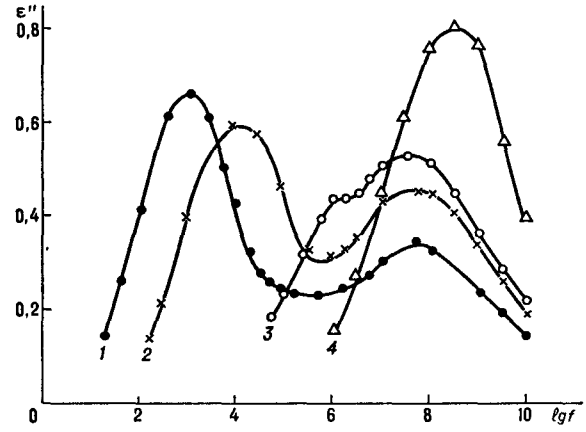


Рис. 2. Зависимость коэффициента диэлектрических потерь ε'' от логарифма частоты $\lg f$ для полиметилакрилата при различных темп-рах: *1*—37 °С, *2*—50° С, *3*—70 °С; *4*—90 °С.

что приводит к появлению отличных от нуля дипольных моментов [напр., дипольный момент мономерного звена полистирола равен 0,34 D ($1{,}14 \cdot 10^{-30}$ *к·м*)].

При изучении строения и теплового движения макромолекул диэлектрич. метод дополняют др. методы: механический, динамический, дилатометрический, ядерного магнитного резонанса и др.

Зависимость диэлектрических свойств от строения полимеров. Электрич. проводимость, диэлектрич. потери и диэлектрич. проницаемость (в меньшей степени — электрич. прочность) полимеров зависят от химич. состава и структуры мономерного звена, строения макроцепей, способа их укладки. От молекулярного взаимодействия в полимерах зависят подвижность свободных ионов, времена релаксации и их темп-рные зависимости, эффективные дипольные моменты мономерного звена.

Диэлектрич. потери в неполярных полимерах вне области максимума $\operatorname{tg}\delta$ характеризуются значениями $\operatorname{tg}\delta$ $(1-3) \cdot 10^{-4}$. В максимуме значения $\operatorname{tg}\delta$ м. б. примерно на десятичный порядок выше. Уд. объемное электрич. сопротивление неполярных полимеров составляет 1000—10 000 *Том·м* (10^{17}—10^{18} *ом·см*). Диэлектрич. проницаемость (при $T < T_c$) обычно лежит в пределах 2—2,5.

Для неполярных полимеров возможны одна, две или более областей, в к-рых $\operatorname{tg}\delta$ проходит через максимум. Для полиизобутилена наблюдается один максимум $\operatorname{tg}\delta$ (ДС-потери). Для полиэтилена возможны две (полиэтилен высокой плотности) или три области, в к-рых $\operatorname{tg}\delta$ проходит через максимум. Высокочастотная область дипольных потерь приписывается поляризации случайных полярных групп, преим. карбонильных, соединенных с основной цепью в дефектных кристаллич. или аморфных местах. Область низкочастотных потерь связывается с присутствием кристаллич. областей и их

плавлением. В полиэтилене низкой плотности обнаруживается третий (среднечастотный) максимум $tg\,\delta$. Его относят к движению сегментов в местах дефектов кристаллич. структуры, обусловленных разветвлениями основной цепи. Значения $tg\,\delta_{max}$ в полиэтилене пропорциональны количеству карбонильных групп в единице объема. С наличием карбонильных групп связаны дипольные потери и в полипропилене, преимущество к-рого как диэлектрика — повышенная теплостойкость (изотактич. полипропилен размягчается вблизи 150° С).

В технике в качестве неполярных диэлектриков, кроме упомянутых выше полимеров, применяют политетрафторэтилен, поли-β-винилнафталин, поли-α-метилстирол. Из теплостойких полимеров следует назвать полифениленоксид, поли-*п*-ксилилен, полифенилен, к-рые сохраняют свойства неполярных диэлектриков соответственно до 180, 300 и 500° С. Ценным сочетанием высоких механич. и диэлектрич. свойств в интервале темп-р от —200 до +200° С отличаются неполярные диэлектрики на основе полиимидов. М. б. использован поливинилтриметилсилан [$tg\,\delta=(1-2)\,10^{-4}$ и $\varepsilon'=2{,}3$ при темп-рах от —100 до 220° С].

Полярные полимеры имеют уд. объемное электрич. сопротивление несколько ниже, чем неполярные (0,01—100 *Том·м*, или 10^{12}—10^{16} *ом·см*, в стеклообразном состоянии). Значение ε' меняется от 2,5—3,0 при $T<T_c$ до 4,0—12,0 для полимеров в высокоэластич. состоянии. Полимеры, содержащие сильно полярные группы на концах достаточно длинных линейных боковых цепей, напр. трицианэтилцеллюлоза, могут иметь в стеклообразном состоянии $\varepsilon'=15$—20. В полимерах с повышенным значением ε' облегчена ионизация групп макромолекулы и случайных примесей, поэтому ρ_V таких полимеров в стеклообразном состоянии м. б. понижено до 0,01—1 *Гом·м* (10^9—10^{11} *ом·см*). Значения $tg\,\delta$ вдали от области максимума составляют 10^{-3}—10^{-2}, а в максимуме ДС-потерь возрастают до 10^{-2}—1,0; значение $tg\,\delta_{max}$ ДГ-потерь, как правило, ниже, чем для ДС-потерь.

Введение полярных заместителей существенно изменяет Д. с. полимера. При этом важна не только полярность (т. е. дипольный момент) вводимой группы, но и способ вхождения заместителя в мономерное звено.

На рис. 3 приведены темп-рные зависимости $tg\,\delta$ и ε' полипропилметакрилата и его хлорпроизводных. Замещение X=Cl приводит к образованию диполя, встроенного одним концом в основную цепь. Замещение R=Cl создает полярную группу CCl на конце боковой цепочки. В полипропилметакрилате ($X=R=CH_3$) при 50—100° С наблюдаются частично совмещенные по температуре ДГ- и ДС-потери, связанные с дипольной поляризацией групп COO боковых цепей. В полимерах с X=Cl область максимума $tg\,\delta$ ДС-потерь сдвинута к более высоким темп-рам и имеет повышенные значения $tg\,\delta_{max}$. В полимерах с R=Cl область ДС-потерь тоже сдвинута к высоким T, но, кроме того, здесь появляется область максимума $tg\,\delta$ для ДГ-потерь (и соответствующий ей перегиб ε') при темп-рах от —120 до —90 °С. Последняя обусловлена движением конечных участков боковых цепей, несущих диполь CCl.

Полярные группы могут входить непосредственно в главную цепь полимера, как, напр., в полиформальдегиде и его гомологах. Так же как и полиэтилен, эти полимеры кристалличны, и в них наблюдаются области дипольных потерь, связанные с плавлением кристаллич. образований, движением сегментов цепи и коротких ее участков (3—4 связи) в аморфных местах объема. Но эти полимеры имеют более высокие, чем у полиэтилена, значения ε' (2,6—4,0 при 10^2—10^7 *гц* и темп-рах от —100 до 20 °С) и $tg\,\delta_{max}$ (0,1—0,2).

На значение и характер температурно-частотных зависимостей $tg\delta$ большое влияние оказывает введение в монозвено заместителей большого объема, к-рые усиливают стерич. торможение полярных групп. Напр., замещение атома водорода на группу CH_3 при переходе от полиметилакрилата к полиметилметакрилату пере-

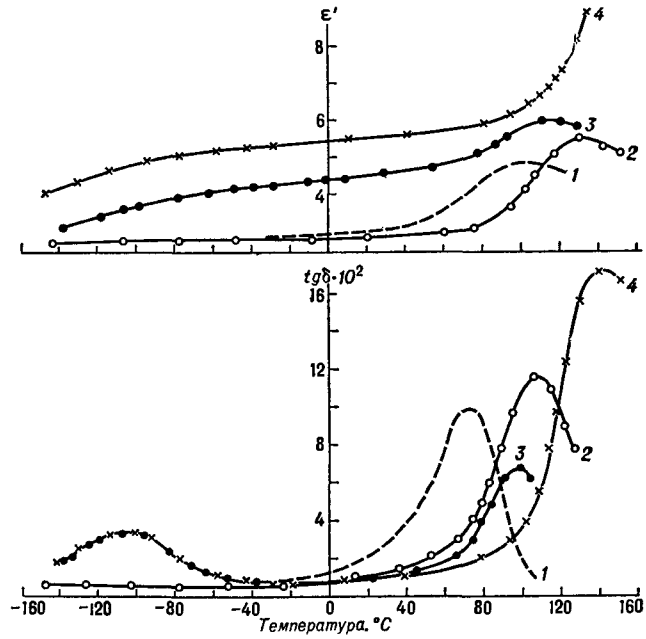


Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ и диэлектрической проницаемости ε' для полипропилметакрилата и его производных общей формулы $[-CH_2-\underset{\underset{OCO\,(CH_2)_2R}{|}}{C}X-]_n$ при $f=400$ *гц*. *1*—$X=R=CH_3$; *2* — X = Cl, $R=CH_3$, *3*—$X=CH_3$, R=Cl, *4*—X=R=Cl.

распределяет значения $tg\delta_{max}$ ДГ- и ДС-потерь (рис. 4), сдвигает области максимума $tg\delta$ к высоким T, т. е. увеличивает время релаксации ДГ- и ДС-поляризации, повышает энергию активации. Торможение со стороны групп CH_3 также доказывается зависимостью значения $tg\delta_{max}$ ДС-потерь от содержания полярного компонента в сополимерах метилметакрилат — стирол. Сополимеризация метилметакрилата с небольшим количеством стирола (молярная концентрация до 40%) уменьшает

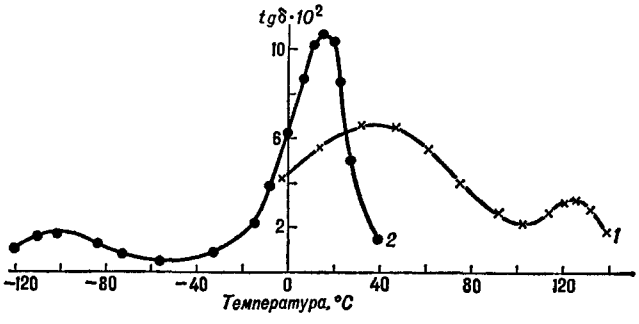


Рис. 4. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ для полиметилметакрилата (*1*) и полиметилакрилата (*2*), $f=20$ *гц*.

число полярных групп в единице объема, но тем не менее вызывает повышение $tg\delta_{max}$ ДС-потерь (рис. 5). Это происходит в результате превалирующего влияния растормаживания полярных групп, смежных со звеньями стирола, т. к. последний не содержит групп CH_3. Влияние на Д. с., связанное с внутренним торможением,

оказывают ароматич. кольца, в особенности если они входят непосредственно в главную цепь.

Для стереорегулярных полимеров с синдиотактич. конфигурацией цепи (полиметилметакрилат, полибутилметакрилат) существенных отличий в значениях ρ, τ, U, ε'', $\mathrm{tg}\,\delta$, ε' по сравнению с теми же величинами для атактич. полимеров обнаружено не было. Изотактич. строение цепи влияет на значения $\mathrm{tg}\delta_{max}$ и τ ДГ- и ДС-потерь. На рис. 6 приведены зависимости $\mathrm{tg}\delta(T)$ для атактич. и изотактич. поли-*трет*-бутилметакрилата, у которых наблюдаются различия в величине $\mathrm{tg}\delta_{max}$ ДС-потерь, а также сдвиг по темп-ре положения максимума $\mathrm{tg}\delta$ для потерь обоих типов.

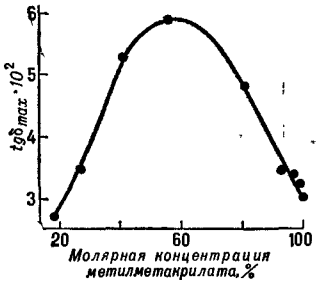


Рис. 5. Зависимость $\mathrm{tg}\delta_{max}$ дипольно-сегментальных потерь для сополимеров метилметакрилата и стирола от содержания метилметакрилата, $f=20$ *гц*.

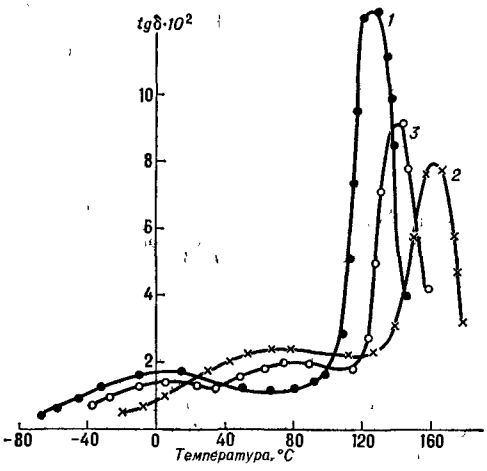


Рис. 6. Температурные зависимости $\mathrm{tg}\delta$ для поли-*трет*-бутилметакрилата различного строения: *1* — изотактический, *2* — атактический; *3* — содержащий в цепи блоки изотактического и атактического строения, $f=200$ *гц*.

Сополимеры и смеси полимеров. В случае несовмещающейся смеси двух (или более) полимеров каждый из компонентов смеси проявляет свои индивидуальные свойства. Значения τ и U ДС- и ДГ-потерь практически не зависят от присутствия др. полимера, а соответствующие им значения ε''_{max} определяются объемным содержанием данного компонента. Диэлектрич. проницаемость ε' мелкодисперсных смесей при однородном распределении компонентов по объему м. б. оценена по ф-ле

$$\ln \varepsilon' = x \ln \varepsilon_1' + (1-x) \ln \varepsilon_2'$$

где ε_1' и ε_2' — диэлектрич. проницаемости компонентов; x — объемная концентрация первого компонента.

Влияние сополимеризации двух мономеров на диэлектрич. свойства зависит от характера чередования сомономерных звеньев в макромолекуле (статистич. распределение, блок- или привитые сополимеры). Д. с. статистич. сополимеров полярного и неполярного мономеров определяются соотношением количеств сомономерных звеньев в цепи и изменением внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Д. с. блоксополимеров аналогичны свойствам механич. смеси двух полимеров, если длины блоков достаточно велики (превышают длину кинетич. сегмента). Значения ε' и ε'' привитых сополимеров определяются концентрацией компонентов, причем для каждого из компонентов сохраняются неизменными значения τ и U для ДГ- и ДС-процессов.

Образование трехмерных структур в результате поперечной сшивки макроцепей ограничивает подвижность полярных групп. С увеличением густоты сшивки понижаются значения ε''_{max}, возрастают U и τ (т. е. повышается темп-ра, соответствующая ε''_{max}) для ДС-потерь. Влияние поперечных химич. связей макромолекул на ДГ-процессы слабее, чем на ДС-процессы.

По изменению диэлектрич. потерь в результате образования трехмерных структур в нек-рых случаях можно контролировать отверждение эпоксидных соединений.

Влияние надмолекулярной организации на Д. с. наиболее четко проявляется при изучении кристаллизующихся полимеров. Кристаллизация полимеров повышает ρ_V, влияет на значения ε', U, на температурно-частотные зависимости и значения ε''_{max}. В кристаллич. полимерах принципиально возможно наблюдение областей дипольных потерь, связанных с дипольной поляризацией в аморфных и кристаллич. областях, в местах дефектной кристаллич. структуры (напр., вблизи границы кристаллич. образования). Возможна дипольная поляризация при фазовом переходе 1-го рода, при превращении одной кристаллич. модификации в другую (напр., в политетрафторэтилене при комнатной темп-ре) или при плавлении.

На рис. 7 представлена темп-рная зависимость $\mathrm{tg}\delta$ для двух образцов полиэтилена низкой плотности (подвергнутого закалке и полученного медленным охлаждением расплава). Закалка полиэтилена уменьшает степень кристалличности образца на 10—15%. Уменьшение кристалличности образца подавляет область низкочастотной релаксации и увеличивает значение $\mathrm{tg}\delta_{max}$ среднечастотной области, приписываемой движению цепей в дефектных областях. При этом положение максимума $\mathrm{tg}\delta$ на темп-рной шкале сдвигается к низким темп-рам. Влияние кристаллизации полярного полимера на его Д. с. обнаруживается при изучении диэлектрич. потерь и проницаемости поли-

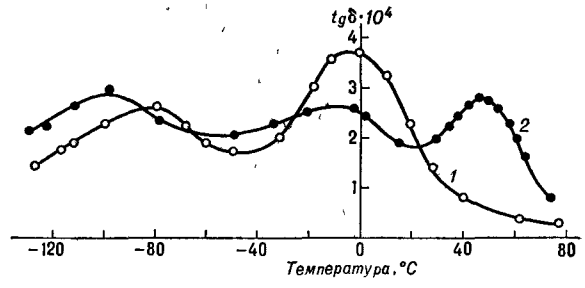


Рис. 7. Температурные зависимости $\mathrm{tg}\delta$ для полиэтилена низкой плотности *1* — закаленный образец, *2* — образец, полученный медленным охлаждением расплава, $f=1$ *кгц*.

этилентерефталата. Полностью аморфный и закристаллизованный образцы полимера дают качественно различные темп-рные зависимости $\mathrm{tg}\delta$. Значения $\mathrm{tg}\delta_{max}$ аморфного образца выше, а τ и U ниже, чем у кристаллич. образца.

Зависимость диэлектрических свойств от некоторых внешних факторов. Ориентационная вытяжка и связанное с ней упорядочение укладки макромолекул приводят к появлению анизотропии ε' и ε''

и изменению τ для ДС-потерь. На потери ДГ-типа ориентационная вытяжка влияет сравнительно слабо.

Гидростатическое давление существенно повышает τ и U ДС-потерь, слабо влияя на процессы, связанные с движением боковых полярных цепочек в стеклообразном состоянии.

Пластификация снижает темп-ру, при к-рой ДГ- и ДС-потери проходят через максимум (т. е. понижает τ). Действие пластификатора эффективнее в случае ДС-процесса. В зависимости от совместимости пластификатора и полимера различают межпачечную и внутрипачечную пластификацию, причем их воздействие на ДС-потери (на τ ДС-процесса) сохраняет специфику, обнаруженную при изучении влияния природы пластификации на термомеханич. свойства и стеклование пластифицированных полимеров. Введение неполярного пластификатора понижает значения ε''_{max} для ДГ- и ДС-потерь и ε' вследствие уменьшения объемного содержания полярных групп. Наличие полярных пластифицирующих примесей повышает ε'' как в области максимальных значений, так и вне их. При высоком содержании полярного пластификатора возможно появление области максимума ε'' и перегиба для ε' при повышении темп-ры, связанных с релаксацией дипольной поляризации самого пластификатора.

Тщательная очистка полимера от низкомолекулярных примесей, играющих роль пластификатора (остатков растворителя, мономера, полярных спутников химич. реакции), повышает уд. электрич. сопротивление и электрич. прочность и понижает диэлектрич. потери.

В разбавленных и умеренно конц. р-рах полимеров обнаружены дипольные релаксационные явления, связь к-рых со структурными особенностями полимера и природой растворителя выяснена еще недостаточно.

Присутствие влаги в зависимости от ее количества и характера распределения в объеме полимера вызывает резкое изменение Д. с.: понижаются $E_{пр}$ и ρ_V, возрастают диэлектрич. потери, меняются температурно-частотные зависимости ε' и ε'', наблюдается сдвиг максимумов ε'' для ДС- и ДГ-потерь в сторону низких темп-р (пластифицирующее действие воды), возможно появление дополнительных областей релаксации дипольной поляризации.

Д. с. наиболее гидрофобных полимеров (политетрафторэтилен, в меньшей степени — полиэтилен, полистирол) при испытании в условиях повышенной влажности меняются незначительно, гл. обр. вследствие поверхностной конденсации воды. Гидрофильные материалы, особенно те, получение к-рых сопровождается образованием воды, нуждаются в тщательной сушке и герметизации в изделии, т. к. их Д. с. могут зависеть от влажности среды. Удаление влаги м. б. затруднено образованием прочных связей воды с макромолекулой (напр., водородных связей). Диэлектрич. характеристики ρ_V, tg δ, электрич. емкость конденсатора с данным полимером в качестве диэлектрика могут служить критерием качества сушки полимера.

Совместное действие повышенных температур и электрического поля вызывает электрическое старение полимера, к-рое выражается в понижении $E_{пр}$ и ρ_V и увеличении диэлектрич. потерь со временем. Причиной электрич. старения является деструкция полимера, вызванная или ускоренная электрич. полем (окисление, химич. превращения вследствие взаимодействия полимера с продуктами электрич. разряда или под действием повышенных темп-р и т. д.). Старение протекает более интенсивно в образцах, имеющих посторонние включения (наполнители, воздушные пузырьки и т. п.).

Изменение Д. с. полимеров под действием радиации связано с нарушениями структуры — образованием поперечных сшивок, деструкцией молекул, в результате к-рых появляются свободные ионы и радикалы. При этом возрастают электрич. проводимость и диэлектрич. потери и уменьшается $E_{пр}$. Ионизирующее облучение ускоряет электрич. старение полимеров.

Лит.: Сканави Г. И., Физика диэлектриков (область сильных полей), М., 1958, Сажин Б. И., Электропроводность полимеров. М.— Л., 1964, Тагер А. А., Физико-химия полимеров, М., 1968; Электрические свойства полимеров, под ред. Б. И. Сажина, Л., 1970; Конструкционные свойства пластмасс, под ред. Э. Бэра, пер. с англ., М., 1967, Хиппель А. Р., Диэлектрики и их применение, пер. с англ., М.— Л., 1959, McCrum N. G., Read B. E., Williams G., Anelastic and dielectric effects in polymeric solids, L., 1967.

Т. И. Борисова.

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ полимеров (long-term strength, Dauerstandfestigkeit, résistance d'endurance) — продолжительность времени от момента нагружения до разрушения полимерного тела. Д. полимеров зависит от приложенной нагрузки и темп-ры опыта.

Д.— фундаментальная характеристика прочностных свойств материалов. Всестороннее изучение зависимости Д. от условий испытания (размера и вида напряжения σ, темп-ры T, режима нагружения, характера окружающей среды и др.) дает важную информацию о физич. природе разрушения, а следовательно, и о природе прочностных свойств твердых тел. Опытные данные о зависимости Д. от условий испытания должны быть положены в основу инженерных расчетов на прочность конструкций и деталей из любых твердых тел, в том числе и полимеров.

Само явление разрушения тел под действием постоянной нагрузки за нек-рое время иногда наз. статической усталостью или замедленным разрушением. Зависимость же Д. от темп-ры и напряжения наз. временнóй зависимостью прочности, температурно-временнóй зависимостью прочности, долговременной прочностью.

Зависимость прочности от времени действия нагрузки характерна для всех материалов. Для полимеров же она, как правило, хорошо проявляется уже в области темп-р, близких к комнатной, и поэтому была обнаружена сравнительно давно при испытаниях пленок и волокон, а также блочных образцов из полимеров.

Исследования температурно-временной зависимости прочности широкого круга материалов (металлов, ионных кристаллов, силикатных стекол и полимеров) привели к установлению общей для всех твердых тел закономерности, связывающей долговечность τ с действующим напряжением σ и темп-рой T (в К). Измерения проводились на установках, обеспечивающих в течение всего опыта постоянство темп-ры и механич. напряжения. Диапазон изменения Д. достигал 10 порядков — от 1 *мсек* до 10 *Мсек* (от 10^{-3} до 10^7 *сек*); области темп-р и напряжений были также достаточно широки.

Зависимости Д. от напряжения при комнатной темп-ре в полулогарифмич. координатах линейны (рис. 1). Аналитич. выражением таких зависимостей будет ф-ла

$$\tau = Ae^{-\alpha\sigma} \qquad (1)$$

где A и α — константы для данного полимера (в данном его состоянии) при данной темп-ре.

При σ→0 ф-ла (1) неприменима, т. к. в этом случае нарушается линейная зависимость lgτ—σ (верхняя часть кривой *1* на рис. 5). Это естественно, иначе бы оказалось, что при отсутствии нагрузки тело имеет конечное время жизни (в смысле механического разрушения).

Высказываются соображения, что кривая lgτ—σ асимптотически приближается не к оси ординат, а к нек-рой прямой, отстоящей от этой оси на расстояние, к-рое принимается как «безопасная нагрузка». Это трудно проверить экспериментально и предположение о существовании безопасной нагрузки остается дискуссионным. Однако, если не касаться области малых

напряжений, для достаточно широкого диапазона напряжений зависимость $\lg\tau$—σ остается линейной, что и используется для анализа физич. природы разрушения.

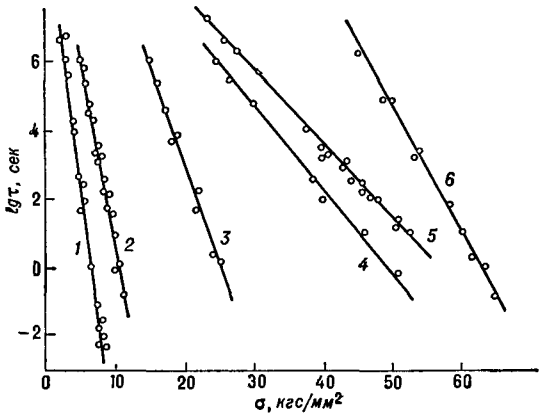


Рис. 1. Зависимость долговечности полимеров от напряжения при комнатной температуре. *1* — полиметилметакрилат (неориентированный); *2* — полистирол. Ориентированные волокна: *3* — поливинилхлоридные; *4* — вискозные; *5* — полиамидные (капрон); *6* — полипропиленовые (1 *кгс/мм²*≈10 *Мн/м²*).

Зависимости $\tau(\sigma)$ при ряде постоянных темп-р образуют в полулогарифмич. координатах семейство прямых, сходящихся при экстраполяции в одной точке (полюсе) при $\lg\tau_0 \approx -13$ (рис. 2).

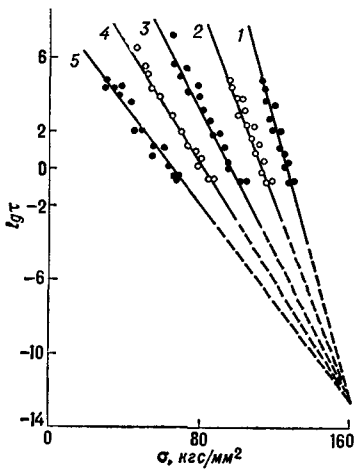


Рис. 2. Зависимость долговечности ориентированных волокон поликапроамида от напряжения при разных температурах: *1* — минус 110° С, *2* — минус 60° С, *3*—18 °С, *4*—80° С; *5* — 130° С (1 *кгс/мм²*≈10 *Мн/м²*).

Выявление вида темп-рной зависимости Д. производится перестроением данных, подобных тем, к-рые приведены на рис. 2, в координаты $\lg\tau - \frac{1}{T}$ при ряде значений σ. При таком перестроении получается семейство прямых (рис. 3) с точкой пересечения (полюсом) на оси $1/T=0$ и при $\lg\tau_0 \approx -13$. Из наклона прямых $\lg\tau - \frac{1}{T}$ по ф-ле $U(\sigma)=2{,}3k\,\frac{\Delta \lg \tau}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}$ (k — постоянная Больцмана) вычисляют значения $U(\sigma)$, по к-рым в координатах U—σ находят вид функции $U(\sigma)$ (рис. 4). Линейность зависимости $U(\sigma)$ позволяет найти экстраполяцией к $\sigma=0$ значение U_0 (к-рому, как будет видно из дальнейшего, придается смысл начального потенциального барьера) и записать

$$U(\sigma)=U_0-\gamma\sigma \qquad (2)$$

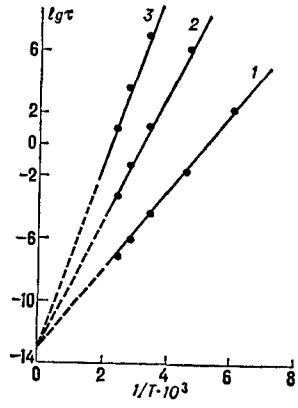
где γ — коэффициент, характеризующий степень снижения начальной энергии активации приложенным напряжением.

На основе данных рис. 2—4 можно получить общую формулу для Д., называемую иногда уравнением Журкова:

$$\tau=\tau_0 e^{\frac{U(\sigma)}{kT}}=\tau_0 e^{\frac{U_0-\gamma\sigma}{kT}} \qquad (3)$$

Экспериментальные данные, подобные приведенным на рис. 2—4, и описывающая их ф-ла (3) характерны для многих полимеров и др. твердых тел.

Систематич. изучение Д. различных по структуре и свойствам материалов, определение для разных материалов значений τ_0, U_0 и γ позволили развить новые представления о природе разрушения твердых тел — кинетическую концепцию разрушения, а исходя из нее, разрабатывать термофлуктуационную теорию разрушения.



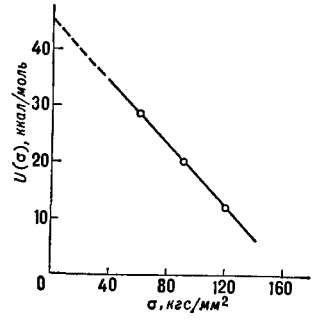


Рис. 3 (слева). Зависимость долговечности ориентированных полиамидных волокон (капрон) от температуры при разных напряжениях: *1* — 1200 *Мн/м²* (120 *кгс/мм²*); *2*—900 *Мн/м²* (90 *кгс/мм²*), *3*—600 *Мн/м²* (60 *кгс/мм²*).

Рис. 4 (справа). Зависимость энергии активации процесса разрушения от напряжения для ориентированных полиамидных волокон (капрон) (1 *ккал/моль*≈4,2 *кдж/моль*; 1 *кгс/мм²*≈10 *Мн/м²*).

Экспериментальное обнаружение того, что временная зависимость прочности присуща всем подвергавшимся исследованию материалам, привело к выводу, что существовавшие ранее представления о разрушении как критич. явлении, наступающем при достижении критич. напряжения (предела прочности), не отражают истинной природы явления. Разрушение следует рассматривать как нек-рый процесс, развивающийся в теле с момента приложения нагрузки. В основе этого процесса лежит накопление нарушений, на что и расходуется время жизни образца. Отрицая физич. смысл понятия «предел прочности», концепция Д. в то же время объясняет появление этого понятия как технич. характеристики. Действительно, с понижением темп-ры зависимость Д. полимеров от напряжения становится весьма крутой (см. рис. 2), создавая иллюзию порогового значения разрушающего напряжения. Вывод об отсутствии предела прочности является одним из важных следствий изучения Д. полимеров.

К еще более радикальным изменениям представлений о природе разрушения привел анализ физич. смысла выражения (3), основанный на исследованиях значений τ_0, U_0 и γ.

Значение τ_0 для самых различных по структуре твердых материалов примерно постоянно (1—0,1 *псек*, т. е. 10^{-12}—10^{-13} *сек*). Следует иметь в виду, что значение τ_0 можно определить из опытных данных с точностью только до 1—2 порядков вследствие необходимости далекой экстраполяции экспериментального участка кривой в область малых значений Д. Поэтому не удается выявить сравнительно слабую зависимость предэкспоненциального множителя τ_0 от напряжения и темп-ры, хотя она и должна существовать, что следует из самых общих соображений.

Значения U_0 и γ для некоторых полимеров при различных молекулярных массах, степени ориентации и содержании пластификатора *

Полимер	Состояние полимера	U_0	γ	
		кдж/моль (*ккал/моль*)	*м³/кмоль* [*ккал мм²/(моль·кгс)*]	*см³*
Гидратцеллюлоза	Ориентированный, высушен	170 (40)	0,16 (0,39)	$27\cdot10^{-23}$
	То же, пластифицирован в парах воды	170 (40)	0,24 (0,57)	$40\cdot10^{-23}$
Поликапроамид (капрон)	Неориентированный, мол. масса 14 700	190 (45)	0,76 (1,82)	$128\cdot10^{-23}$
	Высокоориентированный мол. масса 14 700 **	190 (45)	0,12 (0,29)	$20\cdot10^{-23}$
	» » 3400	190 (45)	0,52 (1,23)	$87\cdot10^{-23}$
Полиакрилонитрил	Менее ориентирован	200 (48)	0,31 (0,75)	$53\cdot10^{-23}$
	Более ориентирован	200 (48)	0,25 (0,59)	$41\cdot10^{-23}$
Полипропилен	Ориентированный	230 (56)	0,27 (0,64)	$45\cdot10^{-23}$
Поливинилхлорид	»	150 (35)	0,31 (0,75)	$53\cdot10^{-23}$

* τ_0 во всех случаях 0,1 *псек* (10^{-13} *сек*).** Образец, пластифицированный в парах муравьиной кислоты, при том же значении U_0 имеет $\gamma = 0,18$ *м³/кмоль* [0,44 *ккал·мм²/(моль кгс)*] или $31\cdot10^{-23}$ *см³*.

Значение U_0 для различных материалов оказалось близким к энергии разрыва межатомных связей в твердом теле. Для полимеров U_0 близка к энергии активации процесса термич. деструкции, к-рая, как известно, в ряде случаев близка к энергии активации распада химич. связей в цепных макромолекулах.

При изменении структуры полимеров без существенного изменения их химич. состава и строения (при изменении мол. массы, степени ориентации и кристалличности, а также при изменении содержания пластификатора) на опыте не удавалось обнаружить существенного изменения значений τ_0 и U_0, в то время как коэффициент γ при всех перечисленных структурных изменениях материалов существенно изменялся (таблица).

Вид формулы (3) и весь комплекс опытных данных о коэфф. τ_0, U_0 и γ дали основание для формулирования основных положений кинетич. концепции разрушения твердых тел.

Ф-ла (3) свидетельствует о тесной связи разрушения полимеров с тепловым движением атомов. Более того, она количественно совпадает с ф-лой Я. И. Френкеля для среднего времени $\tau_{фл}$ между двумя последовательными флуктуациями энергии $E_{фл}$, сосредоточивающимися на каждом атоме: $\tau_{фл} \simeq \tau_э \exp\left[\frac{E_{фл}}{kT}\right]$, где $\tau_э \simeq 0,1$ *псек* (10^{-13} *сек*) — средний «период» собственных тепловых колебаний атома в конденсированной системе.

Совпадение по порядку значения Д. макроскопич. образца τ со средним интервалом $\tau_{фл}$ между двумя флуктуациями на одном атоме [при $U(\sigma)=E_{фл}$] позволяет в общем виде дать картину разрушения полимера.

Внешнее напряжение σ, распределяясь по межатомным связям, несколько ослабляет силы сцепления атомов, снижает потенциальный барьер, препятствующий распаду межатомных связей, от U_0 до $U(\sigma)=U_0-\gamma\sigma$. Затем атомы «ждут» прихода флуктуаций $E_{фл}=U(\sigma)$, к-рые и разорвут межатомные связи. Такие «разрывные флуктуации» начнут поступать на нек-рые атомы сразу после приложения нагрузки, на другие — позднее, а за время порядка $\tau_{фл}$ флуктуации «посетят» большую долю атомов в каком-либо сечении образца и разорвут значительное число связей. В результате Д. образца окажется близкой к $\tau_{фл}$. Разумеется, это очень грубая схема термофлуктуационного разрушения полимеров, но она содержит самые существенные черты картины разрушения, ставя разрушение в ряд с такими типичными термоактивационными процессами, как испарение, диффузия, термодеструкция и т. п.

То, что коэфф. τ_0 оказался одинаковым для всех твердых тел и имеет значение порядка 0,1 *псек* (10^{-13} *сек*), представляется в свете теории активационных процессов закономерным и необходимым, т. к. предэкспоненциальный множитель в формуле для времени ожидания флуктуации энергии должен быть равен периоду собственных колебаний атомов в твердом теле. Этот период для любых твердых тел примерно одинаков и близок к 0,1 *псек* (10^{-13} *сек*).

Из факта численного равенства энергетич. барьера U_0 в ф-ле (3) энергии активации распада межатомных связей в твердых телах можно сделать вывод, что единичный элементарный термофлуктуационный акт, лежащий в основе процесса разрушения,— термофлуктуационный разрыв межатомных связей. Разрушение поэтому представляет собой процесс последовательных термофлуктуационных разрывов связей между атомами в твердом теле. При этом каждый единичный акт м. б. в общем случае не очень простым, включая в себя ступенчатые реакции распада связей, молекулярные перегруппировки и др.

Зависимость энергетич. барьера, к-рый требуется преодолеть за счет тепловых флуктуаций, от приложенного напряжения σ [ф-лы (2) и (3)] позволяет сделать вывод о роли механич. напряжения в развитии разрушения и о физич. смысле единственного структурно-чувствительного коэфф. γ в формуле для Д.

Вывод, что тело разрушается в результате последовательного разрыва связей между атомами, тривиален. Но совсем не тривиально, как происходит «рассоединение» атомов, какую роль выполняет здесь приложенная внешняя сила и какую — тепловые флуктуации. Ранее считали, что эта сила просто отрывает атомы друг от друга. В свете представлений кинетич. концепции прочности роль внешней силы заключается прежде всего в снижении начального потенциального барьера, что достигается нек-рым раздвижением атомов. Однако если бы не было теплового движения, разрыва связи не произошло бы. Существование же энергетич. флуктуаций приводит к тому, что при пониженном внешней силой потенциальном барьере резко учащаются случаи разрывов межатомных связей.

Особенно важно то, что внешняя сила определяет направленность процесса. Если в отсутствие силы распад связей хотя и редко, но происходит, то он компенсируется восстановлением связей, и разрушения тела (распада его на части), естественно, не происходит. В отсутствие внешних растягивающих напряжений возможно только весьма медленное при обычных темп-рах испарение в результате деструкции полимерного образца. При приложении силы не только облегчается распад связей (этого можно было бы достичь также повышением темп-ры тела), но и затрудняется их восстановление; поэтому и идет необратимое разрушение тела. Т. о., роль внешней силы сводится к тому, чтобы облегчить и расчистить поле действия для тепловых флуктуаций. Именно они приводят к разрушению

межатомных связей, нарушают сплошность тела и обусловливают его распад на части.

Меняется представление и об энергетич. балансе в разрушении. Снижение начального барьера U_0 на величину $\gamma\sigma$ означает, что работа внешней силы по разрушению, равная $\gamma\sigma$, составляет лишь часть (как правило, меньшую) от всей необходимой работы (от величины U_0). Остальную часть работы, равную $U_0-\gamma\sigma$, выполняют энергетич. флуктуации, т. е. она производится за счет запаса внутренней кинетич. энергии тела.

Вывод о важнейшей, определяющей роли теплового движения в разрушении полимеров (и др. тел) — основное качественное следствие кинетич. концепции, к-рое объясняет и представление о Д. как о времени, необходимом для «посещения» тепловыми флуктуациями значительной доли атомов в одном из поперечных сечений тела.

Анализ выражения (3) позволяет выяснить и физич. смысл коэфф. γ. Нетрудно видеть, что если бы нагружалось тело идеального строения (для полимеров — идеально ориентированный полимер, нагружаемый вдоль оси ориентации), то внешняя нагрузка равномерно распределилась бы по всем молекулам в поперечном сечении тела и на каждую приходилась бы сила $f=\sigma S_м$ ($S_м$ — поперечное сечение молекулы). Грубо работу этой силы можно определить из соотношения $\Delta U\simeq f\Delta l=(S_м\Delta l)\sigma$. Поскольку Δl (растяжение межатомной связи до момента рассоединения атомов) — величина, близкая размеру атома, то $S_м\Delta l\simeq V_а$ (объем порядка атомного). Тогда $\Delta U\simeq V_а\sigma$. Величина ΔU соответствует члену $\gamma\sigma$ в ф-ле (2), т. к. выражает работу, производимую внешней силой при разрыве связи.

Так. обр., если бы испытываемые на Д. тела обладали идеальным строением, экспериментально определяемый коэфф. γ был бы примерно одинаковым для всех тел и равным $\sim10^{-23}$ *см*^{3} (объем атома). Такие тела должны были бы обладать теоретич. прочностью. Однако этот коэфф. (см. таблицу) меняется от полимера к полимеру и сильно варьирует даже для одного и того же полимера, причем $\gamma\gg10^{-23}$ *см*^{3}. Это м. б. связано с существованием сильных локальных перенапряжений в местах, где наиболее интенсивно и идут процессы разрушения (дефекты структуры, края трещин и др.). В этих местах действующее напряжение значительно выше, чем среднее σ. Поэтому величине $\gamma/V_а=m$ можно придать смысл коэфф. перенапряжения.

Следовательно, когда к полимеру прикладывается внешняя нагрузка, внутри полимера в отдельных местах напряжение значительно выше, чем среднее по сечению тела, и разрушение в этих местах наступает намного раньше. Это явление связывают с несовершенством строения полимеров, с их реальной надмолекулярной структурой, обусловливающей наличие в объеме полимера мест, где существует резкая неравномерность в загрузке полимерных цепей, с наличием микро- и макротрещин.

Итак, γ — единственный структурно-чувствительный коэфф. в ф-ле (3). С одной стороны, этот коэфф. отражает степень неоднородности распределения напряжений в исследуемом твердом теле, характеризуя локальные перенапряжения в местах развития разрушения; с другой — в коэфф. γ входит тот активационный объем, в к-ром происходит единичный термофлуктуационный акт разрушения. Все осложняющие обстоятельства, к-рые должны быть учтены при подсчете суммарного времени, необходимого для разрушения образца, должны сказаться на значении γ.

Поскольку коэфф. τ_0 и U_0 в ф-ле (3), отражающей макроскопич. процесс разрыва образца, оказываются такими же, как и в ф-ле для разрыва единичной связи, т. е. в формуле микропроцесса, то ясно, что при переходе от микропроцесса (от элементарного акта разрушения) к макропроцессу γ окажется сложной интегральной характеристикой, усредняющей все изменения условий разрыва отдельных связей. Поэтому при любых изменениях условий испытаний, напряженного состояния и режима нагружения следует ожидать прежде всего изменения именно γ, в то время как коэфф. τ_0 и U_0 должны в этих случаях, казалось бы, оставаться неизменными. Такой подход к изучению причин различного рода отклонений от закономерности (3) может служить рабочей гипотезой, справедливость к-рой в каждом отдельном случае следует проверять экспериментально.

Для проверки справедливости основных положений кинетич. концепции разрушения твердых тел проведены многочисленные опыты с использованием современных методов анализа полимеров (см. *Электронный парамагнитный резонанс*, *Масс-спектроскопия*, *Колебательная спектроскопия*) и различных методов структурных исследований (см. *Рентгеноструктурный анализ*, *Электронномикроскопическое исследование* и др.).

Методом электронного парамагнитного резонанса показано, что в полимерных образцах под нагрузкой, в соответствии с выводами флуктуационной концепции разрушения полимеров, химические связи начинают рваться сразу же с момента нагружения. На концах разорванных связей образуются свободные радикалы, к-рые и регистрируются этим методом. Опыты, выполненные при разных напряжениях и темп-рах, показали, что кинетика накопления радикалов, а следовательно, и разорванных связей хорошо коррелирует с кинетикой разрушения. Начальная энергия активации процесса накопления радикалов в полимерах под нагрузкой оказалась численно равной U_0, определенной из механич. испытаний по ф-ле (3). Т. о., прямыми опытами подтверждено, что в основе разрушения полимеров, описываемого ф-лой (3), действительно лежит процесс последовательного накопления разрывов связей.

Методом масс-спектроскопии показано, что с момента приложения нагрузки из полимерных образцов сразу же выделяются летучие продукты, что связано со вторичными радикальными реакциями, следующими за образованием активных радикалов при разрывах химич. связей. Сопоставление составов летучих продуктов, выделяющихся из полимеров при механич. разрушении и при термич. деструкции, подтвердило предположение о тесной связи между этими процессами и обоснованности обобщенного вывода: механич. разрушение полимеров можно рассматривать как термич. деструкцию, активированную напряжением. По кинетике выделения летучих продуктов можно судить о кинетике разрывов связей и интегральном эффекте увеличения суммарной поверхности возникающих при разрушении трещин.

Методом инфракрасной спектрометрии удалось также подтвердить, что при разрушении полимеров разрываются химич. связи макромолекул. Установлено также, что под действием нагрузки смещается максимум полосы поглощения, связанной с колебаниями полимерных молекул вдоль цепи (колебаниями связей С—С в карбоцепных полимерах), и изменяется контур полосы. Это свидетельствует о возмущении связей, вызываемом их натяжением. Здесь же непосредственно установлена неравномерность в загрузке полимерных молекул и зарегистрированы молекулы с напряжением в десятки-сотни раз больше среднего.

Опыты по изучению влияния ультрафиолетовой радиации на Д. полимеров также подтвердили основы кинетич. концепции разрушения полимеров (см. ниже).

Методами рентгеновской дифракции под малыми и большими углами, дифракции света, поляризационной инфракрасной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса и электронной микроскопии установлено

наличие в полимерах мест неупорядоченности в расположении полимерных молекул и выявлена сильная механич. податливость полимерного вещества в этих местах. На основе этих работ установлены конкретные структурно-механич. корреляции (т. е. связь коэфф. γ с особенностями строения реальных полимерных тел).

Имеется ряд теоретич. работ, направленных на создание флуктуационной теории разрушения полимеров. Исходя из изложенных выше термофлуктуационных представлений о природе разрушения, разные исследователи в зависимости от конкретных моделей, на к-рых они основывают расчеты, приходят к различным выводам об относительной роли разрывов химических внутрицепных и межмолекулярных связей, а также о взаимосвязи релаксационных и деформационных процессов с разрушением. Законченной и общепринятой флуктуационной теории разрушения полимеров, с этой точки зрения, пока не существует. Важно отметить, что все теории базируются на термофлуктуационном механизме разрыва связей и в конечном счете приходят к выражению для зависимости Д. от темп-ры и напряжения, близкому к ф-ле (3). При этом предэкспоненциальный множитель, согласно всем существующим теориям, должен зависеть от σ и T, что трудно проверить на опыте. Смысл же значений U_0 и γ в разных теориях различен. Иногда под U_0 понимают энергию активации разрыва химич. связей, в других случаях — энергию разрыва нескольких межмолекулярных связей, соответствующую процессу проскальзывания молекул.

После установления основной закономерности — уравнения (3) — внимание исследователей привлекли различного рода отклонения от нее: криволинейность зависимости $\lg\tau-\sigma$ (характерна для полимеров в высокоэластич. состоянии), различного рода изломы на кривых $\lg\tau-\sigma$ и т. наз. «эффект смещения полюса». Все эти отклонения естественнее всего связывать с различного рода изменениями коэфф. γ, т. е.: а) со структурной нестабильностью материала при испытании на Д.; б) с сильными изменениями в структуре, вызываемыми большими пластич. или высокоэластич. деформациями; в) с различного рода структурными превращениями; г) с резким изменением подвижностей тех или иных сегментов или боковых групп. Такая точка зрения разделяется, однако, не всеми исследователями. Нек-рые из них связывают наблюдаемые отклонения с изменениями коэфф. τ_0 и U_0 в ф-ле (3).

Возможность изгибов графиков зависимостей $\lg\tau-\sigma$ вследствие сильного изменения структуры материала в широком интервале изменений σ и T обнаруживается при испытании ряда материалов, в том числе полимеров в высокоэластич. состоянии. Результаты исследований Д. резинообразных полимеров привели к эмпирич. ф-ле вида

$$\tau=B\sigma^{-n}e^{\frac{Q}{kT}} \qquad (4)$$

В этой ф-ле коэфф. B, n и Q — константы, не зависящие от σ и T. Имеются попытки свести закономерность (4) к ф-ле (3) путем введения соответствующей функциональной зависимости γ от σ и T, а также от деформации.

Изломы на графиках $\lg\tau-\sigma$ обнаружены для ряда материалов, в том числе для нек-рых полимеров. Этот эффект, как предполагают нек-рые исследователи, связан с изменением коэфф. γ, к-рое вызывается изменением подвижности сегментов и боковых групп полимерных молекул по мере изменения темп-ры. Формально эти эффекты изломов объясняются темп-рной зависимостью коэфф. γ, к-рая, как предполагается, м. б. достаточно сложной, в том числе и скачкообразной.

Эффект смещения полюса заключается в том, что в координатах $\lg\tau-\frac{1}{T}$ полюс оказывается смещенным в сторону от оси ординат, хотя он и находится на обычном уровне, соответствующем $\tau=0{,}1$ *сек* (10^{-13} *сек*). Этот эффект обнаружен для ряда материалов, в том числе и для нек-рых полимеров. Для его объяснения было предложено несколько гипотез, часть из к-рых не подтвердилась, а другие требуют анализа. Однако в первую очередь, как и в др. случаях отклонений от основной закономерности, следует проверить гипотезу о возможном влиянии структурных изменений материала при испытании и необходимости учета зависимости коэфф. γ от темп-ры, напряжения и степени деформирования. Особый вопрос, к-рый возникает при обработке опытных данных по определению Д. при смещении полюса, состоит в том, как следует определять энергию активации разрушения U_0. В этом случае значению U_0, определенному по наклонам графиков $\lg\tau-\frac{1}{T}$ (см. рис. 3), по-видимому, нельзя придавать смысл энергии активации разрыва единичной химич. связи, как это делалось тогда, когда ф-ла (3) была справедливой.

При смещении полюса семейство экспериментальных зависимостей τ от σ и T уже не описывается ф-лой (3) с постоянными коэфф. и, следовательно, утрачивается простая и ясная связь Д. с частотой флуктуаций. Причину такого поведения полимеров в широкой области σ и T, как уже отмечалось, имеет смысл искать прежде всего в зависимости коэфф. γ от T и σ. В то же время для каждого из образцов, испытанного при «своих» темп-ре и напряжении, Д. может подчиняться зависимости $\tau=\tau_0 e^{\frac{U_0-\gamma\sigma}{kT}}$ [для всего семейства имеем $\tau=\tau_0 e^{\frac{U_0-\gamma(T,\ \sigma)\sigma}{kT}}$]. Тогда м. б. использован иной (не по углам наклона) способ определения энергии: для каждой из экспериментальных точек определяется $U(\sigma)=kT\ln\frac{\tau}{\tau_0}$ и все они наносятся на график $U(\sigma)-\sigma$. Через полученное семейство точек проводится усредняющая линия, экстраполяция к-рой дает значение U_0 (при $\sigma=0$). Такая обработка данных сводится к усреднению меняющегося коэфф. γ. Этот метод расчета энергии активации пригоден, естественно, при сравнительно небольшой вариации γ.

Высказанное соображение о причинах смещения полюса требует подтверждения непостоянства γ прямым структурно-чувствительным методом. Для одного частного случая такое доказательство получено. Окончательное выяснение причин смещения полюса и связанного с ним важного вопроса об определении энергии активации еще требует соответствующих исследований.

Выше были рассмотрены результаты исследований зависимости долговечности от σ и T при одноосном растяжении и поддержании в течение всего опыта постоянного напряжения и темп-ры. Между тем для практики и для выяснения природы температурно-временнóй зависимости прочности важно выяснить поведение полимеров при иных типах напряженного состояния и при сложных режимах нагружения, в том числе при циклич. нагружении. Интересно также выяснить влияние на Д. посторонних факторов, вызывающих ускорение разрушения: химически активных сред, поверхностно-активных сред, различного рода излучений и др.

Исследование влияния типа напряженного состояния на температурно-временную зависимость прочности полиметилметакрилата показало, что закономерности для опытов с кручением совпали с результатами испытаний на растяжение, т. е. с ф-лой (3).

В ряде работ изучалось влияние поверхностно-активных и химически активных сред (в частности, озона) на прочностные свойства резин под нагрузкой. Влияние

радиации на Д. полимеров под нагрузкой рассмотрено на примере действия ультрафиолетовых лучей. Облучение резко изменяет Д. в области малых напряжений ($\sigma<\sigma_к$, рис. 5) и практически не влияет на нее при $\sigma>\sigma_к$. Напряжение $\sigma_к$ соответствует месту перегиба кривой *2* на рис. 5 и ее слияния с кривой *1*. Опытные данные такого рода хорошо объясняются на основе представлений кинетич. теории разрушения в предположении о наложении друг на друга двух процессов разрушения, основанных на разрывах связей под действием тепловых флуктуаций (скорость процесса v_σ) и квантов излучения (скорость v_j). Тогда

$$v_{сум}=v_\sigma+v_j \qquad (5)$$

Для соответствующих Д. справедливо выражение

$$\frac{1}{\tau_{сум}}=\frac{1}{\tau_\sigma}+\frac{1}{\tau_j} \qquad (6)$$

При $\tau_j\ll\tau_\sigma$ (малые нагрузки, большая интенсивность облучения) $\tau_{сум}\simeq\tau_j$; при $\tau_j\gg\tau_\sigma$ (большие нагрузки, малая интенсивность) $\tau_{сум}\simeq\tau_\sigma$. Такой подход, видимо, справедлив не только при действии ультрафиолетового облучения, но и при рассмотрении влияния на Д. полимеров под нагрузкой др. факторов.

Рис. 5 (слева). Влияние ультрафиолетового облучения на долговечность полимера (схема) *1* — без облучения, *2* — при облучении.

Рис. 6 (справа). Влияние ультрафиолетового облучения на ползучесть полимера (ε — относительная деформация ползучести). I, III — без облучения; II — при облучении

Результаты изучения Д. при ультрафиолетовом облучении позволили подойти к выяснению вопроса о связи разрушения (разрывов связей) с процессами упругого и неупругого деформирования. Оказалось, что под действием облучения, вызывающего с несомненностью разрывы химич. связей, резко возрастает скорость ползучести полимеров (рис. 6). Это является основанием для заключения об определяющем влиянии на Д. термофлуктуационных разрывов химич. связей, а не деформационно-реологич. процессов.

Рассмотрим случай определения Д. полимеров при сложных режимах нагружения, когда в процессе испытания на Д. приложенное внешнее напряжение меняется по нек-рому закону $\sigma=\sigma(t)$. Если предположить, что разрушение необратимо, то для определения Д. при любом режиме нагружения можно использовать принцип суммирования нарушений, иначе наз. *суперпозиции принцип* или Бейли критерий.

Согласно критерию Бейли, Д. при сложном режиме нагружения τ' м. б. определена по ф-ле

$$\int_0^{\tau'}\frac{dt}{\tau[\sigma(t)]}=1 \qquad (7)$$

где $\tau[\sigma(t)]$ — функциональная зависимость Д. от приложенного напряжения. Подставляя вместо $\tau[\sigma(t)]$ ф-лу (3), получим

$$\int_0^{\tau'}\frac{dt}{\tau_0 e^{\frac{U_0-\gamma\sigma(t)}{kT}}}=1 \qquad (8)$$

Ф-лой (8) можно пользоваться для расчета Д. при двух и нескольких циклах нагружения, а также при других сложных режимах нагружения.

Определение Д. полимеров при циклич. нагружении с малым числом циклов сводится к применению принципа суммирования нарушений (8). При увеличении числа циклов начинают сказываться эффекты саморазогрева образцов от циклич. деформирования и особенности структурных изменений материала при циклич. деформировании по сравнению со статическим, т. е. изменения коэфф. γ. При учете этих изменений Д. полимеров при циклич. нагружении м. б. определена на основе представлений кинетич. концепции разрушения и принципа суммирования нарушений.

В заключение необходимо отметить важность изучения Д. в двух аспектах:

1. С практич. точки зрения знание и учет Д. необходимы в конструкторских расчетах, где требуются надежные аналитич. выражения, описывающие поведение полимерных материалов в максимально широкой области темп-р и напряжений. При этом следует учесть особое значение установления закономерностей Д. для изменяющихся во времени напряжений и для сложных напряженных состояний тел. К сожалению, эти очень важные для инженерных расчетов проблемы почти не разработаны.

Цель таких исследований — получение эмпирич. связей Д. полимеров с условиями испытания. При этом вопрос о физич. смысле может и не ставиться.

2. Изучение Д. привело к весьма радикальным изменениям в представлениях о сущности разрушения (термофлуктуационный распад, а не механич. разрыв связей). Получаемая из исследований Д. информация об ответственных за прочностные свойства межатомных связях (значение U_0) и о распределении внешней нагрузки по этим связям (коэфф. γ) позволяет ставить вопрос о научно обоснованном подходе к улучшению механич. свойств полимеров.

Лит.: Busse W. F. [a. o], J. Appl. Phys., 13, № 11, 715 (1942), Журков С. Н., Вестн. АН СССР, № 11, 78 (1957); № 3, 46 (1968); Internat. J Fracture Mech., 1, № 4, 311 (1965), Бартенев Г. М., Зуев Ю. С., Прочность и разрушение высокоэластических материалов, М., 1964, Журков С. Н. [и др.], ФТТ, 11, № 2, 290, 296 (1969); Proc. II Int. Conf. on Fracture, Brighton, 1969, p. 531, 545, Регель В. Р. [и др.], ЖТФ, 21, № 3, 287 (1951); Мех. полимеров, № 1, 80 (1967); № 1, 70 (1969); № 2, 250 (1969), № 3, 442 (1969), Степанов В. А. [и др.], ФТТ, 4, № 1, 191 (1962); 7, № 10, 2962 (1965), 11, № 5, 1325 (1969); Бессонов М. И., УФН, 83, № 1, 107 (1964), Гуль В. Е., Прочность полимеров, М.— Л., 1964.

В. Р. Регель, А. И. Слуцкер.

ДРЕВЕСИНА (wood, Holz, bois) — ткань древесных и кустарниковых растений, состоящая из клеток с одревесневшими оболочками.

Структура. Между корой дерева и самой Д. находится слой живых клеток (камбий), при делении к-рых с одной стороны образуется кора, а с другой — слой новой Д. Слои Д., образовавшиеся в начале (ранняя Д.) и конце (поздняя Д.) вегетационного периода, заметно различаются по внешнему виду. Поэтому в Д. более или менее отчетливо видны годовые слои, по к-рым можно судить о возрасте дерева. Клетки Д., имеющие сильно удлиненную форму с острыми концами, наз. волокнами, или трахеидами. Длина волокон Д. лиственных пород ок. 1 *мм*, хвойных — 3,2—8,5 *мм*. Помимо волокон, в Д. лиственных пород имеются клетки сравнительно большого диаметра, наз. сосудами, к-рые проводят соки растущих деревьев. У хвойных и лиственных пород Д. имеются также клетки, расположен-

ные горизонтально (сердцевинные лучи). Они переносят питательные вещества поперек ствола.

Темноокрашенная центральная часть Д., состоящая из отмерших клеток, стенки к-рых чаще всего пропитаны различными экстрактивными веществами, составляет ядровую Д., выполняющую только механич. функцию. Периферич., светлая часть ствола физиологически активна, состоит в основном из живых клеток и наз. заболонью. Эта ткань выполняет несколько функций — проводит воду, сохраняет запасы питательных веществ, а также участвует в обмене веществ. Примерно в центре разреза ствола находится сердцевина диаметром 2—5 *мм*, состоящая из рыхлой ткани.

Химический состав. Состав Д. зависит от породы и возраста деревьев, от части дерева, а также от типа леса, в к-ром росли деревья, и др. Свежесрубленная Д. обычно содержит 60—100% воды (по отношению к абсолютно сухой массе). Состав абсолютно сухой Д. (в %): 49—52 углерода, 43—45 кислорода, 6—6,3 водорода, 0,1—0,6 азота, 0,3—1,6 минеральных веществ. Главные составные части Д.— *целлюлоза*, *лигнин* и *гемицеллюлозы* (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав абсолютно сухой древесины различных древесных пород (в %)

Компоненты	Ель	Сосна обыкновенная	Пихта сибирская	Лиственница сибирская	Береза бородавчатая	Осина
Целлюлоза	46,10	44,10	41,20	35,70	35,38	41,77
Лигнин	28,07	24,68	29,87	24,61	19,74	21,81
Гексозаны (без целлюлозы)	12,65	15,24	11,30	15,33	4,92	3,61
Пентозаны (без уроновых к-т)	8,95	7,60	7,02	7,13	24,57	18,56
Уроновые к-ты	4,15	4,00	3,60	3,45	5,71	7,96
Зола	0,27	0,17	0,53	0,22	0,14	0,26

В Д. содержатся обычно относительно небольшие количества таннидов и др. экстрактивных веществ (0,7—3,3% смол и жиров, 3—11% таннидов — в древесине дуба), эфирных масел, красителей, азотосодержащих соединений, минеральных и др. веществ.

Свойства. Плотность Д. деревьев умеренного климата составляет 300—900 *кг/м*^{3} (0,3—0,9 *г/см*^{3}), тропич. деревьев — 50—1400 *кг/м*^{3} (0,05—1,4 *г/см*^{3}), абсолютно сухой древесной массы — ок. 1500 *кг/м*^{3} (1,5 *г/см*^{3}). Прочность Д. приблизительно пропорциональна ее плотности. Д. обладает низким относительным удлинением и высокой прочностью при растяжении вдоль волокон, к-рая в значительной степени зависит от влажности Д. и для образцов свежесрубленной сосны обыкновенной при содержании влаги в заболонной Д. 100—120%, в ядровой 31—34% этот показатель составляет 50—110 *Мн/м*^{2} (500—1100 *кгс/см*^{2}), а для образцов этой же Д. при средней влажности ок. 10% — 70—150 *Мн/м*^{2} (700—1500 *кгс/см*^{2}). Прочность при растяжении поздней древесины хвойных пород обычно в 3 раза больше, чем у ранней. Этот показатель в 2—3 раза больше прочности при сжатии вдоль волокон и, примерно, в 12 раз превышает данные для скалывания вдоль волокон. Сопротивление изнашиванию повышается с увеличением твердости древесины и ее объемной массы, а уменьшается с повышением влажности. Износ торцовой поверхности примерно на 60% меньше, чем боковой.

Уд. теплоемкость примерно одинакова для Д. всех пород и составляет для сухой Д. 1,7—1,9 *кдж/(кг* К) [0,40—0,45 *ккал/(кг*·°С)] при темп-рах от 0 до 106 °С. Д.— плохой проводник тепла и электричества, но хорошо проводит звук. Скорость распространения звука в Д. вдоль волокон колеблется от 3050 до 5260 *м/сек* (примерно в 10 раз выше, чем в воздухе, и в 2—3 раза выше, чем в воде). Скорость распространения звука поперек волокон Д. приблизительно в 3 раза меньше.

Распространение в природе. Общая мировая площадь лесов ок. 3,8 млрд. *га* (1 *га*=10^4 *м*^{2}), из к-рых пока доступны для использования 2592 млн. *га* (62%), а фактически используются 1592 млн. *га* (38%). Распределение лесов на земном шаре характеризуется данными табл. 2, породный состав лесов СССР — табл. 3. Запасы Д. все время возобновляются в процессе фотосинтеза. Годовой прирост Д. в среднем по СССР равен 1,2 *м*^{3}/*га*.

Таблица 2. Распределение лесов на земном шаре

Часть земного шара	Площадь, покрытая лесом, млн *га*	Лесистость, %	Площадь лесов на 1 жителя, *га*
Европа (без СССР)	138	29	0,32
Азия (без СССР)	500	19	0,28
СССР	746	34	3,2
Северная Америка	710	38	3,4
Центральная Америка	71	26	1,0
Южная Америка	830	47	5,3
Африка	700	24	2,4
Австралия и Океания	92	11	5,4

Применение. Значительную часть Д. (в нек-рых странах до 30%) еще используют как топливо, однако количество Д., потребляемой для этих целей, все время уменьшается. Одновременно растет расход Д. на произ-во бумаги (1—5,2 *т* на 100 *м*^{3} заготовленной Д.) и химич. переработку (7—45% заготовленной Д.). Применяется Д. также как конструкционный материал.

Использование Д. как химич. сырья до нек-рой степени тормозится трудностью получения из нее чистых веществ. Все же на переработке Д. основаны многие произ-ва: целлюлозно-бумажное, гидролизное, сухая перегонка Д., углежжение, энергохимич. переработка Д., производство древесных плит и пластиков (см. *Древесные пластики*, *Древесно-слоистые пластики*), дубильных экстрактов, канифоли и др. Только на получение целлюлозы в мире расходуются сотни млн. *м*^{3} Д. С каждым годом ее использование как химич. сырья будет расширяться. Методом гидролиза Д. можно будет получать фурфурол, чистую глюкозу, этиловый и др. спирты, уксусную и др. органич. к-ты; методом биосинтеза — многие ценнейшие аминокислоты и др. Выявляются также все новые возможности направленного пиролиза Д. с целью получения чистого фурфурола, уксусной к-ты, левоглюкозана, дешевых фенолов, синтетич. дубителей, угля для получения сероуглерода и др. Кору дуба, ели и ивы широко используют для получения дубильных экстрактов. Из любой коры, особенно после ее обработки аммиаком, можно получить

Таблица 3. Породный состав лесов СССР в % от площади, покрытой лесом (данные 1960)

Хвойные		Твердолиственные		Мягколиственные	
Сосна	15,7	Дуб	1,30	Береза	12,30
Ель	11,8	Бук	0,40	Осина	2,30
Пихта	1,8	Ясень	0,09	Ольха	0,28
Лиственница	38,4	Клен	0,06	Липа	0,29
Кедр	4,9	Ильмовые	0,06	Прочие породы	0,33
Прочие породы	0,1	Каменная береза	1,10		
		Прочие породы	1,99		
Итого	72,7	Итого	5,00	Итого	15,50

Примечание Прочие древесные и кустарниковые породы 6,8%.

теплоизоляционные плиты, а также твердые плиты, пригодные в тарном произ-ве и в строительстве. Нет сомнения, что в ближайшие годы будут выявлены также широкие возможности использования крупнейшего отхода целлюлозной и гидролизной промышленности — *лигнина* как сырья для тяжелого органич. синтеза.

Лит.: Никитин Н. И., Химия древесины и целлюлозы, М.— Л., 1962, Роговин З. А., Шорыгина Н. Н., Химия целлюлозы и ее спутников, М.— Л., 1953, Химия древесины, под ред. Б. Л Браунинга, М., 1967, Химия древесины, пер с англ., т. 1—2, М —Л., 1959—60, Браунс Ф. Э., Браунс Д А., Химия лигнина, пер. с англ , М., 1964, Перелыгин Л М , Древесиноведение, 3 изд , М., 1963, Эсау К., Анатомия растений, пер. с англ , М., 1969, Васильев П. В., Экономика использования и воспроизводства лесных ресурсов, М , 1963, Freudenberg K , Neish A C., Constitution and biosynthesis of lignin, B —[a. o], 1968.

А. Я Калиньш.

ДРЕВЕСНО-СЛОИСТЫЕ ПЛАСТИКИ (wood laminates, Holzschichtstoffe, stratifiés bois-plastique) — слоистые пластики на основе шпона (тонкого древесного листа).

Получение. Для получения Д.-с. п. применяют шпон лиственных пород древесины (обычно березовый, иногда из бука или липы) с влажностью 8—12% и толщиной 0,3—0,8 *мм*. Шпон пропитывают водноэмульсионными или спирторастворимыми смолами при 15—25 °С в открытых ваннах в течение 1 *ч* или в автоклавах при давлении 0,4—0,8 *Мн/м²* (4—8 *кгс/см²*) в течение ~30 *мин*. Иногда на шпон наносят смолу только с одной стороны (на вальцах). Затем шпон подсушивают (1—2 *ч*) в сушилке при ступенчатом подогреве (до 90 °С), доводя содержание влаги до 3—7%. После этого шпон собирают в пакеты и прессуют на этажных гидравлич. прессах с паровым обогревом при постепенном подъеме темп-ры (до 150 °С) и давления [до 15 *Мн/м²* (150 *кгс/см²*)]. Время выдержки при прессовании — 4—5 *мин* на 1 *мм* толщины пластика.

Разновидность Д.-с. п.— балинит — получают прессованием пропитанного феноло-формальдегидной смолой шпона, предварительно обработанного 3—5%-ным р-ром NaOH при 70—80 °С. Балинит прессуют при меньших давлениях [~4,5 *Мн/м²* (45 *кгс/см²*)]. По своим физико-механич. свойствам он уступает обычному Д.-с. п.

Арктилит состоит из слоев березового шпона, чередующегося со слоями хлопчатобумажной ткани (типа миткаля) и металлич. сетки. Все слои предварительно пропитывают резольной феноло-формальдегидной смолой и затем прессуют.

Д.-с. п. изготовляют в виде коротких (750—1500 *мм*) или длинных (1500—5000 *мм*) листов и плит шириной 800—1200 *мм* и толщиной 1—60 *мм*, а также в виде восьмигранных заготовок с диаметром вписанной окружности 600 или 1000 *мм* и толщиной 15—60 *мм*.

Свойства. Нек-рые свойства Д.-с. п. приведены ниже:

Объемная масса, *кг/м³*	1230—1400
Удельная теплоемкость, *кдж/(кг К)* [*ккал/(кг °С)*]	1,55—2,35 [0,37—0,57]
Темп-рный коэфф линейного расширения, °С⁻¹	(4—30) 10^{-6}
Прочность, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
при сжатии	100—180 (1000—1800)
при растяжении	140—280 (1400—2800)
при изгибе	150—280 (1500—2800)
при скалывании по шву	11—15 (110—150)
Ударная вязкость, *кдж/м²*, или (*кгс см*)/*см²*	25—80
Твердость по Бринеллю, *Мн/м²* (*кг/мм²*)	250 (25)
Водопоглощение за 24 *ч*, %	5—15
Уд об. электрич. сопротивление, *Гом м* [*ом см*]	
поперек слоев	7—56 [(0,7—5,6)·10^{12}]
вдоль слоев	0,073—4,3 [7,3 10^{9}—4,3 10^{11}]
Уд поверхностное электрич. сопротивление, *Гом* [*ом*]	260—820 [(2,6—8,2)×10^{11}]
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 3 *Мгц*	0,038—0,068
Электрич. прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	
поперек слоев	26,6—32,4
вдоль слоев	2,8—12,5

Темп-ра длительной эксплуатации Д.-с. п. на воздухе без специальных покрытий до 90 °С (кратковременно до 140 °С), в трансформаторном масле при длительном воздействии напряжения в 220 *в* от —45 до 90—105 °С. При предварительном покрытии Д.-с. п. влаго- и теплостойкими лаками темп-ра длительной эксплуатации повышается до 105 °С. Д.-с. п. стойки в уксусном альдегиде, трансформаторном масле, моторном топливе, бутиловом спирте, стироле, технич. эфире; относительно стойки в метиловом спирте, жидком стекле, 10%-ном р-ре кальцинированной соды, 5%-ном р-ре персульфата натрия; нестойки в окислительных средах, сильных к-тах и щелочах, а также в спиртах при кипении. Д.-с. п. обладают хорошими антифрикционными свойствами. Средние значения коэфф. трения Д.-с. п. по бронзе составляют 0,005—0,15 (смазки различные), по стали — 0,004—0,008 (смазка водой) и 0,01—0,064 (жидкое масло). Они могут работать в паре со сталью (в том числе нержавеющей), чугуном, бронзой, латунью; со смазкой водой, минеральным маслом, солидолом. Наиболее низкие коэффициенты трения и высокая износостойкость при трении по торцевой поверхности материала.

Переработка и применение. Д.-с. п. перерабатывают в изделия *механической обработкой* — распиливанием, фрезерованием, точением, строганием, сверлением. Переработку осуществляют на обычных станках с применением инструментов из быстрорежущей стали или твердого сплава.

Д.-с. п. применяют в качестве конструкционного и антифрикционного материала в машино-, самолето- и судостроении, в качестве электроизоляционного и конструкционного материала для изготовления деталей аппаратуры высокого напряжения.

При условии смазки водой и темп-ре трения не более 60 °С Д.-с. п. применяют для изготовления тяжелонагруженных подшипников. Листовой балинит используют для облицовки и изготовления амортизационных прокладок, плиточный — для гибочных штампов и оправок.

Д.-с. п. известны под названиями компрег (США), гидулигнум (Англия), лигнофоль (ФРГ) и др.

Лит.: Генель С. В , Древесные пластики в технике, М., 1959, Елин И А., Жур Н. В , Шейдин И. А., Пластики и декоративные материалы из древесины, их свойства и применение в судостроении, Л., 1961.

М. С. Кроль.

ДРЕВЕСНЫЕ ПЛАСТИКИ (wood plastics, Holzplaste, plastiques du bois) — материалы на основе древесины, подвергнутой термич. обработке под давлением (пластификации). Д. п. делятся на: 1) древесину прессованную (пластифицированную); 2) *древесно-слоистые пластики*; 3) древесную пресскрошку; 4) древесные плиты (древесно-волокнистые и древесно-стружечные).

Древесина прессованная (пластифицированная). Этот материал получают уплотнением натуральной древесины 10%-ной влажности (чаще всего березы, реже — бука, граба, клена и др.) при давлении 15—30 *Мн/м²* (150—300 *кгс/см²*) и темп-ре 140—150 °С. Пластифицированная древесина (лигностон) имеет более высокие, чем натуральная древесина, физико-механич. свойства: высокую ударную прочность, пластичность и, кроме того, низкое водопоглощение.

В зависимости от направления прессования различают следующие виды уплотнения: контурное, поперечное и уплотнение торцовым гнутьем с прессованием.

Контурное уплотнение производят вдавливанием предварительно пропаренной до влажности 20—30% цилиндрич. заготовки в металлич. гильзу (прессформу) меньшего диаметра. Заготовка м. б. как сплошной, так и полой со вставленным в нее металлич. стержнем. Заготовку в прессформе прогревают и под-

сушивают при 120—160 °С до влажности 10%, после чего охлаждают и вынимают.

Поперечное уплотнение проводят стационарным или раздельным прессованием. В первом случае бруски с влажностью 10% помещают между плитами гидравлич. пресса и уплотняют при постепенном повышении темп-ры и давления. Максимальное давление 15—17,5 *Мн/м²* (150—175 *кгс/см²*) применяют при достижении темп-ры в древесине 80—90 °С (темп-ра плит пресса 140—160 °С), после чего, не снижая давления, древесину прогревают до 120—130 °С, а затем охлаждают, подавая воду в плиты пресса. Длительность пластификации 3—4 *ч*.

При раздельном прессовании бруски с влажностью ~10% помещают в съемные прессформы (140—160 °С) и на гидравлич. прессе предварительно уплотняют на 10—15% по высоте. После нагрева древесины в прессформе до 70 °С древесину быстро уплотняют окончательно. Затем прессформы снимают и прогревают в сушильных камерах до 120—140 °С, после чего охлаждают. Этим способом пластифицируют также древесину, пропаренную острым паром до влажности 20—30%. Пропаренные бруски помещают в прессформу и уплотняют в гидравлич. прессе при темп-ре древесины 70—90 °С, при этом древесина частично подсушивается. Уплотненные бруски после охлаждения вынимают из прессформы и подсушивают в сушильных камерах до влажности ~10%.

Торцовому гнутью с прессованием подвергают предварительно пропаренные торцовые пластинки древесины толщиною ~10 *мм*, к-рые сгибают при помощи шин и затем в согнутом состоянии уплотняют в прессформе и высушивают.

Для улучшения физико-механич. свойств прессованной древесины разработан метод, по к-рому ее перед уплотнением обрабатывают аммиаком (газообразным, жидким) или его водным р-ром. При этом происходит частичная деструкция древесины и она приобретает пластичность. Такую древесину уплотняют при нормальной темп-ре и конечном давлении 8 *Мн/м²* (80 *кгс/см²*).

Пластифицированную древесину выпускают в виде досок, брусков и плит длиной 150—2500, шириной 40—1000 и толщиной 5—150 *мм*, цилиндров и втулок длиной 100—150 *мм*, наружным диаметром 30—450 *мм* и внутренним диаметром 10—400 *мм*.

Нек-рые свойства прессованной древесины приведены ниже:

Объемная масса, *кг/м³*	930—1350
Уд. теплоемкость, *кдж/(кг·К)* [*ккал/(кг·°С)*]	1,5 [0,35]
Прочность, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
при сжатии вдоль волокон	110—125 (1100—1250)
при растяжении	160—230 (1600—2300)
при изгибе	160—200 (1600—2000)
при скалывании перпендикулярно плоскости уплотнения	15—19 (150—190)
Модуль упругости, *Гн/м²* (*кгс/см²*)	
при изгибе	18,2 (182 000)
при сжатии вдоль волокон	28,7 (287 000)
Ударная вязкость, *кдж/м²*, или *кгс см/см²*	60—80
Твердость по Бринеллю, *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	
торцовая	120—150 (12—15)
поперек волокон	80—180 (8—18)
Водопоглощение за 3 *ч*, %	8
Коэфф. трения при скорости скольжения 1,2 *м/сек*, давлении 0,73—2,19 *Мн/м²* (7,3—21,9 *кгс/см²*) и смазке водой	0,017—0,038

Пластифицированную древесину применяют для изготовления деталей машин, работающих при ударных нагрузках (детали ткацких станков, шестерни, шары в мельницах и др.), а также антифрикционных деталей (втулки и вкладыши подшипников).

Древесная пресскрошка. Этот материал состоит из частиц древесного шпона лиственных пород или его отходов, пропитанных р-рами резольных водноэмульсионных или спирторастворимых феноло-формальдегидных смол. Для изготовления пресскрошки чаще всего применяют березовый шпон толщиной 0,35—0,55 *мм*. Шпон с влажностью не выше 8% измельчают на дробилке на крошку игольчатой или прямоугольной формы, пропитывают в ваннах при 20 °С смолой, высушивают в сушилке при 60 °С в течение 2—3 *ч*. Содержание смолы в крошке 25—30% от массы древесины. Изделия простой формы прессуют при давлении 40 *Мн/м²* (400 *кгс/см²*), сложной конфигурации — при 60—80 *Мн/м²* (600—800 *кгс/см²*); темп-ра прессования 150—160 °С; время выдержки 0,5—2 *мин* на 1 *мм* толщины стенки изделия; средняя усадка в направлении прессования 1,5%, в перпендикулярном — 0,5%. Соотношение объемов крошки и изделия составляет ок. 5,5—6,5, поэтому крошку предварительно таблетируют и затем прессуют в прессформах с большим надпрессовочным пространством. Детали большой массы с толщиной более 30 *мм* необходимо после прессования охлаждать в прессформе, не снижая давления. Детали сложной конфигурации с тонкими стенками — в приспособлениях вне пресса. При конструировании деталей следует избегать острых углов, глубоких впадин и выступов, т. к. текучесть пресскрошки мала. Однако текучесть пресскрошки можно увеличить в 1,5—2 раза, если шпон перед пропиткой смолами обработать аммиаком. Прочность изделий из такой пресскрошки увеличивается на 15—20%, а водопоглощение снижается на 10—15%.

Нек-рые свойства изделий из обычной пресскрошки приведены ниже:

Плотность, *кг/м³* (*г/см³*)	1300—1400 (1,30—1,40)
Теплостойкость по Мартенсу, °С	140—170
Прочность, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
при растяжении	55 (550)
при статич. изгибе	90—120 (900—1200)
при сжатии	90—110 (900—1100)
Ударная вязкость, *кдж/м²*, или *кгс·см/см²*	12—15
Твердость по Бринеллю, *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	180—200 (18—20)
Водопоглощение за 24 *ч*, %	2—3
Маслопоглощение за 24 *ч*, %	0,01
Коэфф. трения при давлении 0,2—7 *Мн/м²* (2—70 *кгс/см²*), скорости скольжения 0,02—5 *м/сек* и смазке водой	0,12—0,003
Коэфф. трения при давлении 0,2—2 *Мн/м²* (2—20 *кгс/см²*), скорости скольжения 0,02—2 *м/сек* и смазке солидолом	0,01—0,006
Уд объемное электрич. сопротивление, *Гом м* (*ом см*)	2,5 (2,5 10^{11})
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, *Гом* (*ом*)	2—1500 (2,0 10^{9}—1,5·10^{12})
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 50 *гц*	0,16
Электрич прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	14

Изделия из пресскрошки стойки к уксусной к-те (ледяной, технической), разб. муравьиной и серной к-там, солявой к-те, этилацетату, бутилацетату, метиловому спирту, минеральному маслу, спирту (100 °С) нестойки в окислительных и щелочных средах.

Древесную пресскрошку применяют для изготовления деталей, к к-рым предъявляют требования высокой механич. прочности, химстойкости, а также хороших антифрикционных свойств. Из древесной пресскрошки изготовляют вкладыши и втулки подшипников, зубчатые колеса, кабельные муфты, электроизоляционные детали, колпачки ректификационных колонн, шестерни ровничных машин и т. п.

Древесные плиты. При изготовлении древесно-волокнистых плит древесину размалывают на волокна и формуют на отливочных машинах влажное полотно. При производстве тепло- и звукоизоляционных древесных плит отрезки влажного полотна высушивают в роликовой сушилке, при производстве изоляционно-

отделочных — прессуют в этажных гидравлич. прессах при давлении 3,5—5 *Мн/м²* (35—50 *кгс/см²*) и темп-ре 160 °С. Для придания плитам водостойкости в массу перед подачей ее на отливочную машину вводят водно-эмульсионные феноло-формальдегидные смолы (5—10% от массы волокна), парафиновые и др. эмульсии, а также осадители (сернокислый алюминий).

Нек-рые свойства древесно-волокнистых плит приведены ниже:

Объемная масса, *кг/м³*	
изоляционных плит	250—350
изоляционно-отделочных плит	400—950
Коэфф теплопроводности, *вт/(м К)* [*ккал/(м ч·°С)*]	0,07—0,09 [0,06—0,08]
Прочность при статич. изгибе, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
изоляционных плит	1,2—2 (12—20)
изоляционно-отделочных плит	15—50 (150—500)

Плиты легко окрашиваются разнообразными эмалями и склеиваются с древесиной, отделочными слоистыми пластиками и др.

Древесно-волокнистые плиты выпускают длиной 1200—3600 *мм*, шириной 1000—1800 *мм* и толщиной 3—25 *мм*. Применяют в строительстве (для перегородок, полов, облицовки стен и др.).

Древесно-стружечные плиты получают прессованием древесной стружки, смешанной с резольной феноло-формальдегидной или мочевино-формальдегидной смолой (10—15% от массы стружки), при давлении 0,5—2 *Мн/м²* (5—20 *кгс/см²*) и темп-ре 135—140 °С. В смесь до прессования вводят гидрофобизирующие (парафиновые эмульсии), антисептические и др. добавки.

Древесно-стружечные плиты выпускают длиной 3600, шириной 1800 и толщиной 6—75 *мм*. Плиты м. б. облицованы древесным шпоном, декоративным пластиком, синтетич. пленками и др.; они хорошо поддаются механич. обработке инструментами из твердых сплавов. Нек-рые свойства древесно-стружечных плит приведены ниже:

Объемная масса, *кг/м³*	
легкие	250—400
полутяжелые	400—800
тяжелые	800—1200
Прочность при статич изгибе необлицованных плит, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	5—13 (50—130)
Увеличение объема (по толщине) при разбухании в воде за 24 *ч*, %	⩾ 30

В отличие от древесины (анизотропного материала) древесно-стружечные плиты однородны по свойствам в любом направлении в плоскости плиты. Основные области использования плит — мебельное производство, вагоностроение и строительство.

Лит.: Генель С. В., Древесные пластики в технике, М, 1959; Елин И. Л., Жур Н. В., Шейдин И. Л. Пластики и декоративные материалы из древесины, их свойства и применение в судостроении, Л., 1961, Солечник Н. Я., Производство древесно-волокнистых плит, М.— Л., 1959, Шварцман Г. М, Производство древесно-стружечных плит, М., 1959; Мололетов В. И., Прессованная древесина и применение ее в машиностроении, Минск, 1964, Прессованная древесина и древесные пластики в машиностроении. Справочник, под ред. А. Г. Ракина, М — Л., 1965.

М. С. Кроль, Т. Т. Гераськина.

ДУБЛИРОВАНИЕ — см. *Каландрование.*

ДУГОСТОЙКОСТЬ полимеров (arc resistance, Lichtbogenfestigkeit, résistance à l'arc) — способность материала сохранять на определенном уровне свои электроизоляционные свойства при воздействии на него электрич. дуги. *Диэлектрические свойства* полимеров ухудшаются в первую очередь в поверхностных слоях полимера вследствие термоокислительной или термич. деструкции и возгонки продуктов деструкции.

При термоокислительной деструкции полимеров, макромолекулы к-рых в основной или боковой цепи содержат углеродные атомы, образуются частицы углерода. Если таких частиц будет относительно много, а при нагревании электрич. дугой они не будут легко сгорать или реагировать с влагой с образованием летучих продуктов (CO, H_2), то на поверхности полимера из этих частиц образуются токопроводящие дорожки (мостики); в этом случае диэлектрич. свойства полимера полностью теряются.

Из карбоцепных полимеров наихудшая Д. у тех, макромолекулы к-рых содержат бензольные ядра, способные образовывать в результате термоокислительной деструкции структуру типа графитовой. Хорошей Д. обладают гетероцепные полимеры, в основной цепи к-рых атомы углерода чередуются с др. атомами, способными при окислении образовать легколетучие продукты. Вследствие этого образование непрерывных токопроводящих дорожек затруднено. Еще более высока Д. элементоорганич. полимеров, таких как полиорганосилоксаны, т. к. в них относительно мало углерода и, кроме того, образующаяся при термоокислительной деструкции SiO_2 очень тугоплавка и не проводит тока. Высокая Д. нек-рых неорганич. полимеров, напр. полиалюмофосфатов, объясняется тем, что они не плавятся, совсем не подвержены термоокислительной деструкции и мало подвержены термической деструкции.

При воздействии дуги на политетрафторэтилен выделение легколетучих продуктов приводит к большой эрозии поверхности полимера. Поэтому, хотя на политетрафторэтилене и не образуется токопроводящих дорожек, его нельзя отнести к числу высокодугостойких материалов. Нек-рые полимеры, напр. полиметилметакрилат, при воздействии дуги образуют относительно большое количество летучих продуктов, к-рые «отталкивают» дугу от поверхности либо гасят ее; при этом полимер оказывается неповрежденным.

Д. улучшается введением в композицию с полимером дугостойких наполнителей. Однако и в этом случае Д. наполненных композиций в значительной степени определяется химич. составом и строением полимеров (таблица).

Дугостойкость нек-рых полимерных прессокомпозиций, наполненных асбестом

Полимер	Содержание углерода в макромолекуле, %	Дугостойкость, *сек* (ГОСТ 10345—66, при 10 *ма*)
Карбоцепные полимеры		
Феноло-формальдегидная смола резольного типа	80	2,0
Каучук (натуральный или синтетич изопреновый)	88,5	30
Полиметилметакрилат	60	8
Политетрафторэтилен	13,6	300 *
Гетероцепные полимеры		
Мочевино-формальдегидная смола	35	60
Полиметилсилоксан	16	180
Полиалюмофосфат	0	> 1000

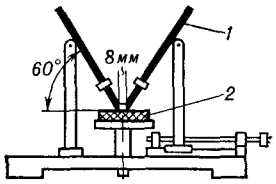
* Сильная эрозия поверхности с образованием глубокой лунки.

Для определения Д. наиболее часто применяют след. методы:

1. Для материалов с повышенной Д. определяют время горения и силу тока дуги высокого напряжения переменного тока частотой 50 *гц*, необходимые для образования на поверхности образца токопроводящего мостика. Для этого на поверхность материала накладывают два электрода (рис.), зажигают дугу от тока силой от 10 до 100 *ма* и определяют время ее горения

(в *сек*) до образования токопроводящего мостика (ГОСТ 10345—66, метод III).

2. Дугу постоянного тока силой 20 *а* на короткое время прижимают к образцу магнитным полем. С помощью осциллографа измеряют поверхностное сопротивление сразу после гашения дуги, а затем через



Прибор для испытания полимерного материала на дугостойкость *1*—электроды, *2*—испытуемый образец (ГОСТ 10345—66, метод III).

очень короткие промежутки времени; определяют, через какой промежуток времени электрич. проводимость оказалась наибольшей. Чем больше за данный промежуток времени восстановилось поверхностное сопротивление и чем меньше оказывается остаточная электрич. проводимость материала, тем больше его Д. (ГОСТ 10345—66, метод IV).

3. Для материалов, не обладающих повышенной Д., применяют капельный метод (иногда его наз. «методом определения искростойкости»). Между двумя электродами, положенными на поверхность образца, подаются капли р-ра электролита в воде (напр., NaCl). При прохождении тока через р-р вода испаряется (вследствие нагревания) и в момент разрыва пленки электролита образуется искровой разряд в непосредственной близости от поверхности испытуемого образца. Д. выражают количеством капель, необходимым для образования токопроводящего мостика.

Лит.: Гуров С. А., Автотракт. электрооборудование, № 2 (1958); Устинов С. Н., Пласт. массы, № 3, 37 (1961), Norman R S., Kessel A. A., Electr. Eng., 77, № 8, 699 (1958), Claussnitzer W., Siegel V., Kunststoffe 48, H. 7, 299 (1958), Wanderberg E., там же, 43, H. 7, 254 (1953).

В. В. Барановский.

Ж

ЖАРОСТОЙКОСТЬ полимерных материалов (heat-resistance, Hitzebeständigkeit, résistance à chaud) — способность полимерных материалов выдерживать без возгорания и обугливания воздействие раскаленного до высокой темп-ры источника тепла. Под влиянием высоких темп-р (>500 °С) полимерные материалы подвергаются термич. и термоокислительной деструкции, к-рая может сопровождаться выделением значительных количеств газообразных продуктов, способных в ряде случаев к возгоранию. Вследствие низкой теплопроводности полимеров деструкция протекает, как правило, лишь в поверхностном слое, особенно при непродолжительном контакте полимера с источником тепла. Однако при возгорании продуктов распада может воспламениться и сам полимерный материал. Для определения Ж. образец (брусок) приводят в соприкосновение в течение 3 *мин* с силитовым стержнем, нагретым до 950 °С. Ж. рассчитывают по ф-ле

$$N = \lg \frac{10^6}{Gl}$$

где G и l — соответственно среднеарифметич. потеря массы (в *мг*) и уменьшение длины образца (в *см*). Как правило, Ж. определяют только у отвержденных термореактивных полимеров.

Наивысшей Ж. обладают полимерные материалы, полученные на основе термостойких полимеров (фенолоформальдегидных и кремнийорганич. смол, полиимидов, полиоксазолов и др.) и минеральных наполнителей (асбест, кварцевая мука, слюда, графитизированное и стеклянное волокно, кокс и др.).

Жаростойкие полимерные материалы можно использовать в конструкциях, работающих в зоне действия высоких темп-р, а также в целях теплоизоляции и тепловой защиты. *М. Л. Кербер.*

ЖЕЛАТИНИЗАЦИЯ — см. *Гелеобразование.*

ЖИВУЩИЕ ПОЛИМЕРЫ, живые полимеры (living polymers, lebende Polymere, polymères vivants) — полимеры, макромолекулы к-рых после завершения полимеризации сохраняют активные центры и поэтому способны к дальнейшему присоединению мономера или других реагентов.

Для синтеза Ж. п. необходимо самое тщательное удаление реакционноспособных примесей из системы. При образовании Ж. п. не должен происходить *обрыв цепи*; как мономер, так и растворитель не должны быть передатчиками цепи (см. *Передача цепи*) и разрушать активные центры. Большинство Ж. п. получено при анионной полимеризации. Чаще всего это полимеры углеводородов (стирола и его производных, диенов и др.), при полимеризации к-рых роль побочных реакций минимальна. В случае мономеров с полярными заместителями возможно взаимодействие активных центров с полярными группами, однако иногда и в этих системах удается подавить побочные реакции и получить Ж. п. Последние образуются также при анионной полимеризации гетероциклич. соединений, напр. окиси этилена, циклосилоксанов. Нек-рые авторы полагают, что Ж п. образуются при анионно-координационной полимеризации этилена и α-олефинов (см. *Анионная полимеризация*).

В обычных условиях *радикальной полимеризации* Ж. п. нельзя получить из-за обрыва цепи при взаимодействии растущих радикалов друг с другом. Маловероятно их образование и при *катионной полимеризации* углеводородных мономеров, для к-рой характерна спонтанная дезактивация растущих цепей вследствие взаимодействия с собственным противоионом. Описано лишь образование живущего полистирола в жидком SO_2, где противоион сольватирован. Получены также живущие катионные системы с гетероцепными полимерами (тетрагидрофуран, триоксан и т. п.).

При снижении концентрации мономера до определенного уровня в живущих системах устанавливается термодинамич. равновесие полимеризация — деполимеризация, при к-ром дальнейшего роста макромолекул не будет происходить, несмотря на наличие в системе свободного мономера. Экспериментально определяя величину равновесной концентрации мономера и ее зависимость от темп-ры, можно рассчитать термодинамич. параметры *роста цепи.*

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), характеризующееся равенством среднечисловой $\overline{M}_n$ и среднемассовой $\overline{M}_w$ мол. масс (распределение Пуассона). В реальных системах для получения полимеров с узким ММР необходимо постоянство темп-ры по всему объему реактора, идеальное смешение реагентов и т. д. Кроме того, система должна быть далека от равновесия полимеризация — деполимеризация (при равновесии устанавливается «наиболее вероятное» ММР с $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2$).

Во многих ионных системах рост цепей происходит одновременно на активных центрах нескольких типов, отличающихся по своей реакционной способности: на ковалентных молекулах, ионных парах, свободных ионах и т. п. (см. *Ионная полимеризация*). В результате образуются полимеры, у к-рых ММР не соответствует распределению Пуассона, причем это несоответствие зависит от различий в активности растущих цепей и от скорости обмена между ними.

Если одновременно с ростом цепей возникают новые активные центры, т. е. происходит инициирование, кривая ММР значительно расширяется и форма ее зависит от соотношения констант скоростей инициирования $k_и$ и роста $k_р$ цепи. Однако отношение $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ при этом может меняться лишь в узких пределах — от 1,0 при $k_и > k_р$ до 1,33 при $k_и \ll k_р$. Поэтому определение только $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ без изучения формы всей кривой ММР не может быть строгим доказательством монодисперсности полученного в этих условиях полимера.

Необходимо отметить, что в реальных живущих системах активные центры не существуют бесконечно долго. В них все же протекает изомеризация и дезактивация активных центров, скорость к-рых очень сильно зависит от природы мономера, противоиона и среды.

Среднее время жизни активных центров меняется в очень широких пределах — от нескольких лет (натрий—поли-α-метилстирол) до десятков *мин* (цезий — полистирол). Поэтому полимеры могут вести себя как живущие в кратковременных опытах, но полностью терять активность при более длительных экспериментах. Т. о., с кинетической точки зрения Ж. п. более строго определить как системы, в которых время жизни активных центров больше продолжительности эксперимента.

Во многих живущих системах при полимеризации растут все макромолекулы одновременно. Иногда к Ж. п. относят только такие системы, однако это неверно. Напр., при полимеризации под действием литийорганич. соединений в углеводородной среде в каждый момент растет лишь небольшая доля макромолекул, а подавляющее большинство активных центров находится в виде неактивных ассоциатов. Однако благодаря быстрому обмену между ними в суммарном процессе принимают участие все цепи (см. *Анионная полимеризация*, *Диенов полимеризация*), и система обладает всеми свойствами Ж. п. К этому случаю близки образующиеся при синтезе гетероцепных полимеров системы, в к-рых отсутствуют обрыв и передача цепи через мономер, растворитель и т. д., но протекает передача цепи на полимер с разрывом цепи полимера, в результате к-рой происходит непрерывный обмен активными центрами между цепями. Эти системы сохраняют большинство признаков Ж. п. (кинетически стабильные активные центры, рост мол. массы пропорционально количеству образовавшегося полимера, достижение равновесия полимеризация — деполимеризация). Но в отличие от ранее рассмотренных примеров в этих системах передача цепи с разрывом в конечном счете приводит к установлению равновесного распределения макромолекул как по размеру («наиболее вероятное» ММР с $\overline{M}_w/\overline{M}_n=2$), так и по составу.

В связи с вышесказанным, по-видимому, целесообразно дать более полное определение Ж. п. как систем, содержащих кинетически стабильные активные центры, в к-рых все макромолекулы могут участвовать в росте цепи с равной вероятностью.

Наличие долгоживущих активных центров (часто имеющих характерную окраску, наблюдение за к-рой позволяет легко следить за их поведением) делает Ж. п. удобными объектами для исследования реакций и физич. свойств растущих цепей, а также для различных синтезов. Так, с помощью Ж. п. получены все количественные данные по кинетике анионной полимеризации; вводя в живущие системы поочередно разные мономеры, можно получить *блоксополимеры* с заранее заданным числом и размером блоков. С помощью Ж. п. можно получать также *привитые сополимеры*, полимеры с концевыми функциональными группами, звездчатые полимеры и т. д.

Промышленная реализация многочисленных возможностей Ж. п. затруднена из-за высоких требований к чистоте продуктов и необходимости поддержания жестких условий синтеза. Имеются сообщения о промышленном синтезе блоксополимеров с помощью Ж. п. на литийорганич. катализаторах (см. *Термоэластопласты*) и на катализаторах Циглера — Натта.

Впервые системы с Ж. п. были описаны в 1936 Абкиным и Медведевым, однако широкое исследование таких систем началось лишь после 1956, когда Шварц предложил простые методы получения Ж. п. и указал возможные пути их практического использования.

Лит.: Бирдж, Леманн Дж., в кн.: Хэм Дж., Сополимеризация, пер с англ, М., 1971, Шварц М., Анионная полимеризация, пер. с англ., М., 1971, Розенберг Б. А, Людвиг Е. Б., в сб: Успехи химии полимеров, М., 1966, с. 222; Ениколопян Н. С, Иржак В. И, Розенберг Б А., Усп. хим., 25, вып. 4, 714 (1966); Шварц, Хим. и технол полимеров, № 3, 39 (1965); Арест-Якубович А. А., в сб. Успехи химии полимеров, М, 1966, с. 5

А. А Арест-Якубович.

ЖИДКИЕ КАУЧУКИ (liquid rubbers, flüssige Kautschuke, caoutchoucs liquides) — олигомеры, к-рые в результате структурирования (отверждения, вулканизации) могут превращаться в резиноподобные материалы.

Жидкие бутадиеновые каучуки. Кроме жидких гомополимеров бутадиена, известны также его жидкие сополимеры со стиролом, винилтолуолом, акриловой и метакриловой к-тами, акрилонитрилом, малеиновым ангидридом, 2-метил-5-винилпиридином, акролеином, окисью мезитила, непредельными эпоксидами, напр. глицидилакрилатом, алкенилглицидиловыми эфирами и др. В СССР разработаны способы получения бутадиеновых (СКД-Ж) и бутадиен-стирольных (СКС-30РПЖ) Ж. к., которые синтезируют эмульсионной полимеризацией, а также бутадиен-стирольного олигомера (основы термореактивной композиции диенол С), получаемого полимеризацией в сухом инертном растворителе при 40—90° С в присутствии дисперсии натрия (табл. 1).

Ниже приведены механич. свойства вулканизованной композиции диенол С, содержащей олигомер и винилтолуол (1 : 1) [вулканизующий агент—перекись кумила

Таблица 1. Свойства жидких бутадиеновых и бутадиен-стирольных каучуков, выпускаемых в СССР

Показатели	СКД-Ж	СКС-30РПЖ	Основа композиции диенол С
Плотность, *кг/м³* (*г/см³*)	—	—	900 (0,90)
Вязкость, *н сек/м²* (*пз*)	1—127 (10—1270)	2,4—50 (24—500)	30—600 *
Мол. масса	2500—17 000	2000—14 000	1500—20 000
Содержание бутадиеновых звеньев, %			
1,4-*транс*	77	42—51	22—30
1,2	23	12—17	70—78

* Вязкость 50%-ного толуольного р-ра в *мн·сек/м²*, или *спз*.

Таблица 2. Диэлектрические свойства вулканизованной композиции диенол С*

Показатели	Исходный вулканизат	Вулканизат после выдерживания	
		48 *ч* при относительной влажности воздуха 100%	1 *ч* при 150° С
Диэлектрич. проницаемость (1 *Мгц*)	2,9	3,1	3,6
Тангенс угла диэлектрич. потерь (1 *Мгц*)	0,0015	0,0034	0,030
Уд объемное электрич. сопротивление, *Том м* (*ом·см*)	150 (1,5·10¹⁶)	53 (5,3 10¹⁵)	1,0 (1,0 10¹⁴)
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, *Том* (*ом*)	17 000 (1,7 10¹⁶)	110 (1,1·10¹⁴)	110 (1,1·10¹⁴)
Электрич. прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	18,5	17,6	—

* Вулканизующий агент — перекись кумила (6% по массе); режим вулканизации: 1 *ч* при 120° С и 5 *ч* при 150—160° С.

(6% по массе); режим вулканизации: 1 *ч* при 120° С и 5 *ч* при 150—160° С]:

Плотность, *кг/м³* (*г/см³*)	1010—1030 (1,01—1,03)
Прочность, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
при изгибе	50—70 (500—700)
при сжатии	80—90 (800—900)
Твердость по Бринеллю, *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	100—120 (10—12)
Ударная вязкость, *кдж/м²*, или *кгс см/см²*	8—10
Водопоглощение за 24 *ч*, %	0,02—0,05

Диэлектрич. свойства вулканизованной композиции диенол С приведены в табл. 2.

За рубежом бутадиеновые Ж. к. выпускают под назв. бидиум, юнипол, бутарез, масло С; бутадиенстирольные — под названиями флосбрен-25, бутон 200 и 300.

Важное пром. значение имеют жидкие эпоксидированные полибутадиены общей ф-лы

$$[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n-[-CH_2-\underset{\underset{CH=CH_2}{|}}{CH}-]_m-$$

$$-[-CH_2-\overset{\diagup O \diagdown}{CH-CH}-CH_2-]_l$$

Эти Ж. к. получают окислением олигомера по двойным связям с помощью гл. обр. органич. надкислот, а также хлорноватистой к-ты, перекиси водорода, кислорода воздуха. Типичные свойства эпоксидированного полибутадиена приведены ниже:

Плотность, *кг/м³* (*г/см³*)	1010 (1,01)
Вязкость при 25° С, *н сек/м²* (*пз*)	180 (1800)
Мол масса (среднечисловая)	1200—1500
Содержание кислорода, %	9,0
Эпоксидный эквивалент, *г* олигомера на 1 *г-экв* эпоксидных групп	177
Иодное число, *г* на 100 *г* олигомера	185

Композиции на основе эпоксидированного полибутадиена (т. наз. оксирановые смолы), вулканизованные в прессе (177° С; 2 *мин*), характеризуются след. свойствами:

Прочность при изгибе, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
при 25° С	119,2 (1216)
при 71° С	73,7 (752)
при 149° С	52,4 (534)
Твердость по Роквеллу (шкала М)	108

Водопоглощение за 48 *ч* при 50° С, %	0,30
Диэлектрич. проницаемость (1 *Мгц*)	4,2
Тангенс угла диэлектрич. потерь (1 *Мгц*)	0,007
Уд объемное электрич сопротивление, *Том м* (*ом см*)	20 (2 10^{15})
Уд поверхностное электрич. сопротивление, *Том* (*ом*)	2000 (2 10^{15})

* Состав композиции (мас ч) полимер — 100, стирол—10, фумаровая к-та—30, перекись кумила — 1,5, измельченное стекловолокно — 60, $CaSiO_3$ — 140, SiO_2—7, стеарат кальция — 1,2

Наряду с высокими прочностными и диэлектрич. свойствами, жидкие эпоксидированные полибутадиены обладают хорошей адгезией к металлам. Применяют их в качестве электроизоляц., антикоррозионных и герметизирующих материалов, а также стабилизаторов хлорированных полимеров, используемых для изготовления клеев, разл. формовочных масс, настилов для полов.

На основе жидких полибутадиенов с концевыми реакционноспособными группами (гидроксильными, карбоксильными, эпоксидными, сульфгидрильными, ксантогеновыми, аминными и др.) получают вулканизаты, превосходящие обычные вулканизованные жидкие полибутадиены по прочностным и эластич. свойствам. Вулканизация этих Ж. к. происходит в результате взаимодействия концевых групп с полифункциональными соединениями (напр., с диизоцианатами, ди- и полиэпоксидами и др.).

При вулканизации жидких полибутадиендиолов (табл. 3, 4), называемых также поли-BD-смолами, с помощью диизоцианатов получают уретановые каучуки, к-рые содержат уретановые и ненасыщенные углеводородные блоки наряду с уретановыми поперечными связями. Такие каучуки превосходят обычные уретановые (см. ниже) по водостойкости и обладают рядом свойств, характерных для диеновых каучуков, в частности способностью смешиваться с сажами, маслами и др. ингредиентами.

Жидкие полибутадиены с концевыми карбоксильными группами получают ионной полимеризацией (напр., бутарез CTL-II, телаген CT) или радикальной полимеризацией (напр., хайкар CTB, HC-434). Мол. масса этих Ж. к. составляет 3800—6400, вязкость при 25°С 23—39,5 *н·сек/м²* (230—395 *пз*), pH 5,4—6,1. Ненаполненные вулканизаты характеризуются низким модулем и прочностью при растяжении, высоким относительным удлинением и эластичностью. При понижении температуры до —80° С сохраняются высокие эластические и повышаются прочностные свойства вулканизатов.

К группе полибутадиенов с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами относятся также Ж. к. марки ниссо-PB. Молекулярная масса этих Ж. к. 1000—3000, плотн. 880—900 *кг/м³* (0,88—0,90 *г/см³*), температура застывания изменяется в пределах 3—26 °С. Ж. к. ниссо-PB характеризуются высоким содержанием в их макромолекулах звеньев бутадиена, присоединенных в положении 1,2.

Таблица 3. Свойства жидких полибутадиендиолов, выпускаемых за рубежом*

Показатели*	R-15 M**	R-45 M**	CS-15***	CN-15****
Вязкость при 30° С, *н сек/м²* (*пз*)	22±5 (220±±50)	5±1 (50±10)	22,5±5 (225±50)	50±10 (500±100)
Мол масса	3000—3500	2500—2800	2800—3300	3300—3800
Содержание гидроксильных групп, *мг-экв/г*	0,75±0,1	0,80±0,1	0,75±0,1	0,70±0,1
Иодное число, *г* на 100 *г* олигомера	395	398	335	345

* Ж к. всех марок содержат 0,05 % влаги (по массе). ** Гомополимеры * * Сополимер бутадиена (75 мас. ч) и стирола (25 мас ч). **** Сополимер бутадиена (85 мас. ч) и акрилонитрила (15 мас ч)

Таблица 4. Свойства вулканизатов на основе жидких полибутадиендиолов, выпускаемых за рубежом *

Показатели	R-15 M	R-45 M	CS-15	CN-15
Прочность при растяжении, *Мн м²* (*кгс/см²*)	0,84 (8,4)	0,77 (7,7)	1,05 (10,5)	1,05 (10,5)
Модуль при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)				
100 %	0,57 (5,7)	0,33 (3,3)	0,47 (4,7)	0,61 (6,1)
200 %	1,78 (17,8)	0,43 (4,3)	0,66 (6,6)	0,84 (8,4)
300 %	—	0,53 (5,3)	0,83 (8,3)	1,05 (10,5)
Относительное удлинение, %	242	550	445	307
Сопротивление раздиру, *кн/м*, или *кгс/см*	6,2	5,3	8.0	9,8
Твердость по Шору	44—46	31—34	36—38	40—42

* Вулканизующий агент — 2,4-толуилендиизоцианат, мол. соотношение NCO : OH = 1, испытания проводили после вулканизации 24 *ч* при 55 °С и последующей выдержки образцов при комнатной темп-ре ок. двух недель .

Таблица 5. Свойства жидких бутадиен-нитрильных каучуков с концевыми карбоксильными и сульфгидрильными группами, выпускаемых в США

Показатели	Хайкар MTBN	Хайкар CTBN
Каучуки		
Содержание, % (по массе)		
связанного акрилонитрила	24,0	19,4
карбоксильных групп	—	2,37
сульфгидрильных групп	3,10	—
Относительная плотность d_{25}^{25}	0,980	0,948
Мол. масса	1700	3270
Вязкость по Брукфильду при 27° С, *мн сек/м²*, или *спз*	42 000	120 000
Саженаполненные вулканизаты*		
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	7,9 (79)	10,9 (109)
Относительное удлинение, %	290	400
Твердость по Шору	70	55
Изменение массы после 70 *ч* прогрева на воздухе, %	0,8 (100° С)	0,67 (120° С)

* Вулканизующие агенты (в расчете на 100 мас ч. Ж. к): эпоксидная смола эпон-828 (28 и 10,2 мас. ч. для хайкаров MTBN и CTBN соответственно) и 2,4,6-*трис*-диметиламинометилфенол (1,8 и 0,6 мас. ч. для хайкаров MTBN и CTBN соответственно)

Таблица 6. Свойства вулканизатов на основе α,ω-функциональных олигодиенов, выпускаемых в СССР

Показатели	Олигобутадиендиолы	Олигодиендиизоцианаты	Олигодиенуретандиэпоксиды	Олигодиенуретанметакрилаты
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	2—17 (20—170)	1,5—12 (15—120)	2—7 (20—70)	1,7—19 (17—190)
Относительное удлинение, %	600—400	280—40	200—20	120—20
Эластичность по отскоку, %	50—20	50—62	38—35	19—27
Твердость по ТМ-2	40—70	45—93	45—67	74—98
Адгезия к стали, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	—	0,5—3,0 (5—30)	1,7—5,2 (17—52)	3,3—9,0 (33—90)
Тангенс угла диэлектрич потерь (1 *кгц*	—	0,02—0,008	0,01—0,03	0,012—0,006
Диэлектрич. проницаемость (1 *кгц*)	—	2,8—3,5	3,0—4,5	3,1—2,7
Темп-ра стеклования, °С	от —75 до —30	от —75 до —65	от —77 до —70	—

Перспективно использование жидких полибутадиенов (мол. масса до 10 000) с концевыми галогенсодержащими группами. При вулканизации таких Ж. к. аминами получают резины, отличающиеся гидролитич. стабильностью и хорошими механич. свойствами.

Полибутадиены с концевыми реакционноспособными группами применяют в качестве клеев, заливочных компаундов, связующего в твердом ракетном топливе.

В США выпускают жидкие бутадиен-нитрильные каучуки (табл. 5) с концевыми карбоксильными (хайкар CTBN) и сульфгидрильными (хайкар MTBN) группами

$$HOOC-[-CH_2CH=CHCH_2-]_5-[-CH_2\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-]_{10}-COOH$$

$$HS-[-CH_2CH=CHCH_2-]_3-[-CH_2\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-]-SH$$

Каучуки хайкар MTBN и CTBN находят применение в качестве добавок к связующим, способствующих повышению прочности стеклопластиков на основе полиэфирных и эпоксидных смол, при изготовлении тепло- и маслостойких материалов, эдгезивов и др.

Таблица 7. Свойства жидких тиоколов, выпускаемых в СССР, и их вулканизатов

Показатели	I марка	II марка	НВБ-2
Каучуки*			
Вязкость при 25° С, *н·сек/м²* (*пз*)	15—30 (150—300)	30—50 (300—500)	7,5—11 (75—110)
Содержание сульфгидрильных групп, %	3,4—2,2	2,8—1,6	4,3—3
Вулканизаты**			
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*), не менее	1,5 (15)	2,7 (27)	1,3 (13)
Относительное удлинение, %, не менее	250	170	250
Остаточное удлинение, %, не более	10	8	12

* Каучуки всех марок содержат (в %, не более): влаги — 0,2; серы — 40, летучих — 0,1; Fe — 0,01. ** Вулканизация с помощью перекиси марганца и дифенилгуанидина; I марка содержит TiO_2, II — сажу, НВБ-2 — эпоксидную смолу Э-40.

В СССР созданы и испытаны в разных областях техники композиции на основе олигодиенов с концевыми реакционноспособными группами. Такие композиции применяют для герметизации теплочувствительных элементов радиосхем, трансформаторов, высоковольтных выпрямителей, электронно-лучевых трубок, в том числе кинескопов для цветного телевидения. Вулканизаты на основе таких композиций имеют высокие механич. и диэлектрич. свойства (табл. 6) и обеспечивают работоспособность изделий в сложных климатич. условиях при резких перепадах темп-р и давлений.

Жидкие полисульфидные каучуки $HS[-RS_n-]_xSH$ (жидкие тиоколы) получают деструкцией высокомолекулярных *полисульфидных каучуков*. Процесс проводят в водной дисперсии с помощью сульфгидрата натрия в присутствии сульфита натрия. Такой метод синтеза обеспечивает получение жидкого каучука с концевыми SH-группами. Жидкие тиоколы характеризуются различной степенью разветвления. Последняя определяется количеством трифункционального мономера, напр. трихлорпропана, к-рый вводят на стадии поликонденсации при получении высокомолекулярного полисульфидного каучука. Свойства жидких тиоколов приведены в табл. 7, 8.

Структурирование жидких тиоколов основано на окислении концевых сульфгидрильных групп с помо-

Таблица 8. Свойство жидких тиоколов, выпускаемых в США

Показатели	LP-31	LP-32 *	LP-3	LP-33	LP-8	VA-7
Вязкость при 25 °С, *н сек/м²* (*пз*)	80—140 (800—1400)	35—45 (350—450)	0,7—1,2 (7—12)	1,4—1,65 (14—16,5)	0,25—0,35 (2,5—3,5)	5—10 (50—100)
Мол масса	7500	4000	1000	1000	500—700	—
Относительная плотность d_4^{20}	1,31	1,27	1,27	1,27	1,27	1,42—1,47
Показатель преломления	1,57	1,5689	—	1,5649	1,557	—
Темп-ра застывания, °С	7—10	7	26	от —15 до —12	—32	—1
Темп-ра вспышки в открытом тигле, °С	235	235	215	205	182	193
Содержание влаги, %, не более	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1

* Аналогичными свойствами обладает тиокол LP-2.

щью неорганич. окисей и перекисей (напр., PbO_2, MnO_2), органич. перекисей (напр., гидроперекиси изопропилбензола), *п*-хинондиоксима и др. окислителей. Жидкий тиокол можно структурировать при комнатной темп-ре без заметных усадок.

Ниже приведены диэлектрич. свойства вулканизатов жидкого тиокола марки LP-32·

Диэлектрич. проницаемость (1 *кгц*)	5,5—7
Тангенс угла диэлектрич потерь (1 *кгц*)	0,004—0,008
Уд. объемное электрич. сопротивление, *Гом·м* (*ом см*)	5—70 (5 10^{11}—7·10^{12})
Уд поверхностное электрич. сопротивление, *Том* (*ом*)	10—200 (1 10^{13}—2 10^{14})

Стойкость вулканизатов жидких тиоколов к набуханию в агрессивных средах (топливе, маслах, растворителях), их атмосферостойкость и высокие диэлектрич. свойства обусловливают широкое применение этих Ж. к. для изготовления *герметизирующих составов*, клеев, замазок. Жидкие тиоколы используют также для пропитки кожи, бумаги, ткани, войлока, асбестового картона, графитовых блоков, кожи и др. пористых материалов.

Нек-рые жидкие тиоколы, напр. LP-3, LP-33, LP-8, применяют для модификации эпоксидных и фенольных смол, тиокол VA-7 — в качестве вулканизующего агента для натурального и синтетич. каучуков.

Композиции жидких тиоколов с эпоксидными смолами используют в производстве красок, клеев, составов для пропитки. Они м. б. также использованы в качестве связующего при изготовлении химстойких стеклопластиков, отличающихся пониженной хрупкостью и повышенной ударной вязкостью, хорошей гибкостью, меньшими пористостью и усадкой при отверждении, чем стеклопластики на эпоксидных смолах. Для этой цели пригодны тиоколы LP-3 и LP-8.

Жидкие кремнийорганические каучуки $[-O-Si(R)_2-]_n$ имеют вязкость 0,5—80 *н·сек/м²* (5—800 *пз*), мол. массу (20—100)·10^3. Ж. к. этого типа отличаются от твердых *кремнийорганических каучуков* бо́льшим содержанием концевых гидроксильных групп, что обусловливает способность таких каучуков к структурированию при комнатной темп-ре под воздействием полифункциональных кремнийорганич. соединений (напр., эфиров ортокремневой к-ты, алкилтриацетоксисиланов) в присутствии оловоорганич. соединений, аминов или влаги воздуха. Наибольшее значение приобрели диметилсилоксановые Ж. к. типа СКТН-1 — бесцветные жидкости с различной вязкостью по вискозиметру ВЗ-1 (сопло 5,4 *мм*) : 1,5—2,5 (марка А), 2,5—4 (марка Б), 4,1—10 (марка В). Каучуки СКТН-1 всех трех марок содержат не более 2,5% летучих (по массе); их жизнеспособность составляет не более 6 *ч*. Каучуки не содержат воду, реакция их водной вытяжки — нейтральная.

Ниже приведены свойства вулканизатов жидких кремнийорганич. каучуков [мол. масса (25—40)·10^3]:

Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	1,5—2,5 (15—25)
Относительное удлинение, %	100—200
Коэфф. старения (10 *сут* при 300 °С)	
по прочности	1,1
по относительному удлинению	0,8
Коэфф. морозостойкости при —60 °С	0,6
Диэлектрич. свойства после набухания в воде 24 *ч* при 20 °С	
тангенс угла диэлектрич. потерь	0,0995
уд. объемное электрич. сопротивление, *Том·м* (*ом см*)	3,4 (3,4·10^{14})
электрич. прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	19,4

Недостатки жидких полидиметилсилоксанов — склонность к гидролитич. деструкции под действием к-т и щелочей, низкие прочностные свойства. Основная область применения кремнийорганич. Ж. к.— изготовление герметизирующих составов. Их используют также для *гуммирования*. Получают тепло-, бензо- и маслостойкие бор- и фторсилоксановые жидкие кремнийорганич. каучуки, а также полидиметилсилоксаны с концевыми карбоксильными группами.

Жидкие уретановые каучуки. К каучукам этого типа относятся полиуретаны на основе простых или сложных полиэфиров, получаемые взаимодействием диизоцианатов с полигидроксисоединениями (напр., гликолями) или с полиаминами. Примером жидких уретановых каучуков может служить адипрен L (США), получаемый на основе простых полиэфиров (табл. 9). Жидкие уретановые каучуки вулканизуют с помощью 1,4-бутандиола, 1,1,1-триметилолпропана, 4,4-диамино-3,3-дихлордифенилметана (мока) и др.

Таблица 9. Свойства вулканизатов адипрена L, выпускаемого в США

Показатели	Вулканизующий агент	
	мока	1,4-бутандиол, 1,1,1-триметилолпропан
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	35 (350)	17,5 (175)
Модуль при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)		
100%	7 (70)	—
300%	—	2,8 (28)
Относительное удлинение, %	440	620
Твердость по Шору	90	58
Остаточное сжатие (22 *ч*, 70 °С), %	26	7
Темп-ра хрупкости, °С	ок. —62	ок —62

Жидкие уретановые каучуки применяют для изготовления изделий методами свободной заливки, вакуумного и центробежного литья, а также в качестве основы при получении клеев, герметизирующих и антикоррозионных составов. Изделия и покрытия на основе жидких полиуретанов отличаются эластичностью, стойкостью к действию кислорода и озона, хорошим сопротивлением удару, истиранию и набуханию в растворителях. Каучуки на основе простых полиэфиров более водостойки, чем сложноэфирные жидкие уретановые каучуки.

В табл. 10 приведены свойства вулканизатов отечественных жидких литьевых уретановых каучуков, получаемых на основе простых (каучук СКУ-ПФЛ) или сложных полиэфиров. Для вулканизации этих Ж. к. обычно используют диамины, диолы, триолы, аминоспирты и др.

К Ж. к. могут быть отнесены продукты деструкции высокомолекулярных *хлоропреновых каучуков* и *бутилкаучука*, к-рые применяют для изготовления антикоррозионных и др. защитных покрытий (см. *Гуммирование*), а также полиизобутилены с мол. массой 1000—3000. Последние м. б. использованы в качестве пластифицирующих добавок к пластмассам.

Перспективы использования различных Ж. к. расширяются в связи с увеличением объемов производства изделий из олигомеров методом литья (жидкого формования), а также возможностью применения Ж. к. в разнообразных отраслях пром-сти, в т. ч. в ракетной и космической технике.

Лит.: Каучуки специального назначения под ред. И. В. Гармонова, М., 1961; Лабутин А. Л., Монахова К. С., Федорова Н. С., Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе жидких каучуков, М — Л, 1966; Петров Г. Н. [и др.], Синтез и применение эла-

Таблица 10. Свойства вулканизатов литьевых уретановых каучуков, выпускаемых в СССР

Показатели	СКУ-ПФЛ	СКУ-6	СКУ-7Л	СКУ-7П	
				ненаполненный	наполненный
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	40—50 (400—500)	40 (400)	50—60 (500—600)	45 (450)	30 (300)
Модуль при растяжении 300%, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	30 (300)	4 (40)	9,5—10 (95—100)	7 (70)	22,5 (225)
Относительное удлинение, %	400—450	450	500—550	500	400
Остаточное удлинение, %	6—10	0—2	2	5	10
Сопротивление раздиру, *кн/м*, или *кгс/см*	90—100	30	60	70	80
Твердость по ТМ-2	90—95	60	80—85	70	80
Эластичность по отскоку, %	85	30	37	40	30
Истираемость, *см³/(квт·ч)*	—	50	50	50	75

стомеров на основе углеводородных полимеров с концевыми функциональными группами, ЦНИИТЭНефтехим, М., 1971; Апухтина Н. П., Мозжухина Л. В, Морозов Ю. Л., Производство и применение уретановых эластомеров, ЦНИИТЭНефтехим, М, 1969; Берлин А. А., Матвеева Н. Г., в сб.: Успехи химии и физики полимеров, М, 1970, с 252; Белов И. Б., Савинский П. А., Шибанова О. М., Каучук и резина, № 2, 32 (1971); French D. M, Rubb. Chem. and Technol., 42 № 1, 71 (1969)

И. Б. Белов.

ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ отверждающихся (термореактивных) полимеров (pot life; Topfzeit; vie en pot) — время, в течение к-рого полимеры сохраняют способность к переработке в вязкотекучем (пластическом) состоянии после введения в них соединений, вызывающих *отверждение* (инициаторов, катализаторов, сиккативов и др.). Ж. определяется химич. составом и агрегатным состоянием полимера, темп-рой среды, давлением (при формовании), количеством и природой отвердителей, ингибиторов, пластификаторов, наполнителей и других ингредиентов. Обычно Ж. уменьшается при повышении температуры и увеличении содержания отвердителей.

Для жидких полимеров, олигомеров и их р-ров (например, полиэфирных и эпоксидных смол) Ж. 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 к-рой еще возможно формование полимера, или время до начала резкого нарастания вязкости; 3) механич. методами, основанными на том, что движение рабочего тела при вращении, вибрации, возвратно-поступательное движение и др. прекращается в момент образования геля или при достижении определенной степени структурирования; 4) методами, основанными на регистрации повышения темп-ры полимера при отверждении. Период от момента введения инициатора до начала резкого повышения темп-ры испытуемого образца или до того момента, когда темп-ра образца превысит темп-ру бани на 2—6° С, принимают за время *гелеобразования*. Продолжительность пребывания в вязкотекучем состоянии фенолоформальдегидных и мочевино-формальдегидных смол и др. термореактивных полимеров, а также пресспорошков и других композиций на их основе определяют на пластомерах (см. *Пласто-эластические свойства*).

Лит.: Канавец И. Ф., Определение технологических характеристик термореактивных пластиков, М, 1956; Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М.— Л, 1966; Харпер Ч, Заливка электронного оборудования синтетическими смолами, пер. с англ., М.— Л., 1964; Bjorksten J. [a. o.], Polyesters and their applications, N. Y.—L., 1956, Л и П. З., Михайлова З. В., Седов Л Н, Вестник техн. и экон. информ., № 11, 51 (1961); Седов Л. Н., Пластеские массы, № 12, 16 (1966).

Л. Н. Седов.

З

ЗАМАСЛИВАНИЕ ВОЛОКОН — см. *Авиважная обработка.*

ЗАЩИТНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ (protective paint coatings, Schutzanstriche, revêtements protecteurs de peinture et vernis) — покрытия, эффективно предохраняющие металл от коррозии. В зависимости от условий эксплуатации З. л. п. делят на атмосферостойкие, водостойкие, бензостойкие, маслостойкие, термостойкие, химстойкие и т. д.

Коррозия металлов в атмосфере, воде и в среде электролитов — электрохимич. процесс, включающий две параллельно протекающие реакции: 1) анодную — ионизацию атомов металла и 2) катодную — восстановление окислительной компоненты р-ра. Скорости этих реакций зависят от потенциала металла и, при отсутствии внешней поляризации, равны скорости коррозии. З. л. п. принципиально не изменяют электрохимич. природу процессов на поверхности металла, а лишь уменьшают их скорость.

Структура покрытий. З. л. п.— многослойные системы, состоящие из грунта и верхних кроющих слоев.

Верхние кроющие слои, наносимые по грунту, играют роль диффузионного барьера, тормозящего доступ внешней среды к поверхности металла, и, кроме того, придают изделию красивый внешний вид. Они должны быть мало проницаемы для влаги, паров, газов, ионов электролита, не должны набухать и разрушаться при эксплуатации в данной среде.

Свойства верхних кроющих слоев в основном определяются химич. природой *пленкообразующих веществ* и характером процессов, протекающих при формировании и старении покрытий. Для получения З. л. п. используют различные лакокрасочные материалы (таблица). Кроме тех пленкообразующих, к-рые приведены в таблице, для специальных целей применяют также полиакрилаты, полиэтилен, поливинилбутираль, хлоркаучук, кремнийорганич. смолы и др.

Грунт, наносимый непосредственно на поверхность металла, может содержать в своем составе пигменты, к-рые, изменяя потенциал металла, снижают скорость коррозионных процессов на его поверхности. Грунт, не содержащий таких пигментов, играет роль только диффузионного барьера, тормозящего доступ внешней среды к металлу. Во всех случаях грунт должен обеспечивать хорошую адгезию между поверхностью металла (подложкой) и З. л. п. Свойства грунтов определяются как характером вводимых в них пигментов, так и типом применяемого связующего. В зависимости от антикоррозионного действия пигментов, входящих в состав грунтов, последние подразделяют на пассивирующие, протекторные и инертные.

Пассивирующие грунты содержат пассивирующие пигменты, обладающие окислительными или щелочными свойствами, тормозящие в основном анодную реакцию растворения металла. Окислители оказывают на потенциал металла такое же действие, как и поляризующий анодный ток. Влага, проникающая через кроющие слои к грунту, растворяет пассивирующий пигмент и в порах грунта у поверхности металла создается повышенная концентрация ионов окислителя ($c_{пас}$), обеспечивающая пассивацию металла (пассивность металлов — состояние их повышенной коррозионной стойкости). При введении в грунт окислителей в недостаточном количестве ($c < c_{пас}$) или в избытке ($c > c_{пас}$) наблюдается глубокая точечная коррозия. При $c > c_{пас}$ наступает перепассивация металла, при к-рой он может переходить в р-р в виде ионов высшей валентности. Глубокую коррозию вызывает также одновременное воздействие на металл окислителя и ионов галогена, напр. хлора.

В качестве пассивирующих применяют след. пигменты: 1) свинцовые (сурик, глет, белила, цианамид, недоокись Pb, плюмбат Ca); 2) хроматы или кроны (тетраоксихромат Zn, смешанный хромат K — Ba, хроматы Pb, силикохромат Pb, цинковый, стронциевый и кальциевый кроны); 3) окись Zn; 4) фосфат Cr и др. К классу пассивирующих грунтов можно условно отнести т. н. фосфатирующие грунты, к-рые содержат в своем составе фосфорную к-ту и тетраоксихромат цинка или др. пассивирующий пигмент. Применение этих грунтов в некоторых случаях заменяет фосфатирование металла (обработка р-рами фосфорной к-ты, содержащими фосфаты Zn, Mn и Fe). Поверх таких грунтов, как правило, наносят дополнительный слой обычного пассивирующего грунта.

К пассивирующим системам относят покрытия, содержащие в своем составе ингибиторы коррозии: амины, аминокислоты, алкалоиды, сульфокислоты, тиосоединения и др. органич. соединения, содержащие в молекулах группы OH^-, CrO_4^{2-}, NO_2^-, PO_4^{3-} и др. Ингибиторы могут воздействовать как на анодную, так и на катодную реакцию. Применяемые в лакокрасочной пром-сти ингибиторы коррозии (напр., хромовокислый гуанидин) в основном оказывают пассивирующее действие. Покрытия с ингибиторами предназначаются в основном для временной защиты металлич. полуфабрикатов. Их наносят в один слой, к-рый можно затем легко удалить с поверхности металла или нанести сверху дополнительные кроющие слои для обеспечения длительной защиты от коррозии.

Протекторные грунты содержат в своем составе порошки металлов, имеющих в данной среде более отрицательный потенциал, чем защищаемый металл. Такие грунты оказывают катодное поляризующее действие. Наносят их гл. обр. на сталь. По отношению к стали протекторными металлами являются цинк, сплавы цинка с магнием, коллоидный свинец. При воздействии внешней среды протекторные порошки окисляются (корродируют), а защищаемый металл (сталь) при этом катодно поляризуется до потенциала протектора, при к-ром сталь практически не ржавеет.

По механизму защитного действия к цинковому протекторному грунту очень близок т. наз. комбинированный протекторный грунт, в состав к-рого наряду с цинковой пылью вводят какой-либо свинцовый пигмент (напр., свинцовый сурик, глет). При отрицательных потенциалах, обусловленных протекторным действием цинка, свинцовые пигменты постепенно восстанавливаются до металлич. свинца и, по мере того, как цинк расходуется (корродирует), на стали образуется тонкая свинцовая пленка, устойчивая в коррозионном отношении и хорошо защищающая сталь.

Протекторные грунты предназначены для защиты от коррозии крупногабаритных стационарных стальных со-

Таблица. Основные свойства и области применения лаков и эмалей, используемых для образования защитных покрытий

Основные свойства покрытий	Область применения, объекты окрашивания
Алкидные лаки и эмали	
Устойчивы к механич воздействиям, к действию воды и минеральных масел, атмосферостойки	Транспортное и автомобильное машиностроение, станко- и приборостроение, емкости для минеральных масел и воды; изделия из алюминия
Алкидно-стирольные лаки и эмали	
Соле- и водостойки, устойчивы к действию нефтепродуктов и слабых р-ров щелочей	Станко- и машиностроение
Меламино-алкидные лаки и эмали	
Атмосферостойки, обладают хорошей прочностью, эластичностью, адгезией; сохраняют блеск и цвет в течение длительного времени	Автотракторное машиностроение, станко- и приборостроение, емкости для бензина, нефти, минеральных масел
Мочевино-формальдегидные лаки и эмали	
Термостойки; устойчивы к воздействию воды, бензина, минеральных масел и слабых р-ров щелочей	Авто- и приборостроение, бытовая холодильная техника
Фенольные лаки и эмали	
Атмосферостойки; стойки к воздействию воды, к-т, солей, нефти и бензина	Транспортное и дорожное машиностроение, изделия радиотехнич пром-сти из дуралюмина, меди и черных металлов; емкости для минеральных масел, бензина и нефти
Эпоксидные лаки и эмали	
Обладают высокой адгезией к металлу, малой паропроницаемостью, устойчивы к воздействию бензина, воды и щелочей	Приборостроение; аппаратура, подвергающаяся воздействию щелочей, бензина; внутренние поверхности нефте- и бензобаков; изделия из магниевых сплавов, алюминия и др. цветных металлов
Полиуретановые лаки и эмали	
Обладают хорошей адгезией к металлу, малой газопроницаемостью, высокими диэлектрич свойствами, устойчивы к воздействию воды и бензина	Электрич и радиотехнич. изделия; тара для нефтепродуктов, изделия из анодированного дуралюмина и др цветных металлов
Нитроцеллюлозные лаки и эмали	
Обладают высокими декоративными свойствами, слабой адгезией к металлу, устойчивы к воздействию бензина, минеральных масел и слабых щелочей	Авто- и станкостроение, литые детали
Перхлорвиниловые лаки и эмали	
Обладают плохой адгезией к металлу (требуется применение специальных грунтов), атмосферостойки, устойчивы к действию воды, к-т, щелочей и агрессивных газов	Оборудование и аппаратура химич. и нефтяной пром-сти; изделия, эксплуатируемые в морской и речной воде; станки, автодорожные и сельскохозяйственные машины для стран с тропич. климатом; изделия из дуралюмина и магниевых сплавов
Эмали на основе сополимеров винилхлорида	
Обладают более высокой адгезией и химич стойкостью по сравнению с перхлорвиниловыми лаками и эмалями	Аппаратура (в том числе химич) и металлоконструкции из стали или алюминия, эксплуатируемые в морской и речной воде и в условиях повышенной влажности; химич. аппаратура
Масляные лаки и эмали	
Обладают хорошей адгезией к металлу, склонны к набуханию, имеют невысокую водостойкость	Объекты, эксплуатируемые в «мягких» условиях (напр , внутри помещения)

оружений, эксплуатируемых в атмосферных условиях и в водных средах. Благодаря хорошей электрич. проводимости протекторные грунты позволяют производить электросварку окрашенных ими стальных поверхностей.

К грунтам можно условно причислить и нек-рые «преобразователи ржавчины» — смеси органич. пленкообразующих с такими соединениями, как фосфорная к-та, желтая кровяная соль, салициловая к-та, таннин. Преобразователи, нанесенные на заржавленную поверхность, вступают в реакцию с ржавчиной и переводят ее в труднорастворимые соединения, к-рые остаются в покрытии как инертные наполнители.

При подборе пленкообразующего для грунта в первую очередь необходимо учитывать его способность обеспечивать хорошую адгезию пленки к металлу, т. к. прочное сцепление пленки с металлом в значительной мере препятствует образованию новой фазы (ржавчины) на границе раздела металл — пленка. Несмотря на расширение ассортимента новых синтетич. смол, распространенными пленкообразующими для пассивирующих грунтов остаются льняное масло и синтетич. смолы, модифицированные маслом. К достоинствам этих пленкообразующих относятся: 1) хорошее сцепление с поверхностью металла; 2) способность образовывать гидрофобные мыла со щелочными пигментами; 3) наличие в их составе компонентов (напр., олеиновой, линолевой и линоленовой к-т), к-рые сами по себе могут пассивировать металл; 4) небольшая пористость покрытий при значительной склонности их к набуханию, в результате чего достигается равномерное распределение ионов пассиватора на поверхности металла.

На алкидных смолах с пассивирующими пигментами в основном готовят грунты для защиты цветных металлов, на фенольных и перхлорвиниловых смолах, а также на сополимерах винилиденхлорида — для черных и цветных металлов. Широко применяют грунты на основе эпоксидных смол с пассивирующими пигментами.

Пленкообразующим для протекторных грунтов могут служить лишь щелочестойкие полимеры — эпоксидная смола, хлоркаучук, полистирол, перхлорвиниловая смола и др., т. к. при эксплуатации протекторных покрытий в порах пленки и у поверхности металла образуются гидроксильные ионы в довольно высокой концентрации, что может привести к омылению пленкообразующего и разрушению покрытия (см. ниже). Для фосфатирующих грунтов в качестве пленкообразующего применяют поливинилбутираль. Подробно о составе грунтов см. *Грунтовки*.

Проницаемость покрытий. Изолирующее действие покрытий сильно зависит от их толщины, с ростом к-рой уменьшается проницаемость покрытий в результате геометрич. перекрытия пор в пленке. Однако в нек-рых случаях при этом ухудшается прочность и снижается долговечность покрытия (ускоряется растрескивание и отслаивание пленки).

На проницаемость З. л. п. большое влияние оказывает количественное соотношение пигмент: связующее. При содержании пигмента в пленке, равном или большем его критич. объемной концентрации (см. *Пигменты лакокрасочных материалов*), проницаемость пленки резко возрастает, и она теряет способность играть роль эффективного диффузионного барьера.

Проницаемость З. л. п. значительно уменьшается при введении в пленку наполнителей, обладающих гидрофобными свойствами (напр., слюда) или имеющих чешуйчатую структуру (напр., алюминиевая пудра). Маслосодержащие пленкообразующие в сочетании с нек-рыми щелочными пигментами снижают проницаемость З. л. п. вследствие образования гидрофобных мыл (особенно свинцовых). Кроме того, щелочные пигменты (напр., окись цинка), введенные в состав покрывных слоев, улучшают защитные свойства покрытий, т. к. нейтрализуют нек-рые кислые агенты внешней среды (напр., SO_2, HCl).

Эффективность лакокрасочных покрытий в качестве диффузионного барьера в значительной мере объясняется тем, что они являются полупроницаемыми мембранами селективного действия: скорость проникновения в пленку ионов из водных р-ров электролитов на несколько порядков ниже скорости проникновения воды. Нек-рые минеральные кислоты проникают через лакокрасочную пленку только в недиссоциированном виде.

Разрушение покрытий. На стойкость покрытий в условиях эксплуатации оказывают влияние след. процессы: деструкция полимера, взаимодействие пигмента и пленкообразующего с окружающей средой, изменение надмолекулярных структур в пленках. Кроме того, долговечность З. л. п. зависит от природы металла, на к-рый наносят покрытие. Металл и покрытие представляют собой единый комплекс, в к-ром реакции, протекающие на металле, заметно влияют на свойства покрытия. Если коррозия металла сопровождается выделением водорода (что особенно характерно для легких металлов, в первую очередь для магния и его сплавов), то между покрытием и металлом образуются пузыри, вызывающие отслаивание и последующее разрушение покрытия. Нелетучие продукты коррозии, к-рые постепенно накапливаются под пленкой и в порах покрытия, в конечном итоге также вызывают разрушение пленки в местах анодного растворения металла. На катодных участках металлич. поверхности накапливаются гидроксильные группы. Это приводит к отрыву пленки от металла и образованию пузырей, наполненных жидкостью с pH до 13, вызывающей омыление и разрушение покрытий. Щелочное размягчение особенно опасно для пленкообразующих, склонных к омылению, в первую очередь для масляных и алкидных.

В результате осмоса и электроосмоса участки покрытий, под к-рыми протекают анодные реакции, обедняются влагой, в то время как места, под к-рыми протекают катодные реакции, влагой обогащаются.

Нанесение покрытий. З. л. п. обычно наносят по общепринятой для лакокрасочных покрытий технологич. схеме (см. *Лакокрасочные покрытия*). Здесь описаны лишь особенности нанесения покрытий по металлу.

Для хорошей адгезии покрытия к металлу поверхность последнего должна быть очищена от окалины, ржавчины, жиров и влаги. Для удаления окалины и ржавчины применяют механич. очистку (щетками, дробеструйными или пескоструйными аппаратами) или травление в р-рах к-т, содержащих ингибиторы коррозии. Если поверхность покрыта тонким слоем ржавчины, её обрабатывают преобразователями ржавчины. Стальные поверхности перед окраской, как правило, фосфатируют, в результате чего на поверхности стали образуется пленка фосфата железа, способствующая улучшению адгезии грунта к металлу.

Цветные металлы, к-рые, как правило, менее стойки в агрессивных средах, чем черные, перед окраской подвергают электрохимич. или химич. оксидированию в р-рах окислителей (напр., хроматов). Адгезия лакокрасочных покрытий к цветным металлам обычно значительно хуже, чем к стали. Окисные пленки улучшают адгезию грунта к металлу; кроме того, сами по себе они обладают нек-рой защитной способностью. З. л. п. рекомендуется наносить на сухую поверхность при нормальной влажности воздуха и темп-ре. Для нанесения З. л. п. при темп-рах ниже 0 °С применяют специальные лакокрасочные материалы или вводят в обычные эмали добавки, ускоряющие формирование пленки в этих условиях. При нанесении З. л. п. на влажные поверхности используют водоэмульсионные краски и водорастворимые эмали, а также эпоксидные эмали, отверждаемые олигоамидами (в этом случае олигоамиды играют роль не только отвердителей, но и *поверхностно-активных веществ*, обеспечивающих хорошую адгезию краски к влажной поверхности металла).

Толщина З. л. п. обычно составляет 60—80 *мкм*. Однако в нек-рых случаях она не превышает 5—7 *мкм* (напр., для консервной тары) или, наоборот, м. б. больше 200 *мкм* (напр., у покрытий для защиты химич. оборудования). Толщина покрытия на подземных трубопроводах может достигать 1 *мм* и выше. Лакокрасочные материалы и особенно грунты на масляной основе при нанесении кистью хорошо «втираются» в неровности окрашиваемой поверхности, в результате чего улучшается адгезия покрытия к подложке. Для окраски стальных листов и крупногабаритных стальных изделий (рефрижераторы, вагоны, судовые конструкции) широко применяют метод безвоздушного распыления красок под большим давлением. Этот способ позволяет использовать более высоковязкие материалы (в подогретом состоянии) и получать более плотные равнотолщинные и менее пористые покрытия, чем те, к-рые получают, применяя метод воздушного распыления (пульверизация).

Однородные и плотные З. л. п. получают при нанесении лакокрасочных материалов электростатич. методом (в электрич. поле). Новый метод в технике нанесения водорастворимых красок на металл — электроосаждение (электрофорез). К достоинствам этого метода относят: равномерное окрашивание изделий очень сложной конфигурации (особенно острых кромок, углов, выступов); безопасность в пожарном отношении; отсутствие токсичных примесей в рабочем помещении. Недостатком является то, что покрытия наносят только в один слой толщиной 20—25 *мкм* (нанесение второго слоя электрофорезом невозможно, т. к. первый слой, являясь изолятором, препятствует прохождению тока). При использовании токопроводящих грунтов методом электрофореза можно наносить и два слоя. Для получения коррозионностойких покрытий на основе водорастворимых систем представляется перспективным электроосаждение на металл, предварительно окрашенный токопроводящим слоем (напр., протекторным грунтом), не препятствующим электрофорезу.

Эффективность защитного действия покрытий зависит от режима сушки, т. к. пористость пленок в значительной мере определяется скоростью удаления растворителя. Поэтому желательно, чтобы удаление растворителя проходило не от поверхности пленки вглубь (к металлу), а от металла к поверхности покрытия. Сушка по такой схеме осуществляется при применении термо-

радиационных и особенно индукционных сушильных устройств.

При выборе вида З. л. п. необходимо учитывать условия его эксплуатации в данной среде. В нек-рых случаях покрытие должно выполнять лишь защитные функции (напр., покрытия для трубопроводов и подземных сооружений, подводной части судов и причалов), в других (напр., при окраске самолетов, автомашин, станков) — обладать также хорошими декоративными свойствами.

Доступность лакокрасочных материалов в широком ассортименте, возможность механизации и автоматизации процессов нанесения и сушки покрытий, относительно низкая их стоимость способствуют широкому применению лакокрасочных материалов везде, где требуется эффективная защита металла от коррозии. Примерно половина мировой лакокрасочной продукции расходуется для борьбы с коррозией металла.

Лит.: Фрумкин А. Н. [и др.], Кинетика электродных процессов, М., 1952, Томашов Н. Д., Теория коррозии и защиты металлов, М., 1959, Беленький Е. Ф., Рискин И. В., Химия и технология пигментов, М., 1960; Батраков В. П., в сб. Коррозия и защита металлов, М., 1957, с. 5; Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М., Хим. наука и пром., 3, № 4, 483 (1958); Справочник по лакокрасочным покрытиям в машиностроении, под ред. Гольдберга М. М., Владычиной Е. Н., Якубовича С. В., М., 1964.

Л. В. Ницберг.

ЗОЛЬНОСТЬ полимеров (ash content, Aschengehalt, teneur en cendres) — показатель, характеризующий содержание в полимере минеральных веществ. З. определяют по массе остатка от термич. разложения полимера на воздухе (после прокаливания остатка в муфельной печи при 800—1000 °С). Выражают З. в виде отношения (в %) массы остатка к массе исходного полимера. Источником неорганич. веществ в полимерах могут быть: катализаторы полимеризации (напр., BF_3), эмульгаторы (напр., персульфат калия) и др. В качестве примера ниже приведена методика определения З. полиолефинов.

Навеску образца (50±0,01 *г*) вносят порциями по 15—20 *г* в предварительно прокаленную до 800 °С и взвешенную (точность до 0,2 *мг*) платиновую чашку и нагревают на электроплитке. Когда проба расплавится, чашку помещают в пламя горелки. После выгорания пробы в чашку помещают новую порцию полимера и операцию повторяют. После сжигания всей навески остаток прокаливают при 800±50 °С в течение 15—20 *мин*, охлаждают чашку в эксикаторе и взвешивают. Зола м. б. исследована классическими химич. методами, а также с применением фотометрии, спектрометрии и др.

В ряде случаев З. полимеров нужно контролировать, особенно когда их применяют как диэлектрики, т. к. неорганич. примеси снижают диэлектрич. свойства полимеров. Ниже приводится допустимое содержание золы в нек-рых полимерах (%):

Полиэтилентерефталат	0,06
Композиция полиэтилена с полиизобутиленом марки 503	0,10
Поливинилбутираль (клеевой)	0,10
Сополимер винилхлорида и винилацетата	0,10

Лит.: Крешков А. П. [и др.], Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений, М., 1962; Кастерина Т. Н., Калинина Л. С., Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс, М., 1963, Баландина Е. А. [и др.], Анализ полимеризационных пластмасс, М., 1965.

Л. С. Калинина.

И

ИДЕНТИФИКАЦИЯ полимеров (identification, Identifizierung, identification).

Содержание

Введение . . . 795
Идентификация гомополимеров 795
Принадлежность к высокомолекулярным соединениям 795
Химический состав 796
Химическое строение основной цепи макромолекулы 797
Принадлежность к типу линейных, разветвленных или трехмерных полимеров . 798
Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение 799
Изомерия основной цепи 799
Идентификация сополимеров 801

Введение

Идентификация полимеров — установление тождества полимера с каким-либо известным соединением по заранее выбранным признакам. При И. полимеров необходимо учитывать ряд факторов, к-рые значительно усложняют (по сравнению с И. низкомолекулярных веществ) интерпретацию полученных данных:

1. Синтетич. полимеры, в отличие от низкомолекулярных соединений и *биополимеров*, не индивидуальные вещества; обычно они содержат молекулы различной длины, к-рые могут иметь различные концевые группы, несколько видов разветвлений, различное стереохимич. строение цепей и т. п. Поэтому для описания синтетич. полимера необходимо пользоваться большим числом параметров, чем для низкомолекулярного соединения; такие параметры должны иметь статистич. характер.

2. При получении характеристик, необходимых для описания полимера, как правило, возникают значительно большие экспериментальные трудности, чем при изучении низкомолекулярных веществ. Так, полимеры очень часто плохо растворимы, причем растворимость неодинаковых по длине и разветвленности молекул одного полимера м. б. различной; в ходе исследований, проводимых при повышенных темп-рах, часто изменяются мол. масса и молекулярно-массовое распределение полимеров; большинство полимеров плохо или лишь частично кристаллизуются.

Для достаточно полной И. полимера необходимо знать по крайней мере след. его характеристики: принадлежность вещества к высокомолекулярным соединениям; химич. состав полимера; виды его концевых и боковых групп; принадлежность к типу линейных, разветвленных или трехмерных полимеров; мол. массу и молекулярно-массовое распределение; изомерию основной цепи макромолекул.

В данной статье описаны только наиболее часто используемые схемы И. полимеров и только те способы измерений физико-химич. величин, к-рые дают надежную и однозначную информацию при относительно небольшой сложности и длительности эксперимента.

Идентификация гомополимеров

Принадлежность к высокомолекулярным соединениям. Этому условию удовлетворяет вещество, обладающее след. свойствами: а) образует вязкие р-ры при довольно малых концентрациях растворенного вещества (обычно вязкость 1%-ных р-ров примерно в 20 раз выше вязкости растворителя, а во всем диапазоне концентраций вязкость р-ра изменяется на 13—15 порядков по сравнению с вязкостью чистого растворителя); б) способно к большим, длительно развивающимся обратимым высокоэластич. деформациям при нормальных или повышенных темп-рах; при этом модуль упругости вещества мал; в) при соответствующих механич. воздействиях образует высокопрочные анизотропные высокоориентированные волокнистые структуры и пленки; г) набухает в растворителях. Часто для И. достаточно использовать лишь нек-рые из указанных свойств.

Следует отметить также, что высокая мол. масса — необходимое, но во мн. случаях недостаточное условие для отнесения вещества к классу полимеров.

Химический состав. И. по этому признаку по существу не отличается от обычного химич. анализа органич. соединений. Один из важнейших элементов И.— определение ф-лы высокомолекулярного соединения. Решение этой задачи можно условно разделить на след. этапы: предварительные испытания; элементный анализ; химич. испытания; определение химич. строения основной цепи макромолекул.

Предварительные испытания. К ним относятся: тщательная очистка полимера, определение внешнего вида, физич. состояния, цвета, прозрачности и запаха образца, твердости и способности к растяжению. Физич. характеристики (темп-ры плавления, стеклования и размягчения, плотность, показатель преломления) в большинстве случаев имеют ограниченную ценность. Так, темп-ры плавления и размягчения сильно зависят от термич. предыстории образца, темп-ра стеклования — от способа ее определения, плотность — от фазового состояния и количественного соотношения упорядоченных и неупорядоченных областей. Результаты измерений показателя преломления можно использовать для быстрого подтверждения строения полимера, сравнивая полученные данные по уд. и молярной рефракциям с теоретич. значениями, выведенными из предполагаемого строения полимера. Для многих известных полимеров есть данные по показателю преломления, к-рые сильно облегчают И.

Важное испытание — проба в пламени. При этом отмечают легкость воспламенения, способность к самогашению, запах, цвет пламени, образование сублимата, кислотный или основной характер образовавшихся паров. Развитие хроматографич. методов анализа позволяет более быстро и надежно анализировать продукты, образующиеся при горении полимеров, и устраняет нек-рую субъективность в определении таких характеристик, как запах, вид продуктов горения и др. Все это дает обширную качественную информацию о типе полимера. Для подавляющего большинства известных полимеров сведения по приведенным выше параметрам собраны в таблицы, и часто этих характеристик совместно с данными по инфракрасным спектрам и спектрам ядерного магнитного резонанса бывает вполне достаточно для однозначной И.

Для установления природы полимера целесообразно также определить его растворимость в различных растворителях. Следует, однако, учесть, что растворимость полимера зависит не только от химич. строения макромолекул, но и от их длины, степени разветвленности (или частоты трехмерной сетки) и расположения моно-

мерных звеньев внутри макромолекулы. Поэтому данных по растворимости в большинстве случаев недостаточно для И. полимера.

Вследствие интенсивного развития физич. методов исследований полимеров большое распространение получили краткие схемы И., напр. изучение растворимости и инфракрасного спектра. К результатам испытаний по таким кратким схемам следует относиться с нек-рой осторожностью, однако анализ полимера только при помощи физич. методов облегчает И. Особенно важны изучения колебательного спектра полимера в различных состояниях (р-р, твердое тело), спектра ядерного магнитного резонанса высокого разрешения и ультрафиолетового спектра. В большинстве случаев, относящихся гл. обр. к органич. полимерам, получение указанных характеристик приводит к однозначной И. данного вещества.

Элементный анализ. В первую очередь выясняют наличие таких элементов, как S, N, P, O, галогены и др. Серу, азот и галогены определяют сплавлением пробы с металлич. натрием. Затем качественно определяют углерод и водород. Для обнаружения углерода обычно достаточно пробы на воспламеняемость; водород определяют по реакции образования H_2S при нагревании полимера с серой. Фосфор можно определить количественно сжиганием пробы до образования P_2O_5. Кислородсодержащие органич. соединения можно отличить от углеводородов, используя, напр., пробу Девидсона и нек-рые др. пробы. Однако при количественном анализе кислород в большинстве случаев не определяют.

Приемы элементного анализа органич. полимеров заимствованы из анализа соответствующих низкомолекулярных соединений. Более подробно об элементном анализе полимеров см. *Аналитическая химия*.

Химические испытания. При отсутствии в исследуемом соединении хлора, азота, серы и др. элементов (кроме углерода, водорода и кислорода) необходимо определить число омыления (см. *Омыления число*). Для И. природных и нек-рых модифицированных полимеров пользуются *кислотным числом*, а в случае полимеров, содержащих спиртовые группы,— *ацетильным числом*.

Степень ненасыщенности полимеров устанавливают по *иодному числу* или *бромному числу*. При определении иодного числа возможны нек-рые побочные реакции замещения, что искажает результаты. Данные по числам омыления, кислотному, ацетильному и иодному для различных классов полимеров имеются в литературе.

Схемы И. функциональных и концевых групп полимера принципиально не отличаются от схем И. таких же групп в низкомолекулярных соединениях и рассматриваться здесь не будут. Следует только отметить, что число концевых групп дает информацию о длине и разветвленности макромолекул, однако определение этой характеристики связано обычно с большими трудностями, обусловленными относительно малым количеством определяемых концевых групп в пробе, и для полимеров со степенью полимеризации несколько десятков тысяч и более эта задача пока удовлетворительно не решена.

Кроме общих схем И. и специфич. анализов на химич. элементы или группы, разработаны методики для И. отдельных полимеров (напр., цветные реакции), многие из к-рых относятся к анализу полимеров, содержащихся в полимерных материалах — клеях, волокнах, коже, красках, лаках и др.

Химическое строение основной цепи макромолекулы. Химич. методы определения строения главной цепи макромолекулы основаны на расщеплении молекулы (гидролитич. расщепление, окислительная деструкция, ферментативное расщепление, пиролиз, действие ионизирующего излучения) и дальнейшей И. полученных продуктов. Методы, связанные с расщеплением молекулы на более простые низкомолекулярные продукты, необходимо сочетать с физич. методами исследования (инфракрасной спектроскопией, методом ядерного магнитного резонанса, хроматографией и масс-спектрометрией).

Гидролитич. расщепление было с успехом применено для И. целлюлозы, крахмала, полипептидов и др. гетероцепных полимеров. Продукты гидролиза анализируют при помощи хроматографии и масс-спектрометрии, а также др. физич. методами.

Из деструкционных методов большое распространение получило пиролитич. расщепление полимеров. Многие полимеры, полученные полимеризацией, при нагревании деструктируют по цепному механизму до исходного мономера (полиметилметакрилат дает мономер с выходом 95%, политетрафторэтилен — с выходом 95% и т. п.), что позволяет легко идентифицировать полимер при помощи физич. методов анализа. Недостаток пиролитич. метода — побочные реакции, приводящие к образованию сложной смеси конечных продуктов. Ограниченность применения деструкционных методов вообще связана с неполнотой наших знаний о механизме процессов деструкции полимеров.

Анализ химич. строения полимеров сильно продвинулся вперед в связи с быстрым проникновением в эту область физич. методов исследования. Иногда исследователи пытаются охарактеризовать химич. состав полимера только при помощи физич. методов (напр., с помощью ядерного магнитного резонанса, по инфракрасным или ультрафиолетовым спектрам). В ряде случаев такой подход вполне оправдан, однако независимые подтверждения данных спектрального анализа различными химич. приемами все еще необходимы.

Принадлежность к типу линейных, разветвленных или трехмерных полимеров. Кроме И. полимера по принадлежности его молекул к одному из этих типов, в случае разветвленных и трехмерных полимеров необходимо охарактеризовать степень разветвленности и частоту трехмерной сетки.

Определение нелинейности. Полное описание нелинейности макромолекул (наличие разветвлений, макроциклов) подразумевает установление химич. ф-лы макромолекулы со всеми ответвлениями (их место в цепи, размер). Это пока практически неосуществимо для синтетич. полимеров (но не для биополимеров), где не бывает и двух совершенно одинаковых молекул. Поэтому при И. синтетич. полимеров приходится прибегать к статистич. описанию нелинейности. Свойства многих нелинейных систем можно, по-видимому, свести к след. довольно простому описанию структуры: 1) Длина и частота ответвлений с «короткой цепью». 2) Количество и длина ответвлений с «длинной цепью». Для этой цели можно использовать, например, относительное значение квадрата радиуса вращения молекулы. Эта величина количественно связана с частотой «длинных» разветвлений. По-видимому, в зможно и другое, но также статистич. описание.

Метод определения ответвлений «с короткой цепью» зависит от их числа. Если они встречаются достаточно часто и заметно влияют на такие свойства, как темп-ра плавления, число реакционноспособных концевых групп, то этого обычно достаточно для определения ответвлений аналитич. методами. Ответвления можно идентифицировать и количественно определить, если они содержат группы, обладающие каким-либо характеристич. свойством (напр., характеристич. колебаниями).

Можно указать на метод инфракрасной спектроскопии, использованный для определения групп CH_3 в полиэтилене. Измерения уд. теплоемкости и зависимости уд. объема от темп-ры для линейного и разветвленного полиэтилена дают пример И. разветвленности по характеристикам плавления и кристаллизации этого полимера. Разветвленный полиэтилен плавится в очень

широком темп-рном интервале; плавление линейного полиэтилена происходит очень резко, так что почти вся кристаллич. решетка разрушается в интервале 3—4 °С.

На рис. 1 представлено изменение уд. объема при изменении температуры для линейного и разветвленного полиэтиленов. Поведение полиэтилена при плавлении типично для гомополимеров вообще, и поэтому можно предположить, что полимеры, имеющие отличную от полиэтилена химическую ф-лу, будут вести себя подобным образом.

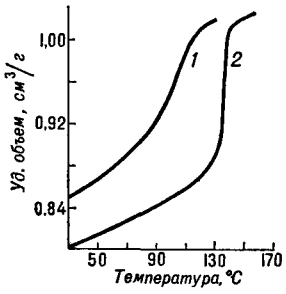


Рис. 1. Зависимость уд. объема от темп-ры для полиэтилена различного строения *1* — разветвленный, *2* — линейный.

Более трудной проблемой является определение длины коротких ответвлений. Эту проблему можно, по-видимому, решить не только физическими, но и химическими методами.

В качестве характеристики нелинейности при изучении разветвленности сополимеров стирола с бутадиеном использовались данные по вязкости и седиментационному коэффициенту. Хотя все трудности теории, связывающей количественно эти параметры с нелинейностью, еще не преодолены, такие измерения, по-видимому, весьма перспективны.

Анализ трехмерных сеток. Пока еще нет достаточно надежных методов для характеристики таких полимеров. Качественным указанием на то, что полимер сшит, служит его способность набухать в нек-рых растворителях, но не растворяться полностью. Отметим, однако, что такими же свойствами может обладать и не трехмерный полимер, в к-ром существуют сильные межмолекулярные взаимодействия физич. типа (напр., диполь-дипольные, ион-ионные).

Количественное определение частоты трехмерной сетки в полимере затруднено. Для этого можно использовать степень его набухания, однако соответствующая закономерность теоретически обоснована только для идеальных сеток и для малых степеней набухания. Возможно использование для этих целей нек-рых механич. свойств. Поскольку в трехмерной системе невозможно течение (без разрыва химич. связей), процесс их деформации обратим. Однако трактовка результатов пока возможна только, если система ведет себя как идеальный каучук. Кроме того, поведение «сшитого» полимера при механич. испытаниях сильно зависит от взаимного расположения цепей в исходном полимере до «сшивки».

Нек-рые данные можно получить по темп-рам плавления, к-рые должны понижаться с уменьшением частоты сетки.

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение. Эти характеристики — одни из важнейших при И. полимеров. Об экспериментальном определении средних значений мол. масс и функций распределения см. *Молекулярно-массовое распределение*, *Молекулярная масса*.

Изомерия основной цепи. Полимер необходимо идентифицировать качественно и количественно с точки зрения изомерии его макромолекул, однако пока достигнуты определенные успехи только в изучении изомерии линейных макромолекул.

Идентификация полностью стереорегулярных полимеров. Для регулярно построенных молекул достаточна И. только по типу их стереорегулярности, т. е. отнесение его, напр., к изотактич. или синдиотактич. конфигурации. Обычно эта задача не вызывает затруднений, т. к. полимеры с различными видами тактичности отличаются по многим свойствам. Изотактич. и синдиотактич. макромолекулы имеют различные кристаллич. решетки, что позволяет идентифицировать их в твердом состоянии методами рентгеноструктурного анализа. В большинстве случаев для И. не обязателен полный анализ рентгенограммы полимера, а достаточно измерения периода идентичности, что легко достигается при исследовании ориентированных образцов.

И. полимеров в твердом состоянии можно также проводить на основании различий в колебательных спектрах изотактич. и синдиотактич. форм. Цепочки различных полимеров имеют различную симметрию и, следовательно, различные правила отбора в колебательном спектре. Практически, не относя все полосы поглощения в спектре полимера, можно легко рассчитать число и поляризацию полос поглощения, основываясь лишь на симметрии цепи, и таким путем идентифицировать конфигурацию полимеров (см. *Колебательная спектроскопия*). Достаточную информацию по этому вопросу можно получить при измерениях дихроизма нек-рых полос поглощения в спектре полимера. Определения темп-ры плавления и плотности пока имеют ограниченное применение.

Лучший и наиболее распространенный способ установления конфигурации полимеров в р-рах — метод ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Вследствие различной геометрич. конфигурации изотактич. и синдиотактич. цепных молекул окружение ядер, на к-рых происходит резонансное поглощение, различно, что обусловливает разницу в значениях химич. сдвигов. Возможно также использование для И. р-ров полимеров ультрафиолетовой спектроскопии. Так, для изотактич. и синдиотактич. полиметилметакрилата обнаружены сильные различия в значении молярного коэфф. поглощения в области 200—250 *нм*, что объясняется различиями в стереохимии поглощающих свет групп.

И. стереорегулярных полимеров в нек-рых случаях основана на зависимости скоростей реакций, в к-рых участвует полимер, от типа и степени его стереорегулярности. Так, для полиметилметакрилата и поликислот различной стереорегулярности скорости гидролиза сильно различаются для изотактич., синдиотактич. и атактич. форм.

Идентификация по микротактичности. В большинстве случаев при изучении строения полимера наибольший интерес представляет количественная оценка его микротактичности. Нерегулярные полимеры очень сильно отличаются от стереорегулярных своей способностью к кристаллизации, значениями темп-р плавления и стеклования, видом колебательных спектров и спектров ядерного магнитного резонанса.

При И. р-ров полимеров по микротактичности лучшие результаты получают измерением спектров ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, к-рые дают абсолютные значения микротактичности без предварительной градуировки. Доля стереорегулярной или атактич. части полимера определяется площадями под резонансными пиками поглощения соответствующих групп. Одно из важных ограничений этого метода — невысокая чувствительность (по сравнению, напр., с оптич. методами).

Средние размеры и дипольн. моменты атактич. и стереорегулярных макромолекул в р-ре имеют различные значения. Так, среднеквадратичные размеры и дипольные моменты для стереорегулярных макромолекул виниловых полимеров на 10—15% выше, чем для атактических. Это также позволяет определить микротактичность исследуемого полимера.

Рентгенографич. метод И. по микротактичности дает очень надежные результаты при исследовании полимеров в твердом состоянии, если содержание стереорегулярных макромолекул не слишком мало. Для определе-

ния микротактичности можно использовать темп-ру плавления полимера и степень кристалличности, т. к. с увеличением содержания атактич. части темп-ра плавления полимера должна снижаться по сравнению с равновесным значением. При этом, однако, следует иметь в виду, что темп-ра плавления зависит не только от количества нерегулярных звеньев в цепи, но и от способа их чередования. Кроме того, получение действительной равновесной величины темп-ры плавления полимера сопряжено с большими экспериментальными трудностями из-за кинетич. факторов, влияющих на кристаллизацию образца перед измерениями.

Если принять, что кристаллич. области образца состоят только из стереорегулярных сегментов, то значение плотности образца, в принципе, отражает степень стереорегулярности. Однако измерения плотности дают обычно заниженные результаты, т. к. нек-рая доля стереорегулярных молекул может находиться в аморфной фазе. При очень малом содержании атактич. звеньев в образце лучшим способом их количественного определения является, по-видимому, метод изотермич. кристаллизации. При содержании в цепи более 1% атактич. звеньев изотермы кристаллизации начинают заметно отклоняться от теоретич. кривых, что позволяет легко установить присутствие атактич. участков в полимере.

Информацию о микроструктуре цепи можно получить методами *дифференциального термического анализа*, ориентационного двойного лучепреломления, колебательной спектроскопии. Как уже отмечалось, поведение полимера в нек-рых реакциях (гидролиз, термич. разложение) зависит от степени его стереорегулярности. Это используется для И. полимеров по их микротактичности.

При изучении стереохимии цепи, наряду с количественным определением микротактичности, возникает вопрос о распределении различных конфигураций звеньев мономера (стереоблочность), к-рый тесно переплетается с проблемой И. сополимеров по блочности и будет рассмотрен ниже в разделе «Идентификация сополимеров».

В определении степени стереорегулярности полимеров достигнуты большие успехи, однако пока еще нет универсального метода количественной оценки микротактичности, и, кроме того, существует нек-рая теоретич. неопределенность в выборе подходящего статистич. метода для расчета микротактичности.

Идентификация сополимеров

И. сополимеров — более трудная задача, чем И. гомополимеров, что связано не только с более сложным химич. строением цепи сополимера, но и с необходимостью идентифицировать и определить способ размещения сомономеров в макромолекуле. Если в образовании сополимера участвуют мономеры, к-рые могут существовать в различных изомерных формах, возникает вопрос о стереохимии сомономеров в макромолекуле.

При И. сополимера можно в большинстве случаев следовать схеме, приведенной для И. гомополимеров, однако интерпретация полученных данных значительно более сложна и трудоемка. Так, И. сополимеров по химич. составу в принципе сходна с И. гомополимеров, однако нахождение химич. ф-лы для макромолекулы, построенной из двух или более сомономеров, сопряжено с большими экспериментальными трудностями. При И. сополимеров большее значение приобретает определение длины и строения разветвлений, т. к. в нек-рых случаях (привитые сополимеры) этими параметрами определяются свойства материала.

В случае сополимеров измерения мол. массы и молекулярно-массового распределения имеют такое же значение, как и в случае гомополимеров. Однако при И. неоднородных по составу и строению сополимеров (сюда же относятся блок- и привитые сополимеры) необходимо отделить различные молекулы, для того чтобы правильно измерить мол. массу и молекулярно-массовое распределение. При применении фракционирования в качестве метода исследования молекулярно-массового распределения следует помнить, что молекулы разделяются не только по мол. массе, но и по структурным признакам.

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 И. сополимеров в обоих случаях подходят параметры и приемы, применяемые для И. гомополимеров, однако если в первом случае все упомянутые выше химич. и физич. методы дают приблизительно одинаковое количество информации, то во втором важную роль играют только методы, чувствительные к малым примесям. Так, обычно применяемые химич. методы И. подходят только в случае, если в сомономере, содержание к-рого мало, имеются легко обнаруживаемые группы или элементы, отсутствующие в др. сомономерах. В противном случае резко возрастает роль физич. методов исследования, напр. исследования процессов кристаллизации таких систем. Изучение изотерм кристаллизации сополимеров — наиболее чувствительный прием обнаружения малого количества «примесных» звеньев. Однако такие исследования не дают информации о природе «примесного» звена, и поэтому необходимо сочетать их с другими приемами анализа. При И. сополимеров важно установить факт образования сополимера в системе, т. к. практически никогда не удается полностью отделить сополимер от смеси сопутствующих гомополимеров. Установить существование сополимера в механич. смеси гомополимеров без их разделения удается только для сополимеров, молекулы к-рых линейны или частично разветвлены; почти отсутствуют данные для трехмерных полимеров.

Факт образования сополимера можно установить, изучая кинетику и состав продуктов деструкции сополимера и соответствующих гомополимеров. Если один из гомополимеров распадается при повышении темп-ры до мономера, а другой нет, то изучением кинетики деструкции можно легко установить факт существования сополимера. Если при расщеплении макромолекул в смеси можно идентифицировать «осколки», к-рые содержат «стыки» между различными сомономерами, то это указывает на существование сополимера (при условии, что такие продукты не могли образоваться в качестве побочных при химич. обработке вещества). Однако эти методы далеко не всегда помогают установить существование сополимера и, кроме того, как правило, очень трудоемки.

Применение физических методов для обнаружения сополимера в присутствии гомополимеров основано на след. положениях: а) гомополимеры и сополимер состоят из молекул разного строения и, следовательно, различных свойств. Одно из них — *гибкость макромолекул*, к-рая определяет темп-ры перехода (плавления, стеклования и др.) для каждого компонента смеси. Межмолекулярные взаимодействия при этом не имеют существенного значения (это справедливо для случая, когда различные макромолекулы смеси не «сшиваются» между собой). Измерения параметров, зависящих от свойств соответствующих молекул, позволяют установить существование сополимера; б) молекулы сополимера содержат участки, химич. состав к-рых отличен от химич. состава гомополимеров. Такие участки включают «стыки», образующиеся при реакциях различных сомономеров между собой. Прямое наблюдение таких «стыков» однозначно указывает на наличие сополимера в системе.

К методам, основанным на различии свойств молекул гомополимеров и сополимеров, относятся: дифференциальный термич. анализ, радиотермолюминесценция, термомеханич. метод. Используют также измерения температурного хода теплоемкости, модуля сдвига, модуля

механич. потерь и их темп-рных ходов, темп-ры стеклования, динамич. модуля эластичности и др.

Если темп-ры плавления сопутствующих гомополимеров достаточно сильно различаются, то методом дифференциального термического анализа легко установить их присутствие. Термограммы смеси гомополимеров и сополимера могут довольно заметно различаться, что позволяет определить сополимер, хотя для этого необходимо предварительно снять термограммы каждого гомополимера в отдельности. Однако отсутствие изменений термограммы смеси по сравнению с термограммами гомополимеров не доказывает отсутствия сополимера в системе: в этом случае необходимы дополнительные данные.

Очень перспективным для исследования сополимеров и смесей гомополимеров является метод радиотермолюминесценции. Оказалось, что полимеры, облученные при низкой темп-ре электронами или γ-лучами, во время их последующего разогрева начинают светиться. Свечение становится особенно интенсивным в момент «размораживания» каких-либо степеней свободы движений в макромолекулах вещества. На рис. 2 приведены кривые радиотермолюминесценции для сополимера этилена с пропиленом и их механич. смеси, к-рые легко различаются.

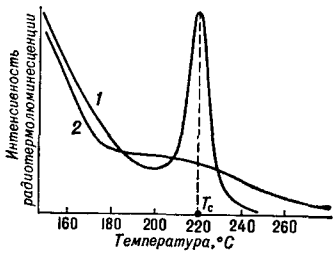


Рис. 2. Кривые радиотермолюминесценции *1* — сополимер этилена с пропиленом, *2* — механическая смесь полиэтилена низкого давления с полипропиленом.

Большое распространение получил метод турбидиметрич. титрования (по нарастанию мутности). Обычно кривые нарастания мутности при высаживании гомополимеров из р-ра известны. Если в р-ре присутствуют макромолекулы сополимера, то кривая турбодиметрич. титрования должна лежать между кривыми соответствующих гомополимеров. Это позволяет установить существование сополимера в смеси.

Среди методов, основанных на наличии в молекулах сополимеров участков, химич. состав к-рых отличен от химич. состава звеньев в гомополимерах, следует отметить прежде всего ядерный магнитный резонанс и колебательную спектроскопию. Недостаток первого метода — невысокая чувствительность. Во втором методе трудности связаны гл. обр. с интерпретацией экспериментальных данных, поскольку пока не существует теории нормальных колебаний для сополимеров. Потенциальные возможности этих методов еще далеко не исчерпаны. Для сополимеров необходима И. как по принадлежности к одному из типов (статистический, блок- или привитой сополимер), так и по степени блочности, длине и частоте боковых цепей (привитые сополимеры). Если же внутри молекул сополимера возможна изомерия мономерных звеньев, то необходима И. и по этому признаку.

Способы И. сополимера по принадлежности к одному из типов сильно зависят от свойств конкретной системы, однако можно указать несколько общих методов. Так, зависимость т. пл. от состава сополимера различна для статистических сополимеров и блоксополимеров. Блок- и привитые сополимеры по очень многим показателям (растворимость, молекулярные спектры) м. б. сопоставлены с соответствующими гомополимерами, в то время как статистич. сополимеры сильно отличаются от гомополимеров. Для экспериментального определения распределения блоков в молекуле необходимо установить «чистоту» любого структурного признака сополимера. Большинство химич. исследований позволяет определить число (в %) химич. связей А—А, В—В и А—В (А и В — сомономеры), а физич. методы — число звеньев А и В, имеющих различное окружение.

Наиболее распространенными химич. методами И. степени блочности сополимера являются: селективное окисление нек-рых связей сополимера (озоном, к-тами) и последующее изучение продуктов окисления; ферментативное расщепление; селективный гидролиз и термич. расщепление (см. *Аналитическая химия*). Главные трудности на этом пути — выбор таких условий процесса, при к-рых побочные реакции сводятся к минимуму, а также И. продуктов реакций. Большие успехи достигнуты здесь при использовании метода пиролитич. газовой хроматографии.

Иногда для исследований сополимеров используют *внутримолекулярные превращения*, напр. циклизацию. В зависимости от выбранных реагентов возможна реакция циклизации между одинаковыми звеньями в блоке или между звеньями различных блоков. Способность к циклизации сильно зависит от распределения звеньев в молекуле.

Широкое применение для определения блочности сополимеров нашли физич. методы, большинство из к-рых используют для изучения микротактичности стереорегулярных полимеров. Значение какой-либо физич. характеристики (коэфф. поглощения, молекулярная поляризация, уд. объем и др.), к-рое м. б. обусловлено наличием звеньев А в сополимере, зависит от типа звеньев, расположенных рядом с А. Измерение этого свойства может дать сведения о порядке распределения сомономеров в макромолекуле. Если на звенья А влияют только ближайшие соседи, то среднее значение изучаемого свойства сополимера P_A выражается соотношением

$$P_A = f_{AAA}P_{AAA} + f_{BAA}P_{BAA} + f_{BAB}P_{BAB}$$

где f_{AAA}, f_{BAA} и f_{BAB} — доли звеньев А в середине соответствующих триад, а соответствующие P — значения свойства P_A звеньев А в каждой из этих триад. Значение P_{AAA} можно получить, исследуя свойства гомополимера. Для определения P_{BAB} использовались методы ИК- и УФ-спектроскопии, ЯМР, а также данные по молярной поляризации, степени кристалличности, темп-рам плавления и стеклования. Значения P_{BAA} определяют, исследуя модельные системы.

И. привитых сополимеров трудно осуществима. Разделение привитых сополимеров, блоксополимеров и гомополимеров с помощью метода осаждения только в редких случаях является исчерпывающим. Характеристика привитого сополимера после выделения также затруднительна, хотя в какой-то степени этому помогают методы ИК-спектроскопии, турбидиметрии и химич. анализа. Для определения мол. массы привитого сополимера требуется, чтобы он был разрушен по месту прививки, что является трудной задачей. Характеристика и выделение привитого сополимера возможны при центрифугировании. См. также *Блоксополимеры*, *Привитые сополимеры*.

Лит. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клайна, т. 1—3, М., 1963—66, Polymer handbook, ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, N. Y.— L.— Sydney, 1966, Коршак В. В., Химия высокомолекулярных соединений, М.— Л., 1950, Губен-Вейль, Методы органической химии, [пер с нем.], М., 1963, Методы исследования полимеров, пер с англ., М., 1961, Збиндер Р., Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, М., 1966, Грасси Н., Химия процессов деструкции полимеров, М., 1959, Бубен Н. Я. [и др.], ДАН СССР, **162**, 370 (1965); Heinze D., Macrom. Chem., **101**, 166 (1967).

Э. Ф. Олейник.

ИЗВИТЫЕ ВОЛОКНА — см. *Высокообъемные нити*.

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ полимерных материалов — см. *Истирание*.

ИЗОБУТИЛЕНА ПОЛИМЕРЫ (polyisobutylene, Polyisobutylen, polyisobutylène).

Изобутилен $(CH_3)_2C{=}CH_2$ — бесцветный газ. Ниже приведены нек-рые физико-химич. константы и технич. характеристики И.:

Темп-ра, °С	
плавления	—140,35
кипения	—6,90
воспламенения	465
Плотность, *г/см³*	0,5942
Показатель преломления n_D^{-25}	1,3814
Критическое давление, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	3,992±0,005 (40,79±0,05)
Критич темп-ра, °С	144,73±0,05
Давление пара, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
при 0 °С	0,1318 (1,344)
при 30 °С	0,3490 (3,558)
при 125 °С	2,879 (29,35)
Молярная теплоемкость при постоянном давлении, *дж/(моль К)* [*кал/(моль °С)*]	89,2 [21,3]
Уд. теплоемкость при 25 °С, *кдж/(кг К)* [*ккал/(кг °С)*]	1,487 [0,3552]
Теплота (25 °С), *кдж/моль* (*ккал/моль*)	
образования	—18,4 (—4,04)
сгорания	2702,3 (645,43)
полимеризации	42—84 (10—20)
Пределы взрывоопасных объемных концентраций в смеси с воздухом, %	1,7—9,0

И. нерастворим в воде, растворим в этиловом спирте и эфире; не корродирует металлы и не разрушает неметаллич. материалы. При вдыхании И. оказывает наркотич. действие, но не вызывает физиологич. отравления.

И. вступает во все реакции, характерные для олефинов; легко полимеризуется по ионному механизму в присутствии серной и фосфорной к-т, а также катализаторов Фриделя — Крафтса. К-ты, $ZnCl_2$, природные глины, силикаты при темп-рах от 0 до 200 °С способствуют образованию ди-, три- или тетрамеров И. В присутствии BF_3, $AlCl_3$, $TiCl_4$ (при темп-рах от 0 до —164 °С) образуются высокомолекулярные полимеры. Чем ниже темп-ра, тем выше мол. масса получаемого полимера. И. сополимеризуется с изопреном (см. *Бутилкаучук*), а также с виниловыми соединениями.

И. получают: 1) пиролизом изобутана (500—600 °С) на окисных катализаторах (напр., Cr_2O_3 на Al_2O_3); 2) дегидратацией изобутилового спирта над γ-окисью алюминия или природными глинами с высоким содержанием γ-окиси алюминия (саратовскими глинами). И. отделяют от побочных продуктов фракционированием или ректификацией под давлением. Чистоту его определяют с помощью H_2SO_4 или HCl, а также методами ИК- и УФ-спектроскопии или газовой хроматографии.

И. хранят при обычной темп-ре в стальных резервуарах и емкостях; перевозят его в специальных вагонах-цистернах под давлением и в стальных баллонах.

Полиизобутилен (П.) — полимер общей ф-лы

$$[-C(CH_3)_2-CH_2-]_n.$$

Свойства. Низкомолекулярные полимеры (мол. масса 10 000—50 000) — вязкие жидкости; высокомолекулярные (мол. масса 70 000—225 000) — каучукоподобные аморфные продукты, обладающие хладотекучестью. Зависимость между характеристич. вязкостью [η] в *дл/г* и мол. массой П. выражается ур-нием: $[\eta]=KM^{\alpha}$, где $K=0{,}026$; $\alpha=0{,}70$ (циклогексан, 30 °С); $K=0{,}026$, $\alpha=0{,}66$ (бензол, 60 °С); $K=0{,}083$, $\alpha=0{,}50$ (бензол, 24 °С). Ниже приведены нек-рые свойства П.:

Плотность, *г/см³*	0,91—0,93 (0,83—0,91)*
Показатель преломления n_D^{25}	1,5089 (1,506)*
Темп-ра, °С	
размягчения (мол. масса 70 000—225 000)	100
стеклования	—65 (от —68 до —88)*
Коэфф. теплопроводности, *вт/(м К)* [*ккал/(м·ч °С)*]	0,12—0,14 [0,10—0,12]
Уд. теплоемкость (при 26—27 °С), *кдж/(кг·К)* [*кал/(г °С)*]	1,94 [0,464]
Темп-рный коэфф. объемного расширения при 25 °С, °С⁻¹	$6{,}2\cdot10^{-6}$
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	1,5—6 (15—60)
Относительное удлинение при разрыве, %	500—1000
Твердость по Шору	25—35
Эластичность по отскоку, %	10—12
Диэлектрич. проницаемость при 1 *кгц*	2,4—2,9
Уд. объемное электрич. сопротивление *Том·м* (*ом см*)	10—1000 (10^{15}—10^{17})
Тангенс угла диэлектрич. потерь	
при 50 *гц*	$2\ 10^{-4}$
при 1 *кгц*	$5\cdot10^{-4}$

* Значения для низкомолекулярного П.

Свойства промышленных марок П., выпускаемых в СССР, приведены в таблице.

Свойства полиизобутилена, выпускаемого в СССР

Марки	Молекулярная масса	Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)
П-20	15000—25000	—
П-85	70000—99000	1,5—2 (15—20)
П-118	100000—134000	1,5—2 (15—20)
П-155	135000—174000	2—5 (20—50)
П-200	175000—225000	2—6 (20—60)

П. растворяется в углеводородах, хлорированных углеводородах, эфире, *н*-бутилацетате, частично — в *н*-бутиловом спирте; нерастворим в этиловом и изопропиловом спиртах, ацетоне, метилэтилкетоне и ледяной уксусной к-те. П. устойчив в воде (до 100 °С); отличается низкой газопроницаемостью. Проницаемость для газов при 25 °С в *м²/(сек·н/м²)* [*см²/(сек·кгс/см²)*]:

водяные пары	$2{,}0\ 10^{-18}$ [$2{,}0\ 10^{-9}$]
азот	$2{,}2\ 10^{-18}$ [$2{,}2\ 10^{-9}$]
водород	$49\ 10^{-18}$ [$49\ 10^{-9}$]
кислород	$9\cdot10^{-18}$ [$9{,}0\ 10^{-9}$]

П. устойчив к действию кислорода и озона при нормальных темп-рах, однако на солнечном свету или при облучении УФ-лучами разрушается. Сохраняет эластичность при темп-рах до —50 °С; при более низкой темп-ре постепенно затвердевает и становится хрупким; стоек к старению. Введение в П. активных наполнителей (сажи, графита) повышает его прочностные свойства и химич. стойкость.

П.— насыщенный полимер; он стоек к разбавленной и концентрированной H_2SO_4 и HCl, уксусной и муравьиной к-там, разб. и конц. аммиаку, щелочам, р-рам солей, перекиси водорода. При нагревании H_2SO_4 обугливает его, а конц. HNO_3 разрушает. П. не стоек к жидким и газообразным Cl_2 и Br_2, а также к их водным р-рам.

В качестве стабилизаторов П. применяют фенил-β-нафтиламин или альдоль-α-нафтиламин (альнафт), а также производные фенола: *трет*-амилфенолдисульфид, *трет*-амилфенолсульфид или *трет*-бутилкрезол (0,1—5% в расчете на полимер).

П. окрашивается любыми красителями, применяемыми в резиновой пром-сти.

Получение. В пром-сти П. высокой мол. массы (150 000—225 000) получают полимеризацией изобутилена при темп-рах от —80 до —100 °С в присутствии BF_3 как катализатора и этилена как хладоагента и растворителя мономера, гл. обр. по непрерывной схеме (см. рис.). Полимеризация происходит на бесконечной движущейся ленте шириной 35 *см* и длиной 16—18 *м*. Процесс длится несколько *сек*. Из готового продукта этилен и BF_3 удаляют в двухчервячном смесителе, обогреваемом паром.

Переработка. П. перерабатывают на вальцах (160—200 °С), экструдерах (150—200 °С), прессах (150—190 °С). Пленки из П. получают методом полива из р-ра в бензине или CCl_4.

Пластификаторы для П.— фактис, стеарат аммония, стеариновая к-та, минеральные масла, триэтиленгликоль, трикрезилфосфат и др. Наполнители — мел, силикат кальция, диатомит, каолин, тальк, сланцевая мука, графит, сажи, цинковые белила, титановые белила, кремнеземы.

П. смешивается в любых соотношениях с натуральным и синтетич. каучуками, поливинилхлоридом, полиэтиленом и феноло-формальдегидными смолами.

Применение. П. применяют для электроизоляции, антикоррозионных покрытий химич. аппаратуры и трубопроводов, в качестве уплотнительного материала, для приготовления клеев, в производстве водостойких тканей (для дождевиков и тентов), *герметизирующих составов*. Ди-, три- и тетрамеры И., т. наз. полимербензин, используют в качестве высокооктанового компонента моторного топлива, а П. с мол. массой 10 000—20 000 — в качестве присадок к смазочным маслам, загустителей в произ-ве консистентных смазок и т. п.

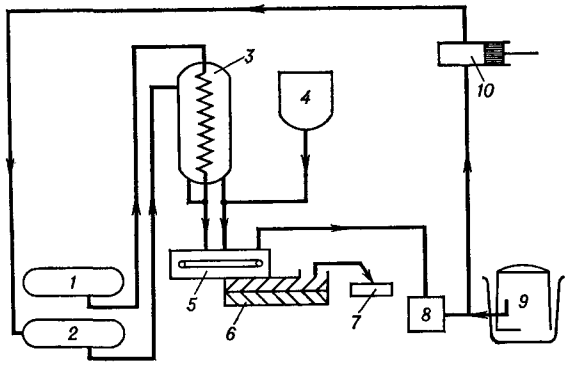


Схема производства высокомолекулярного полиизобутилена (оппанола В) *1* — емкость жидкого изобутилена; *2* — емкость жидкого этилена, *3* — холодильник глубокого охлаждения, *4* — мерник для р-ра трехфтористого бора (0,03%) в этилене, *5* — стальная лента, *6* — двухчервячный смеситель; *7* — приемник готового брикетированного П; *8* — колонна для очистки возвратного этилена от фтористого бора; *9* — газгольдер, *10* — компрессор.

За рубежом П. выпускают под след. фирменными названиями: оппанол, динаген (ФРГ), вистанекс (США) и др.

Впервые П. синтезирован в 1873 Бутлеровым и Горяиновым.

Лит.: Гютербок Г., Полиизобутилен и сополимеры изобутилена, пер. с нем., Л., 1962, Решетов А. Н., Макаров Е. И., Полиизобутилены и применение их в технике, Л.— М., 1952; Спитник Ф., Изобутилен, в сб.: Мономеры, пер. с англ., М., 1951, 90—106, Синтетический каучук, пер. с англ., под ред. Г. С. Уитби, Л., 1957, Справочник резинщика, М., 1971, с. 184.

И. Г. Гринцевич.

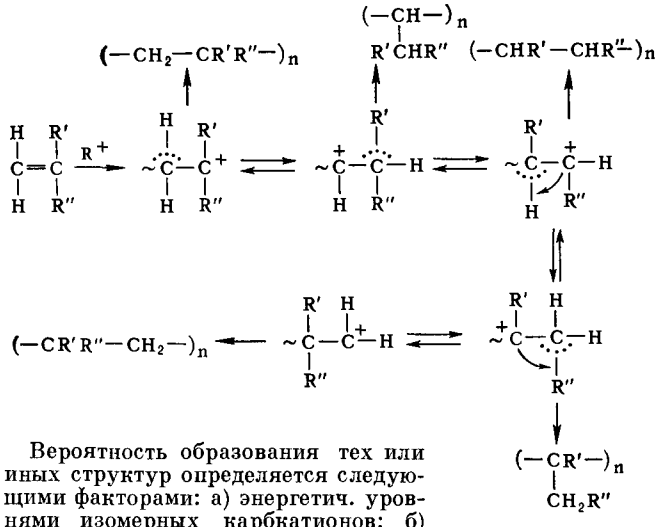
ИЗОМЕРИЗАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (isomerization polymerization, Isomerisationspolymerisation, polymérisation par isomérisation) — полимеризация, при к-рой реакционный центр, возникший в результате присоединения инициатора или растущего конца цепи к мономеру, изомеризуется с образованием реакционного центра иной структуры. Следующее присоединение молекулы мономера регенерирует первоначальную (неизомеризованную) структуру реакционного центра.

Условие протекания И. п.— преобладание скорости мономолекулярной реакции изомеризации над скоростью роста на реакционном центре первичной структуры. В том случае, когда константа скорости изомеризации $k_{из}$ превышает константу скорости роста цепи $k_р$ на 2—3 порядка, образующаяся полимерная цепь не содержит звеньев, отвечающих структуре исходного мономера. При меньших различиях в значениях констант должен образовываться статистич. «сополимер».

Выявление факта протекания И. п. часто представляет большие трудности. Напр., в случае α-олефинов изомерные структуры м. б. идентифицированы методами спектроскопии или протонного магнитного резонанса высокого разрешения, причем не всегда однозначно.

Чрезвычайно перспективен метод пиролиза полимеров с последующим газохроматографич. анализом продуктов деструкции. Для полного успеха необходимо параллельное исследование модельных соединений и сопоставление балансов низкомолекулярных продуктов пиролиза.

Катионная изомеризационная полимеризация. Изомеризационная полимеризация в наибольшей мере свойственна процессам с участием карбкатионов, к-рые благодаря наличию электронного секстета способны внутримолекулярно атаковать электронную пару σ-связи соседнего углеродного атома с атомом водорода, алкильной или арильной группой, вследствие чего последние претерпевают 1,2-сдвиг. Характерная особенность этого процесса — синхронность электрофильной атаки связи катионом и катионоидного отрыва мигрирующей группы, вследствие чего последняя в ходе процесса не отделяется от молекулы. Ниже представлена общая схема секстетной перегруппировки на примере α-олефинов в условиях, когда обратимо изомеризующиеся карбкатионы способны необратимо реагировать (полимеризоваться) далее:



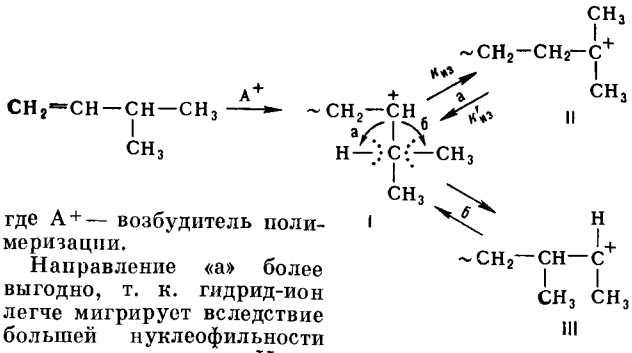
Вероятность образования тех или иных структур определяется следующими факторами: а) энергетич. уровнями изомерных карбкатионов; б) значениями нуклеофильности мигрирующих остатков; в) кинетич. параметрами реакций роста на изомерных карбкатионах; г) пространственными влияниями; д) способностью растворителя сольватировать карбкатионы.

Очень редко все или большинство перечисленных факторов действуют в одном направлении; при этом можно однозначно трактовать экспериментальные результаты и даже предсказывать их. В большинстве же случаев такие прогнозы сделать трудно прежде всего из-за отсутствия количественных данных о зависимости констант элементарных реакций (изомеризации и роста) от структуры рассматриваемых карбкатионов. Такие данные м. б. получены только в модельных реакциях, позволяющих раздельно исследовать элементарные стадии.

Ниже на нек-рых примерах будет предпринята попытка учета суммарного эффекта перечисленных выше факторов.

Весьма простой случай И. п.— полимеризация 3-метилбутена-1. Вторичный карбкатион, образующийся при раскрытии двойной связи мономера, имеет в качестве альтернативы реакции роста два возможных направ-

ления 1,2-сдвига — гидридный (а) и метильной группы (б):

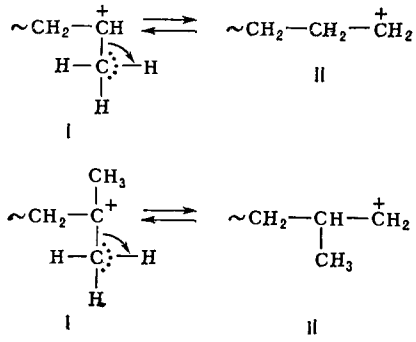


где A^+ — возбудитель полимеризации.

Направление «а» более выгодно, т. к. гидрид-ион легче мигрирует вследствие большей нуклеофильности и, кроме того, катион II энергетически обеднен по сравнению с катионами III и I. Последнее обстоятельство обусловливает сдвиг вправо равновесия I⇄II. Рост на катионе I стерически более затруднен, чем на катионе II, что компенсирует бóльшую активность *втор*-карбкатиона в присоединении по двойной связи. Темп-ра может повлиять только на константу равновесия $k_р = k_{из}/k'_{из}$, поскольку энергии активации реакций роста на катионах I и II едва ли существенно различаются. При понижении темп-ры $k_{из}$ должна возрастать, поскольку образованию промежуточных соединений с меньшей внутренней энергией благоприятствует понижение темп-ры.

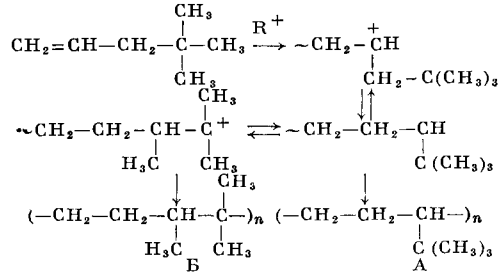
Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, деструкции, а также синтезом модельных соединений было показано, что полимеризация 3-метилбутена-1, инициированная $AlCl_3$ в среде алкилгалогенидов при темп-рах от —78 до —130°С, приводит к образованию полимеров, содержащих звенья $—CH_2—CH_2—C(CH_3)_2—$; доля этих звеньев при темп-рах от —78 до —90°С составляет ~70%, а при —130°С — ок. 100%.

И. п. пропилена и изобутилена требует элиминирования гидрид-иона от метильной группы:



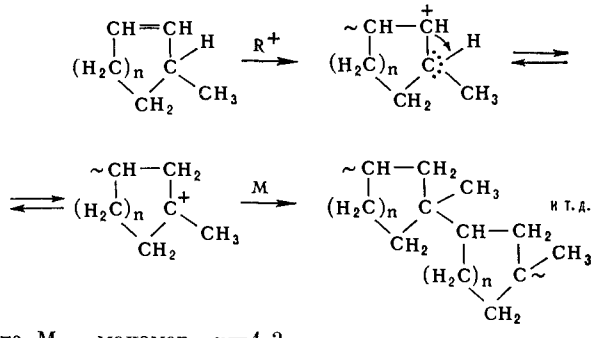
Энергетически такие перегруппировки крайне невыгодны, но можно предположить, что при сравнительно высоких темп-рах константа равновесия $k_р$ может несколько увеличиваться. Кроме того, следует учитывать, что константа скорости роста цепи на карбкатионах типа II должна быть значительно выше, поскольку при присоединении мономера регенерируется катион I с соответственным выигрышем в энергии всей системы; в случае же роста на катионе I высвобождается только энергия двойной связи. Стерич. факторы также благоприятствуют росту на катионах типа II. Все это позволяет предположить, что И. п. пропилена и изобутилена возможна в особых условиях — при повышенной темп-ре и малой скорости роста цепи. Эксперименты свидетельствуют о перспективности поиска каталитич. систем, с к-рыми возможна реализация приведенных выше условий. Так, каталитич. система VCl_4 — *трис*-ацетилацетонат железа — $Al(C_2H_5)_3$ в р-ре дихлорэтана при 50° С превращает пропилен в полимер, идентичный с полиэтиленом по ИК-спектру и рентгенограмме. В то же время в среде ароматич. углеводородов образуется «сополимер» этилена с пропиленом, а в *н*-гептане — обычный полипропилен с 1,2-структурой. Очевидно, что в данной системе возникают активные центры различной природы, в том числе катионного типа. Последние в среде полярного растворителя играют преобладающую роль, а комплексообразование создает условия, благоприятствующие перегруппировке в термодинамически менее выгодный первичный карбкатион.

Возможен и такой вариант И. п., когда последовательно протекают 1,2-гидридный сдвиг и 1,2-сдвиг метильной группы, как, напр., при полимеризации 4,4-диметилпентена-1:



Полимер, образующийся в присутствии $AlCl_3$ при —130 °С, состоит в основном из звеньев типа Б и формально представляет собой чередующийся сополимер этилена и 2-метилбутена-2. При 0 °С образуется полимер, содержащий значительную долю звеньев типа А.

И. п. с 1,2-гидридным сдвигом известна и для циклоолефинов, причем в этом случае энергетич. факторы преобладают над стерическими. Так, в присутствии $AlCl_3$ 3-метилциклопентен и 3-метилциклогексен [последний также в присутствии $Al(CH_3)_2Cl$ — VCl_4] образуют некристаллизующиеся полимеры, структура к-рых отвечает росту на более стабилизированных *трет*-карбкатионах:

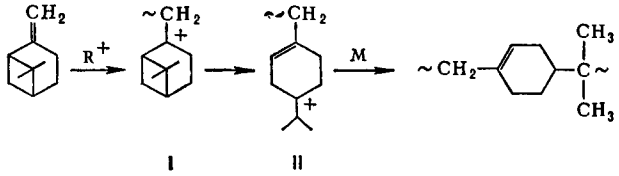


где М — мономер, $n=1,2$.

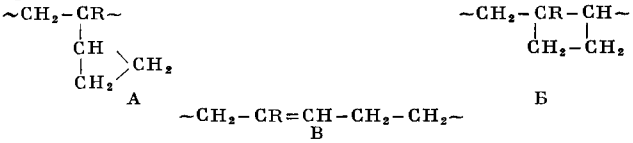
И. п. не происходит в тех случаях, когда первоначально образующийся карбкатион стабилизирован сопряжением с π-электронной системой смежного заместителя, напр. фенильной группы в случае полимеризации винилароматич. соединений.

Во всех рассмотренных выше случаях И. п. движущей силой секстетных перегруппировок являлся энергетич. выигрыш при переходе к более стабилизированным карбкатионам, образующимся при гидридных или алкильных сдвигах. Имеется, однако, и другая возможность И. п. углеводородов в катионных процессах, обусловленная энергетич. выигрышем за счет перестройки углеродного скелета в напряженных циклич. системах. Так, β-пинен в присутствии $AlCl_3$ образует полимер с циклогексено-

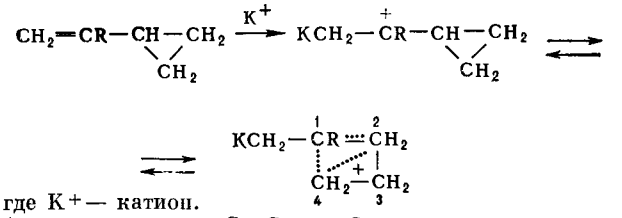
выми кольцами в цепи, что является следствием изомеризации *трет*-карбкатиона I в *трет*-карбкатион II в результате раскрытия напряженного четырехчленного цикла



Полимеризация алкенилциклопропанов с $AlBr_3$ в среде C_2H_5Cl при —78° С приводит к продуктам, содержащим три типа структурных элементов:



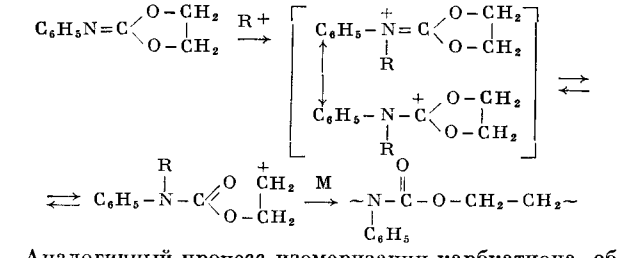
Это обусловлено способностью циклопропилкарбинильного катиона существовать также в форме неклассич. бициклобутониевого иона:



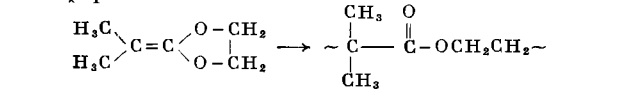
где K^+ — катион.

Атака мономера на C_1, C_2 или C_4 приведет к появлению в цепи звеньев соответственно А, Б и В.

К интересным результатам приводит И. п. гетероциклич. соединений. Так, циклич. иминокарбонаты в присутствии BF_3, $TiCl_4$ образуют полиуретаны в результате изомеризации карбкатиона, являющегося мезомерной формой первоначально образующегося нитроний-иона:

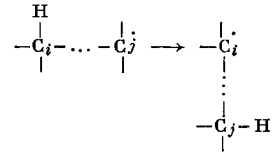


Аналогичный процесс изомеризации карбкатиона, образующегося при раскрытии двойной связи в ацетале диметилкетена, приводит к полимеру со структурой цепи полиэфира:



В том случае, когда один атом кислорода в циклич. иминокарбонате заменяется на иминогруппу (напр., в 2-фенилиминооксазолидине), возникает возможность изомеризации в двух направлениях, и образующийся полимер может содержать звенья двух типов:

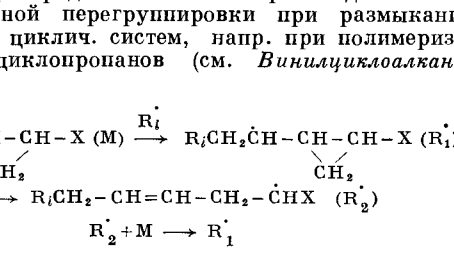
Свободнорадикальная изомеризационная полимеризация. Растущий конец цепи может атаковать σ-связь (с атомом водорода или галогена) соседнего по цепи или более удаленного углеродного атома. В результате гомолитич. разрыва атакуемой связи происходит отрыв водорода или галогена, т. е. внутримолекулярная передача цепи:



Полимеризация этилена под высоким давлением в присутствии кислорода или других радикальных инициаторов приводит к полимеру, содержащему разветвления большей или меньшей длины. Метильные боковые группы могут возникнуть в результате атаки растущего радикального конца цепи на соседний углеродный атом, т. е. в пределах концевого мономерного звена. Длинные боковые цепи — результат атаки на удаленный от конца цепи углеродный атом. Первое направление атаки маловероятно, т. к. требует образования переходного состояния, в к-ром непарный электрон и электронная пара смещающейся связи должны занимать делокализованные трехцентровые орбитали. В случае радикалов такие переходные состояния энергетически крайне невыгодны и образуются с трудом. Поэтому в полиэтилене высокого давления боковые метильные группы содержатся в малом количестве.

При полимеризации винильных соединений вероятность изомеризации внутри мономерного звена еще меньше, поскольку рост происходит почти исключительно по типу «голова к хвосту», т. е. с образованием наиболее стабилизированного радикала, что делает энергетически невыгодным не только переходное состояние, но и конечный изомеризованный радикал. Более вероятным процессом в этом случае является отрыв водорода от группы —CHX — в середине цепи, т. е. внутримолекулярная передача цепи, приводящая к разветвлениям.

Изомеризация радикалов может происходить также путем скелетной перегруппировки при размыкании напряженных циклич. систем, напр. при полимеризации алкенилциклопропанов (см. *Винилциклоалканов полимеры*):



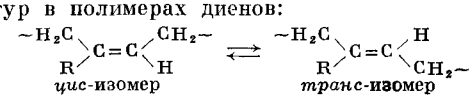
Рост цепи происходит в результате присоединения очередной молекулы мономера к аллилкарбинильному радикалу ($R_2^{\cdot}$), что приводит к регенерации радикала циклопропилкарбинильного типа ($R_1^{\cdot}$). Процесс полимеризации состоит из чередования актов присоединения мономера и изомеризации концевого звена. Наличие в цикле заместителя X, способного стабилизировать радикал $R_2^{\cdot}$, приводит к образованию полимерной цепи, содержащей только линейные ненасыщенные звенья $[—CH=CH—CH_2—CHX—CH_2—]_n$, где X — сложноэфирная или амидная группа. Эти же заместители обусловливают повышенную реакционную способность двойной связи в алкенилциклопропанах, что объясняется существованием цепи сопряжения карбонильная группа — цикл — двойная связь.

Лит.: Kennedy J. R., Encyclopedia of polymer science and technology, v. 7, N. Y.–[a. o.], 1967, p. 754, Прищепа Н.Д. [и др.], Усп. хим., 35, в. 11, 1986 (1966). Лишанский И. С. [и др.], в сб.: Синтез, структура и свойства полимеров, под ред. М. М. Котона, Л., 1970, с. 35.

И. С. Лишанский.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КАУЧУКОВ (isomerization of rubbers, Kautschuk-Isomerisierung, isomérisation des caoutchoucs) — каталитич. реакции в цепях полимеров диенов (полиизопрена, полибутадиена и др.), приводящие к изменению их структуры без изменения состава. Известны три типа реакций И. к.: *цис-транс*-изомеризация, миграция двойных связей, внутримолекулярная циклизация (подробно о последнем типе И. к. см. *Циклизация каучуков*). Предпочтительное протекание каждой реакции определяется как строением полимерной цепи, так и природой действующего реагента.

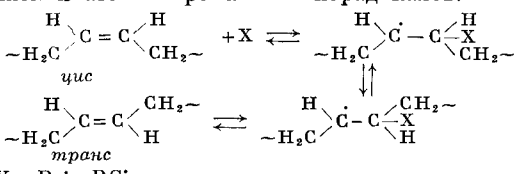
цис-транс-Изомеризация — процесс, связанный с взаимным превращением *цис*- и *транс*-структур в полимерах диенов:



цис-изомер *транс*-изомер

Для количественной оценки этого явления обычно применяют метод ИК-спектроскопии.

При облучении р-ра *цис*- или *транс*-полибутадиена УФ-светом в присутствии сенсибилизаторов — органич. бромидов, сульфидов, дисульфидов, меркаптанов и элементарного иода — получены полимеры, содержащие 20% *цис*- и 80% *транс*-звеньев, что соответствует состоянию равновесия при данной темп-ре. Считают, что механизм этих процессов свободнорадикальный. И. к. протекает за счет последовательного присоединения и отщепления образующихся при фотолизе органич. соединений атомов брома или тиорадикалов:



где X=Br$^{\cdot}$, RS$^{\cdot}$

Двойные связи регенерируются преимущественно с образованием термодинамически более устойчивых *транс*-конфигураций.

Аналогичные процессы протекают при облучении полибутадиена в р-ре или в твердом состоянии γ-лучами в присутствии сенсибилизаторов и без них. Предполагается, что несенсибилизированная радиационная изомеризация в твердой фазе обусловлена возбуждением π-электронов двойных связей до более высокого энергетич. уровня, при к-ром π-электроны перестают участвовать в образовании связи, обусловливая этим возможность свободного вращения вокруг σ-связи. При возвращении молекулы в основное состояние регенерируется двойная связь, гл. обр. в *транс*-конфигурации, хотя количественно в меньшей степени (содержание *цис*- и *транс*-звеньев соответственно 33 и 67%), чем при сенсибилизированной И. к. При несенсибилизированной И. к., по-видимому, равновесное соотношение *цис*- и *транс*-звеньев определяется относит. их количеством в возбужденной макромолекуле и может соответствовать большему числу менее устойчивых *цис*-форм.

Изучена *цис-транс*-изомеризация полибутадиена под влиянием свободных радикалов с реакционным центром на атоме серы в широком интервале темп-р (60—170° С). В качестве источников RS$^{\cdot}$ при 60° С использованы системы, состоящие из меркаптанов и динитрила азоизомасляной кислоты, а при 130—170° С — дисульфиды RS—SR, распадающиеся по связи S—S. В этих условиях соотношение *цис*- и *транс*-звеньев близко к термодинамически равновесному, установленному при данной темп-ре для бутенов (34% *цис* и 66% *транс*). Изомеризация осложняется присоединением RS$^{\cdot}$ к молекуле каучука и образованием меркаптанов. Наиболее вероятно протекание процесса *цис-транс*-изомеризации под влиянием RS через стадию π-комплекса, в к-ром двойные связи могут переходить в термодинамически более выгодную *транс*-форму.

При наличии в цепи 20% *транс*-звеньев наблюдается значительное повышение морозостойкости полибутадиена. Полная аморфизация говорит о статистич. распределении *транс*-звеньев по цепи в процессе И. к.

Проводились работы по изомеризации натурального каучука и гуттаперчи под влиянием тиокислот, сернистого ангидрида, бутадиенсульфона и др. с целью снижения скорости кристаллизации полимера за счет нарушения регулярности макромолекулы. При обработке указанных полимеров SO_2 образуются соединения, имеющие идентичные ИК-спектры. При 140° С изомеризация полиизопрена доходит до равновесного соотношения *цис*- и *транс*-звеньев (43% *цис* и 57% *транс*). Аналогичные процессы протекают в *цис*-полибутадиене и в 3-метилпентене-2, моделирующем звено натурального каучука.

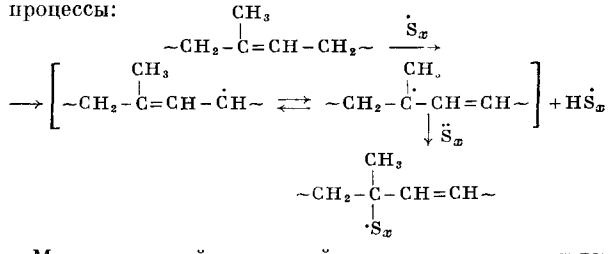
Механизм изомеризации под действием тиокислот аналогичен механизму И. к. под действием УФ-света в присутствии сенсибилизаторов. Реакция под влиянием SO_2 протекает, очевидно, путем последовательного присоединения SO_2 по двойным связям и его отщепления, однако без участия свободных радикалов, т. к. процесс не чувствителен к свободнорадикальным ингибиторам.

Как и полибутадиен, *цис*- и *транс*-полиизопрены изомеризуются под действием γ-излучения и УФ-света в присутствии сенсибилизаторов — дибензоилсульфида и тиобензойной к-ты. Однако при этом изомеризация сопровождается сшиванием. Установлено также, что *цис-транс*-изомеризация может протекать под действием перекисей за счет последовательного присоединения и отщепления радикала RO$^{\cdot}$ по двойной связи, а также под действием окиси азота. *цис-транс*-Превращения в цепях полиизопрена и полибутадиена протекают также под действием селена при 180—220° С вплоть до состояния равновесия, к-рое при этих темп-рах для полиизопрена соответствует 50% *цис*- и 50% *транс*-звеньев, а для полибутадиена — 26% *цис*- и 74% *транс*-звеньев.

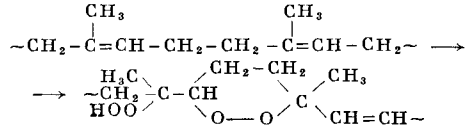
цис-транс-Изомеризация полибутадиена происходит также при серной *вулканизации* при 140—160° С. Натуральный каучук в этих условиях не изомеризуется. При действии как селена, так и серы процесс протекает, по-видимому, через образование π-комплекса (в виде циклов или полисульфида) между участками цепи с двойной связью и агентами изомеризации.

цис-транс-Изомеризация натурального каучука и соединений, моделирующих звено полиизопрена, осуществлена под действием катализаторов катионного типа ($TiCl_4$, AlR_2Cl, $AlRCl_2$ и др.).

Миграция двойных связей — процесс, приводящий к перемещению двойных связей вдоль полимерной цепи. Впервые реакции такого типа наблюдали при серной вулканизации как промежуточные процессы:



Миграцию двойных связей отмечали также при высокотемпературном окислении полимеров:



По мнению ряда авторов, миграция двойных связей протекает одновременно с *цис-транс*-изомеризацией при облучении γ-лучами синтетич. полиизопрена, а также при обработке натурального каучка и гуттаперчи $TiCl_4$.

Спектры ЯМР высокого разрешения для 1,4-полибутадиена, полученного под действием стереоспецифич. кобальтовых и никелевых катализаторов, кроме основных линий в области 4,5 и 7,8 τ (соответствующих протонам при углеродных атомах 2,3 и 1,4), имеют слабые линии в области 7,15—7,2 τ и 8,6—8,7 τ. Эти изменения связаны с образованием групп $=CH—CH_2—CH=$ и $—CH_2—CH_2—CH_2$ — при миграции двойных связей по схеме:

$$\sim CH_2CH{=}CHCH_2CH_2CH{=}CHCH_2CH_2CH{=}CHCH_2 \sim \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \sim CH_2CH{=}CHCH_2CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH_2 \sim \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \sim CH_2CH{=}CHCH_2CH_2CH_2CH{=}CHCH{=}CHCH_2CH_2 \sim$$

Аналогичные превращения наблюдали при взаимодействии полибутадиена с комплексными соединениями Co и Ni (солями Co и Ni в сочетании с алюминийорганич. соединениями или π-аллильными комплексами галогенидов никеля).

Наиболее полно изучены реакции *цис-транс*-изомеризации и миграции двойных связей под влиянием свободных радикалов. Однако в связи с широким развитием работ по синтезу стереорегулярных полимеров диенов под действием катализаторов координационно-ионного типа существенный интерес приобретают сопутствующие этим процессам вторичные реакции взаимодействия «готовых» полимерных цепей с катализаторами ионного типа, приводящие к изменению структуры и свойств полимеров.

Лит. Berger M., Buckley D. J., J. Polymer Sci., A1, 2945 (1963), Копьева И. А. [и др.], Высокомол. соед., Сер. А, 9, № 3, 645 (1967), Cunneen J. I., Rubb Chem. Technol., 33, № 2, 445 (1960), Ермакова И. И., Долгоплоск Б. А., Кропачева Е. Н., ДАН СССР, 141, № 6, 1363 (1961), Голуб А., Изомеризация, в кн. Химические реакции полимеров, пер. с англ., т. 1, М., 1967, Кропачева Е. Н. [и др.], ДАН СССР, 186, № 3, 637 (1967).

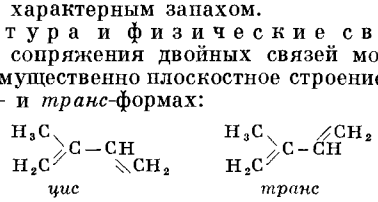
Е. Н. Кропачева.

ИЗОМЕРИЯ полимеров — см. *Макромолекула*, *Стереохимия*.

ИЗОПРЕНА ПОЛИМЕРЫ (polyisoprene, Polyisopren, polyisoprène).

Изопрен (2-метилбутадиен-1,3; β-метил-α,γ-бутадиен; β-метилдивинил; гемитерпен) $CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$ (И.) — бесцветная, подвижная, легколетучая и горючая жидкость с характерным запахом.

Структура и физические свойства. Вследствие сопряжения двойных связей молекулы И. имеют преимущественно плоскостное строение и существуют в *цис*- и *транс*-формах:



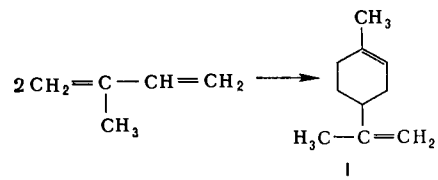
При темп-ре ок. 20° С преобладает, по-видимому, *транс*-форма.

Ниже приведены некоторые технические характеристики И.:

Темп-ра, °С	
плавления	−145,950
кипения	34,067
вспышки	−48
самовоспламенения	400
Плотность, *г/см³*	
20° С	0,68095
25° С	0,67587
Показатель преломления n_D^{20}	1,42194
Динамич. вязкость, *мн сек/м²*, или *спз*	
0° С	0,263
20° С	0,215
32° С	0,194
Поверхностное натяжение, *мн/м*, или *дин/см*	
0° С	20,5
20° С	18,3
30° С	17,2
Уд. теплоемкость при 25° С, *кдж/(кг К)* [*кал/(г °С)*]	2,25 [0,538]
Давление паров, *кн/м²* (*мм рт. ст.*)	
−50° С	1,50 (11,3)
0° С	26,3 (197)
20° С	60,5 (454)
34,067° С	101,3 (760)
100° С	600 (4500)
Теплота, *кдж/моль* (*ккал/моль*)	
образования [25° С; 1,03 *кгс/см²*, или 101,3 *кн/м²*]	−49,40 (−11,80)
плавления	+4,81 (+1,15)
испарения	
25° С	+26,3 (+6,27)
34,067° С	+28,1 (+6,70)
сгорания (25° С)	−3180 (−760)
полимеризации	−74,9 (−17,9)
Критич. давление, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	3,84 (39,2)
Критич. темп-ра, °С	211
Критич. плотность, *г/см³*	0,247
Пределы взрывоопасных объемных концентраций в смеси с воздухом, %	1,66—11,50

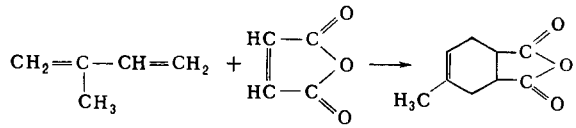
И. не растворяется в воде; хорошо растворим в большинстве углеводородных растворителей; образует азеотропные смеси с метанолом, этанолом, ацетоном, метилформиатом, диэтиловым эфиром, сероуглеродом, метиламином, окисью этилена, окисью пропилена, изопропилнитритом, *н*-пентаном и др. соединениями, а также тройные азеотропы с ацетоном и водой, метилформиатом и бромистым этилом.

Химические свойства. Подобно другим диенам, И. характеризуется высокой реакционной способностью. Он легко полимеризуется и сополимеризуется с бутадиеном, изобутиленом, стиролом, акрилонитрилом, пропиленом, винилпиридином и др. В присутствии воздуха образуются перекиси И., вызывающие его самопроизвольную полимеризацию с образованием продуктов сложного состава; одновременно происходит димеризация И. с образованием лимонена (1) и его аналогов:



При удалении кислорода и с повышением температуры процесс сдвигается в сторону образования димеров.

И. легко присоединяется в положении 1,4 к различным непредельным соединениям (диенофилам): к малеиновому ангидриду, акролеину, фурфуролу, хинонам и их производным, кумарину, акрилонитрилу и др. Процесс идет при нагревании в отсутствие катализатора, его скорость зависит от природы диенофила. Реакция с малеиновым ангидридом служит для идентификации и количественного определения И.:



И. легко присоединяет сернистый ангидрид с образованием циклич. сульфона, из к-рого он может быть регенерирован нагреванием выше 120° С. Эту реакцию используют для выделения И. из смесей с близкокипящими моноолефинами и парафинами.

По двойным связям И. присоединяются водород, галогены, галогеноводороды и др. В зависимости от усло-

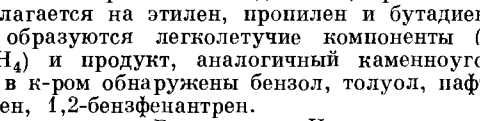
вий реакции и соотношения реагентов присоединение возможно в положении 1,4; 1,2 или 3,4; при этом могут быть затронуты одна или две двойные связи И. Реакции с HCl, HBr, ICl, H_2 служат для количественного определения И. К И. присоединяется родан (в момент образования последнего) только в положении 1,4 с образованием кристаллич. дироданида (т. пл. 76—77°C); эта реакция служит для идентификации И. Преимущественно в положении 1,4 к И. присоединяются также первичные и вторичные амины, алифатич. и ароматич. тиолы, цианистый водород.

И. алкилирует ароматич. углеводороды, фуран, тиофен. В присутствии кислых катализаторов (H_3PO_4 и др.) алкилируется ароматич. ядро; в присутствии Na или K толуол, этилбензол, изопропилбензол алкилируются по метильным группам с образованием преимущественно 1-фенил-3-метилпентена-3, 1-фенил-1,3-диметилпентена-3, 1-фенил-1,1,3-триметилпентена-3 соответственно.

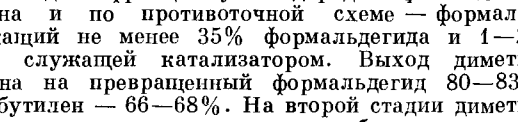
При низких темп-рах (ок. 0°C) И. образует с солями одновалентной меди (напр., CuCl) комплексные соединения, разлагающиеся при повышенных темп-рах. При 400—500°C И. частично полимеризуется с образованием смеси терпеновых соединений, при 600—700°C он разлагается на этилен, пропилен и бутадиен, при 750°C образуются легколетучие компоненты (напр., H_2, CH_4) и продукт, аналогичный каменноугольной смоле, в к-ром обнаружены бензол, толуол, нафталин, антрацен, 1,2-бензфенантрен.

Получение. В пром-сти И. получают: 1) из изобутилена и формальдегида; 2) из изопентана или изоамиленов; 3) из пропилена; 4) из газов пиролиза нефтепродуктов.

1. В способе получения И. из изобутилена и формальдегида, реализованном в СССР, вначале получают 4,4-диметилдиоксан-1,3:



Реакцию проводят при 60—100°C и давлении 1,6—2,0 *Мн/м²* (16—20 *кгс/см²*) в трубчатых аппаратах. В последние подают фракцию углеводородов C_4 с 20% изобутилена и по противоточной схеме — формалин, содержащий не менее 35% формальдегида и 1—2% H_2SO_4, служащей катализатором. Выход диметилдиоксана на превращенный формальдегид 80—83%, на изобутилен — 66—68%. На второй стадии диметилдиоксан каталитически разлагают с образованием изопрена:



Катализаторами служат кислые фосфаты кальция; реакцию осуществляют в адиабатич. аппаратах секционного типа при 360—380°C. Для подвода тепла в зону реакции диметилдиоксан смешивают с перегретым до 700°C водяным паром в соотношении 1 : (2,0—2,5). В качестве побочных продуктов на второй стадии процесса образуются метилгидропиран, гексадиен, пиперилен и др. После конденсации контактного газа И. выделяют ректификацией. Выход И. по массе составляет 43—46% на пропущенный и 47—50% на разложенный диметилдиоксан.

2. Получение И. из изопентана или изоамиленов состоит в их каталитическом дегидрировании в одну или в две (при использовании изопентана) стадии. В СССР осуществлен двухстадийный процесс дегидрирования изопентана, получаемого из газов нефтепереработки и попутных газов. На первой стадии изопентан дегидрируют в изоамилены в кипящем слое алюмохромового катализатора при 560°C. Суммарный выход И. и изоамиленов по массе составляет 28—32% на пропущенный и 66—71% на разложенный изопентан. На второй стадии изоамилены, разбавленные перегретым водяным паром, дегидрируют в И. в стационарном слое кальций — никель — фосфатного катализатора при 580°C. Выход И. по массе на пропущенные изоамилены и изопрен составляет 32% при селективности 76%. И. (так же, как и изоамилены после первой стадии процесса) выделяют из изопрен (изопентан) — изоамиленовой фракции контактного газа экстрактивной дистилляцией с диметилформамидом или ацетонитрилом; концентрация И. 99,5—99,8%. Побочные продукты производства — пиперилен, циклопентадиен и др. Дегидрирование изоамиленов в изопрен, реализованное в США и Нидерландах (способ фирмы «Шелл»), осуществляется в основном аналогично второй стадии дегидрирования изопентана. Возможно также одностадийное дегидрирование изопентана под вакуумом. Наибольший интерес представляет окислительное дегидрирование изопентана и изоамиленов в присутствии иода и др. агентов, позволяющих существенно повысить эффективность процесса и выход И.

3. Способ получения И. из пропилена, осуществленный фирмой «Гудьир» в США, состоит из трех стадий. На первой стадии пропилен димеризуют при 150—250° C и давлении ~21 *Мн/м²* (~210 *кгс/см²*) с образованием 2-метилпентена-1 $CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_2CH_3$. В качестве катализатора применяют трипропилалюминий; выход 2-метилпентена-1 до 45% по массе.

На второй стадии выделенный испарением и ректификацией 2-метилпентен-1 изомеризуют с помощью катализаторов кислотного типа в стационарном слое при 150—300° C в 2-метилпентен-2 $CH_3C(CH_3){=}CHCH_2CH_3$ с выходом 99%. На третьей стадии осуществляют пиролиз 2-метилпентена-2, разбавленного водяным паром, в присутствии HBr при 650—800 °C и продолжительности контакта 0,05—0,3 *сек* (выход 45—47%). Образовавшийся И. выделяют из продуктов пиролиза ректификацией; общий выход 40—45% по массе. Вследствие благоприятной промышленной конъюнктуры в США, дешевизны сырья, простоты технологии, низких капиталовложений и производственных затрат стоимость И., получаемого по этому способу, не превышает стоимости бутадиена.

4. Способ получения И. из газов пиролиза нефтепродуктов состоит в его выделении из фракции углеводородов C_5— побочных продуктов производства этилена.

Нашел применение также способ получения И. из ацетилена и ацетона. Последние взаимодействуют друг с другом, образуя диметилацетиленилкарбинол, к-рый гидрируют и затем дегидратируют. Разрабатываются способы получения изопрена из этилена и пропилена, этилена и бутиленов и др.

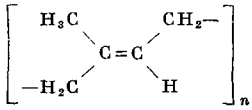
В лаборатории чистый И. получают разложением β-метилпирролидина, к-рый сначала переводят в четвертичный иодид реакцией с CH_3I. Перегонкой иодида над едким кали получают 2-метил-4-диметиламинобутен-1, к-рый также реакцией с CH_3I переводят в четвертичную соль аммония. Последнюю разлагают перегонкой над едким кали на изопрен и триметиламин. Дистиллат нейтрализуют разбавленной к-той. И. сушат над $CaCl_2$ и перегоняют. В лаборатории И. может быть также получен высокотемпературным разложением терпенов (дипентен, терпентиновое масло) над раскаленной платиновой или нихромовой спиралью. И. очищают перегонкой; выход 60% от теоретического.

Хранение. При хранении И. легко окисляется, образуя взрывоопасные перекиси, и полимеризуется. Поэтому его хранят в присутствии ингибиторов: *n-трет*-бутилпирокатехина, гидрохинона, древесносмольного антиокислителя и др. Цистерны и баллоны перед заполнением И. обычно продувают инертным газом. И. освобождают от ингибитора ректификацией.

Для стереоспецифич. полимеризации применяют И. не менее чем 99,0—99,5%-ной чистоты.

Физиологическое действие. В высоких концентрациях И. действует как наркотик, угнетает кроветворение. В малых концентрациях И. раздражает слизистые оболочки. Предельно допустимая концентрация И. в воздухе рабочих помещений 40 *мг/м*³ (0,04 *мг/л*).

Полиизопрен (П.). И. может полимеризоваться в положении 1,4; 1,2 и 3,4. В зависимости от порядка сочетания и конфигурации мономерных звеньев в макромолекулах (*цис*, *транс*, изо- и синдиотактич.) возможны по крайней мере 6 стереоизомеров П. Эластомерами являются 1,4-*цис*-П. (см. *Изопреновые каучуки*), а также атактич. П. Ниже рассмотрены свойства только синтетич. 1,4-*транс*-П.



Структура и физические свойства. Синтетич. 1,4-*транс*-П.— кристаллич. пластик белого цвета. Отличается от 1,4-*транс*-П., полученного из природных продуктов (см. *Балата*, *Гуттаперча*), высокой чистотой, менее регулярной структурой (содержание *транс*-звеньев 93—99 и 98—100% соответственно), более высокой мол. массой (характеристич. вязкость [η] в толуоле 1,6—3 и 1,5—1,9 *дл/г* соответственно) и несколько большей разветвленностью.

Кристаллич. структура синтетич. 1,4-*транс*-П. подобна структуре гуттаперчи и балаты. Он существует в трех полиморфных кристаллич. модификациях: α, β и γ (α-форма возникает только в напряженном полимере; буквой α в большинстве ранних работ обозначают также высокоплавкую модификацию натуральной гуттаперчи и балаты). Однако, вследствие пониженной регулярности синтетич. 1,4-*транс*-П., темп-ры плавления его кристаллич. образований, скорость их роста и степень кристалличности несколько ниже, чем у гуттаперчи и балаты.

Ниже приведены нек-рые физич. свойства синтетич. 1,4-*транс*-П. (в скобках указаны соответствующие значения для натуральной гуттаперчи):

Плотность, *г/см*³	0,950
Темп-ра размягчения, °С	40—60
Темп-ра плавления, °С	
β-форма	53—60 (55—64)
γ-форма	64—69 (64—74)
Полупериод кристаллизации при 45 °С, *мин*	130 (96)
Степень кристалличности, %	29 (36)

По теплофизич. и диэлектрич. свойствам синтетич. 1,4-*транс*-П. близок к природному. Он характеризуется высокой водостойкостью; растворяется в большинстве ароматич. и в хлорированных углеводородах, диэтиловом эфире, сероуглероде; не растворим в парафиновых углеводородах, сложных эфирах, ацетоне. Синтетич. 1,4-*транс*-П. и его вулканизаты характеризуются несколько более низкими прочностью при растяжении, сопротивлением раздиру, модулем упругости и твердостью, более высокими относительными удлинением и эластичностью, чем гуттаперча и ее вулканизаты. По износостойкости вулканизаты синтетич. 1,4-*транс*-П. превосходят вулканизаты гуттаперчи и натурального каучука.

Вулканизация вызывает аморфизацию 1,4-*транс*-П., что проявляется в уменьшении прочности при растяжении, сопротивления раздиру, твердости и повышении относительного удлинения по сравнению со значениями этих показателей для невулканизованного полимера (табл. 1). Как и в случае натурального каучука, введение активного наполнителя мало отражается на прочности при растяжении, уменьшает эластичность и повышает сопротивление раздиру, износостойкость, твердость и модули вулканизатов 1,4-*транс*-П. (см. табл. 1).

Таблица 1. Свойства синтетического 1,4-*транс*-полиизопрена, полученного на окиснохромовом катализаторе, и его вулканизатов

Показатели	Невулканизованный полимер	Ненаполненный вулканизат *	Наполненный вулканизат **
Прочность при растяжении, *Мн/м*² (*кгс/см*²)	20,0 (204)	15,3 (156)	16,4 (167)
Модуль при растяжении, *Мн/м*² (*кгс/см*²)			
100%	2,6 (27)	2,3 (23)	2,7 (28)
300%	5,3 (54)	4,6 (47)	9,5 (97)
Удлинение, %			
относительное	644	720	570
остаточное	100	12	16
Сопротивление раздиру, *кн/м*, или *кгс/см*	25,6	9,5	22,1
Твердость по ТМ-2	84	53	88
Эластичность по отскоку, %			
при 20 °С	54	63	34
при 70 °С	60	70	43
при 100 °С	38	—	—
Интенсивность истирания ***			
I 10^{12}, *м*³/*сек* (I·10^3, *см*³/*мин*)	—	78 (4,7)	28,3 (1,25)

* Состав смеси (мас. ч.) полимер — 100,0, сера — 2,0, сантокюр — 0,7, стеариновая к-та — 2,0; ZnO — 5,0; рубракс — 5,0. ** Смесь содержит дополнительно 50 мас. ч. сажи типа HAF. *** Условия испытаний (ГОСТ 12251—66): нормальная нагрузка 30 *н* (3 *кгс*), сила торможения 15 *н* (1,5 *кгс*) Для ненаполненных и наполненных вулканизатов натурального каучука значения I 10^3 составляют 14,10 и 3,26 *см*³/*мин* соответственно; для ненаполненных и наполненных вулканизатов гуттаперчи — 5,70 и 4,82 *см*³/*мин*.

Вулканизация при темп-рах ниже темп-ры плавления кристаллич. образований 1,4-*транс*-П. приводит к образованию вулканизатов со свойствами, характерными для кристаллич. полимера (высокие модули, твердость, пониженное относительное удлинение).

Вулканизация при темп-рах выше темп-ры плавления кристаллов приводит к получению мягких резин (табл. 2).

Таблица 2. Влияние условий вулканизации на свойства вулканизатов синтетического 1,4-*транс*-полиизопрена

Показатели *	Условия вулканизации	
	8 *сут* при 43 °С	8 *мин* при 143 °С
Прочность при растяжении, *Мн/м*² (*кгс/см*²)	19,4 (198)	17,6 (179)
Модуль при растяжении 100%, *Мн/м*² (*кгс/см*²)	6,2 (63)	1,7 (17)
Относительное удлинение, %	400	620
Твердость по Шору	63	35

* Состав смеси (мас. ч.): 1,4-*транс*-П. — 80; натуральный каучук (светлый креп) — 20; ZnO — 5; пиперидиннентаметилендитиокарбамат — 1; сера — 1 (смесь, вулканизованная при 43 °С, не содержала серы)

1,4-*транс*-П. совмещается с изопреновыми, бутадиеновыми, бутадиен-стирольными и бутадиен-нитрильными каучуками, бутилкаучуком, полиэтиленом, поливинилхлоридом, полиамидами и др. полимерами.

Химические свойства. По своему химич. поведению синтетич. 1,4-*транс*-П. подобен природному. По стойкости к окислению он близок к балате, характеризуется высокой озоностойкостью, устойчивостью к действию HF и HCl, щелочей, жиров и масел, но разрушается конц. H_2SO_4 и HNO_3. 1,4-*транс*-П. может быть стабилизирован неозоном Д и др. антиоксидантами.

Получение. 1,4-*транс*-П. получают полимеризацией И. в углеводородных растворителях в присутствии комплексных катализаторов: VCl_3—$Al(C_2H_5)_3$, $TiCl_3(\alpha)$—$Al(C_2H_5)_3$, CrO_3 на силикагеле и др.

Применение и переработка. Синтетич. 1,4-*транс*-П. представляет интерес для применения

вместо гуттаперчи и балаты в качестве изолирующего материала в электро- и радиопромышленности, для изоляции подводных кабелей, обкладки цистерн и химич. аппаратуры, для изготовления адгезивов, формовочных составов и т. п. В США и Канаде с его применением изготовляют наружный слой мячей для игры в гольф. Перерабатывают этот синтетич. полимер подобно его природным аналогам на обычном оборудовании резинового производства. В промышленном масштабе в Канаде производят 1,4-*транс*-П. марки «транс-ПИП» (93—94% звеньев 1,4-*транс*, вязкость по Муни 30 при 100 °С), стабилизированный неокрашивающим антиоксидантом.

Синтетич. 1,4-*транс*-П. впервые получен в 1956 Натта.

Лит.: Cooper W., Vaughan G., Polymer, 4, № 3, 329 (1963), Kent E. G., Swinney F. B., Ind. Eng. Chem., 5, № 2, 134 (1966). J. IRI, 1, № 5, 259 (1967). Шмонина В. Л. [и др.], Высокомол. соед., 9А, № 7, 1602 (1967), Владимиров А. М., Гаврилова Л. А., Кроль В. А., Науч. и рез., № 7, № 6 (1959), Тинякова Е. И. [и др.], ДАН СССР, 124, 3, 595 (1959), Encyclopedia of polymer science and technology, v. 7, N. Y — [a. o.], 1967, p. 782, Natta G., Corradini P., Angew. Chem., 68, № 19, 615 (1956). *Ф. Е. Куперман.*

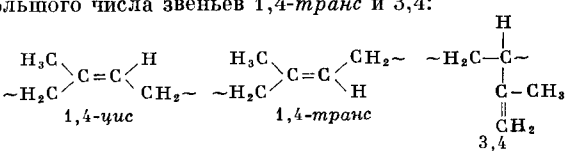
ИЗОПРЕНОВЫЕ КАУЧУКИ синтетические (isoprene rubbers, Isoprenkautschuke, caoutchoucs isoprèniques).

Содержание:

Структура и физические свойства каучуков . . . 821
Химические свойства каучуков 822
Получение каучуков 823
Типы и марки каучуков 823
Резиновые смеси . . . 823
Свойства вулканизатов . 826
Применение каучуков 826

Изопреновые каучуки — продукты стереоспецифической полимеризации изопрена в растворах. И. к. получают в присутствии комплексных (координационно-ионных) *Циглера — Натта катализаторов* [напр., $Al(C_2H_5)_3+TiCl_4$] или литиевых катализаторов — литийорганич. соединений (напр., литийалкилов) или металлич. лития.

Структура и физические свойства каучуков. Стереорегулярные И. к. аналогичны по микроструктуре натуральному каучуку. Их макромолекулы состоят гл. обр. из звеньев структуры 1,4-*цис*; возможно также наличие небольшого числа звеньев 1,4-*транс* и 3,4:



И. к. с наибольшим количеством звеньев 1,4-*цис* получают при полимеризации изопрена на комплексных катализаторах (табл. 1). Плотность И. к. 0,91—0,92 *г/см*³; темп-ра стеклования ок. —70 °С; ненасыщенность составляет 95—98%.

Таблица 1. Микроструктура изопреновых каучуков, получаемых на различных катализаторах

Содержание звеньев, %	Комплексный катализатор	Литиевый катализатор
1,4-*цис*	94—97	91—92
1,4-*транс*	2—4	1—2
3,4	1—2	6—7

И. к. аморфны при комнатной темп-ре. Подобно натуральному каучуку, они кристаллизуются при растяжении (выше 0 °С) или при темп-рах ниже 0 °С. Скорость кристаллизации убывает в след. ряду: натуральный каучук > И. к., получаемые на комплексных катализаторах > И. к., получаемые на литиевых катализаторах. Полупериод кристаллизации (при —25 °С) И. к., получаемых на комплексных и литиевых катализаторах, составляет соответственно 25 и > 300 *ч*.

Мол. масса И. к., синтезируемых на литиевых катализаторах: средневязкостная — 2 500 000; среднемассовая — 2 750 000; среднечисловая, определенная методом осмометрии, — 669 000.

Средневязкостная мол. масса отечественного каучука СКИ-3, получаемого на комплексном катализаторе, составляет $(0{,}55—1)\cdot10^6$; показатель полидисперсности $\overline{M}_w/\overline{M}_n \cong 1{,}2$. Значения констант K и α в ур-нии Марка—Хувинка для И. к. приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения констант K и α для синтетических изопреновых каучуков в ур-нии Марка — Хувинка $[\eta]=KM^\alpha$

Катализатор полимеризации	Растворитель	$K\cdot10^4$, *дл/г*	α
Литиевый	Бензол	1,33	0,78
Литиевый . .	Толуол	2,00	0,728
Комплексный . . .	Бензол	1,12	0,78

И. к., особенно получаемые на литиевых катализаторах, характеризуются более узким молекулярно-массовым распределением, чем натуральный каучук.

И. к. растворимы в CCl_4, $CHCl_3$, циклогексане, CS_2, бензоле, монохлорбензоле и толуоле; не растворимы в спиртах, кетонах. Набухание И. к. в ароматич. маслах достигает 500%. И. к. не стойки к действию конц. щелочей и к-т, стойки к действию воды. Газопроницаемость И. к. приведена в табл. 3.

Таблица 3. Газопроницаемость синтетических изопреновых каучуков

Давление, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	Темп-ра, °С	Коэфф газопроницаемости, *м²/(сек н/м²)* [*см²/(сек кгс/см²)*]
	Кислород	
0,3 (3)	30	$54\ 10^{-18}$ [$54\ 10^{-9}$]
0,3 (3)	60	$199\ 10^{-18}$ [$199\ 10^{-9}$]
0,6 (6)	30	$45\ 10^{-18}$ [$45\ 10^{-9}$]
0,6 (6)	60	$206\ 10^{-18}$ [$206\ 10^{-9}$]
	Азот	
0,3 (3)	30	$88\cdot10^{-18}$ [$88\ 10^{-9}$]
0,3 (3)	60	$79\ 10^{-18}$ [$79\ 10^{-9}$]
0,6 (6)	30	$304\ 10^{-18}$ [$304\ 10^{-9}$]
0,6 (6)	60	$235\ 10^{-18}$ [$235\ 10^{-9}$]

Химические свойства каучуков. Химич. превращения И. к. аналогичны превращениям натурального каучука. Под влиянием компонентов комплексного катализатора полимеризации изопрена или облучения они претерпевают *цис-транс*-изомеризацию (см. *Изомеризация каучуков*). В нек-рых случаях изомеризация сопровождается реакциями сшивания и циклизации, что приводит к уменьшению непредельности каучука.

И. к. способны к циклизации при нагревании в присутствии P_2O_5 или $SnCl_4$ (см. *Циклизация каучуков*). Непредельность циклизованного И. к. несколько меньше, чем циклизованного натурального каучука.

При хлорировании И. к. с помощью CCl_4 в присутствии катализаторов получают продукт, содержащий 65% хлора, растворимый в бензоле, толуоле, ксилоле, $CHCl_3$, CCl_4, метилэтилкетоне и не растворимый в бензине, керосине, уксусной к-те (см. *Хлорирование каучуков*). Этот продукт может быть использован для тех же целей, что и хлорированный натуральный каучук, напр. для изготовления защитных покрытий, красок, а также клеев для крепления резины к металлу.

Гидрирование И. к. сопровождается повышением степени его кристалличности (см. *Гидрирование каучуков*). Ненасыщенность гидрированных И. к. меньше, чем гидрированного натурального каучука. С уменьшением степени ненасыщенности И. к. повышается темп-ра их стеклования.

И. к. реагируют с малеиновым ангидридом. На основе И. к. получают продукты, содержащие концевые гидроксильные, карбоксильные и др. реакционноспособные группы.

И. к. склонны к окислительной деструкции, к-рая ускоряется под действием металлов переменной валентности (Cu, Fe и др.). В процессе получения И. к. стабилизируют окрашивающими (напр., 1,4-дифенил-*п*-фенилендиамин или его смесь с N-фенил-β-нафтиламином) или неокрашивающими (напр., 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол) *антиоксидантами*.

Получение каучуков. Изопрен полимеризуют в р-рах — в пентане, гептане, гексане и в др. неполярных предельных углеводородах. Мономер и растворитель не должны содержать примесей полярных соединений, способных реагировать с катализатором. Наиболее сильный каталитич. яд — циклопентадиен, присутствие к-рого в количестве $14 \cdot 10^{-6}$ *кмоль/м*^{3} (*моль/л*) увеличивает продолжительность процесса примерно в 14 раз. Предельно допустимая концентрация циклопентадиена $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ *кмоль/м*^{3} (*моль/л*). К числу сильных каталитич. ядов, существенно снижающих скорость полимеризации, относятся также диметилформамид, бутилмеркаптан, ацетиленовые и алленовые углеводороды. В присутствии нек-рых из этих веществ (напр., диметилформамида) снижается содержание в И. к. звеньев 1,4-*цис*; присутствие метилэтилацетилена и ацетилена приводит к снижению мол. массы каучука. На кинетику полимеризации влияют также примеси воды, сернистых соединений, формальдегида, спиртов, аммиака, нек-рых олефинов и диеновых углеводородов.

Процесс получения И. к. состоит из след. основных стадий: 1) очистка и сушка растворителя; 2) приготовление катализатора; 3) полимеризация изопрена в р-ре; 4) разрушение (дезактивация) катализатора, отмывка и стабилизация реакционной массы (полимеризата); 5) выделение и сушка каучука. Полимеризацию изопрена обычно проводят в реакторах со скребковыми мешалками, препятствующими отложению полимера на стенках аппарата. Условия полимеризации (при получении отечественного каучука СКИ-3): концентрация изопрена в р-ре 15% (по массе), концентрация катализатора в расчете на мономер 1,5% (по массе), темп-ра 20—40 °С, продолжительность 2—6 *ч*. Для дезактивации катализатора применяют спирт, к-ты или др. органич. или неорганич. вещества. Наиболее распространенный способ выделения каучука из р-ра — «водная дегазация» с помощью пара; в нек-рых случаях используют также «безводное выделение» с применением осадителя. И. к. сушат в ленточных сушилках или шнековых аппаратах.

Типы и марки каучуков. В СССР на комплексном катализаторе производят каучук СКИ-3, стабилизированный смесью N-фенил-β-нафтиламина и 1,4-дифенил-*п*-фенилендиамина (по 0,5 мас. ч. каждого; здесь и далее количество ингредиентов указано в расчете на 100 мас. ч. каучука). СКИ-3 выпускают в виде брикетов. Основные примеси в каучуке (%): зола — 0,2—0,6 (Cu — 0,0001—0,0003; Fe — 0,002—0,005); влага — 0,2—0,5. Растворимость СКИ-3 в бензоле составляет 92—99%, ацетоновый экстракт 2,5—3,5%. Каучук подразделяют на две группы по пластичности, определяемой по ГОСТ 415—53: I — 0,30—0,40, II — 0,41—0,50.

В США, Англии, Франции, Голландии выпускают И. к. на комплексных и литиевых катализаторах. Все каучуки содержат неокрашивающий стабилизатор. Некоторые И. к., напр. IR-307 и IR-310, предназначены для изготовления пищевых резин. Наряду с ненаполненными И. к. выпускают маслонаполненные каучуки (IR-500, IR-501, натсин 450), содержащие 25 мас. ч. нафтенового масла.

Резиновые смеси. И. к. легко смешиваются с различными каучуками, наполнителями и др. ингредиентами. Смеси на их основе хорошо каландруются, шприцуются и формуются. Клейкость смесей из И. к., получаемых на комплексных катализаторах, приближается к клейкости смесей из натурального каучука; клейкость смесей из литиевых И. к. значительно меньше.

Основной недостаток резиновых смесей из И. к., вызывающий затруднения при сборке изделий,— низкая прочность при растяжении: 0,2—0,4 *Мн/м*^{2} (2—4 *кгс/см*^{2}) против 1,5—2,0 *Мн/м*^{2} (15—20 *кгс/см*^{2}) для смесей из натурального каучука. Этот показатель повышают, добавляя в смеси структурирующие агенты, напр. N,4-динитрозо-N-метиланилин (эластопар), в количестве 0,5—0,7 мас. ч. Эти добавки особенно эффективны в смесях, наполненных активными сажами. Они повышают прочность смесей примерно в 5 раз и способствуют также повышению модуля, эластичности и динамич. свойств вулканизатов.

И. к. и смеси на их основе перерабатывают на обычном оборудовании резиновых заводов. В отличие от натурального каучука, И. к., получаемые на комплексных катализаторах, не подвергают пластикации. Продолжительность пластикации каучуков, получаемых на литиевых катализаторах, меньше, чем для натурального каучука.

Смеси из И. к. изготовляют как на вальцах, так и в резиносмесителях. Склонность этих каучуков к деструкции обусловливает необходимость строгого соблюдения темп-рных режимов смешения: на вальцах 70—80 °С, в резиносмесителе 95—115 °С (при введении структурирующих агентов 120—130 °С). Изготовление смесей в резиносмесителях обычно производят в одну стадию; иногда, для особенно жестких смесей, целесообразно двухстадийное смешение.

Смеси из И. к. вулканизуют при темп-рах не выше 150 °С. Благодаря способности легко растекаться в форме они особенно пригодны для изготовления изделий методом литья под давлением.

Композиции изопреновых каучуков с другими каучуками. И. к. применяют не только самостоятельно, но и в композициях с др. каучуками — гл. обр. с натуральным, бутадиен-стирольным и стереорегулярным бутадиеновым. Резины на основе композиций И. к. с др. каучуками по нек-рым свойствам превосходят резины на основе каждого из этих каучуков. Так, резины на основе композиций СКИ-3 и бутадиенового каучука СКД отличаются повышенным сопротивлением многократным деформациям изгиба (см. *Бутадиеновые каучуки*). Применение СКИ-3 в композиции с бутадиен-стирольным каучуком СКМС-30 АРКМ-27 позволяет получать резины для шинного каркаса, обладающие оптимальным комплексом технологич. и эксплуатационных свойств. При использовании СКИ-3 в композиции с хлоропреновым каучуком значительно повышается сопротивление разрастанию порезов, озоно- и теплостойкость резин. Введение в резиновые смеси до 30% этилен-пропиленового каучука приводит к резкому повышению озоностойкости вулканизатов. Резины на основе композиций хлорбутилкаучука и И. к. хорошо обрабатываются и отличаются высокой прочностью при растяжении.

Наполнители. В смеси на основе И. к. вводят те же наполнители (обычно 25—50 мас. ч.), что и в смеси из натурального каучука. Смеси с высокой жесткостью получают при использовании гл. обр. активных печных саж типа ISAF, HAF, газовой канальной (ДГ-100). Смеси с сажей типа FEF имеют наименьшую усадку. Вулканизаты, обладающие наиболее высокими прочностью при растяжении и сопротивлением раздиру, получают при использовании сажи ДГ-100 (30 мас. ч.). В присутствии полуактивных саж (напр., типа GPF, ПМ-30, ПМ-15) прочность вулканизатов при растяжении монотонно уменьшается с увеличением количества сажи. Сажи типа ISAF, HAF дают вулканизаты, характеризующиеся наибольшим модулем и наилучшей износо-

стойкостью. Эластичность резин из И. к., содержащих различные сажи, убывает в след. ряду: FEF > HAF > ISAF > ДГ-100.

Резины, наполненные тонкодисперсной SiO_2 (напр., аэросилом), имеют высокую прочность при растяжении и пониженную эластичность. Смеси, содержащие большие количества SiO_2, характеризуются пониженной скоростью вулканизации; для сокращения продолжительности вулканизации вводят добавки триэтаноламина (0,5—1,0 мас. ч.) или диэтиленгликоля (1—2 мас. ч.). Кроме SiO_2, используют также неактивные светлые наполнители — мел, каолин, литопон.

Пластификаторы. В смеси на основе И. к., особенно получаемых на комплексных катализаторах, вводят меньшие количества пластификаторов (~5— 15 мас. ч.), чем в смеси из натурального каучука. Наиболее эффективные пластификаторы — высокоароматич. масла, канифоль, кумароно-инденовые смолы и др. При использовании ароматич. масел получают резины с наилучшим сочетанием прочности при растяжении и эластичности. Кумароно-инденовые смолы придают смесям из И. к. высокую клейкость. Резины с кумароно-инденовыми смолами имеют высокую прочность при растяжении, но пониженные эластичность и морозостойкость. Применение канифоли улучшает диспергирование наполнителей и способствует повышению клейкости смесей.

Антиоксиданты и антиозонанты. Широко распространенный антиоксидант N-фенил-β-нафтиламин (неозон Д) в смесях с И. к. недостаточно эффективен. Для повышения сопротивления сажевых резин тепловому старению используют след. вещества (1—2 мас. ч.): N-фенил-N′-изопропил-*п*-фенилендиамин (продукт 4010 NA), ацетонанил, *п*-оксинеозон. В светлые резиновые смеси из И. к. вводят 1,0—1,5 мас. ч. антиоксидантов фенольного типа, напр. 2,2-метилен-*бис*-4-метил-6-*трет*-бутилфенол (продукт 2246), 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол). Повышения атмосферостойкости резин достигают, применяя указанные вещества вместе с защитными восками, напр. сплавом АФ-1 или озокеритом 60.

Вулканизующие системы. Основной вулканизующий агент для И. к.— сера (1—3 мас. ч.). Ускорителями вулканизации служат соединения класса тиазолов, сульфенамидов, тиурамсульфидов, гуанидинов, а также продукты конденсации альдегидов с аминами. Количество ускорителей в смесях из И. к. примерно на 10% больше, чем в смесях из натурального каучука. При использовании сульфенамидов получают смеси из И. к., стойкие к *подвулканизации*. Резины из таких смесей характеризуются высокими прочностью при растяжении, эластичностью и динамич. свойствами. При введении в смеси из И. к. нек-рых легкоплавких соединений с амидогруппами (напр., ε-капролактама), заменяющих содержащиеся в натуральном каучуке белковые вещества, достигается повышение температуростойкости резин из И. к. При использовании в качестве вулканизующего агента тиурама (3 мас. ч.) или 2,0—2,5 мас. ч. тиурама и небольших количеств серы (0,3—0,5 мас. ч.) получают вулканизаты, обладающие более высокой, чем серные, теплостойкостью и малой остаточной деформацией.

Таблица 4. Физико-механические свойства вулканизатов синтетического изопренового каучука, получаемого на комплексном катализаторе

Показатели	Ненаполненный вулканизат *	Наполненный вулканизат **
Модуль при растяжении 300%, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	1,0—1,6 (10—16)	3,2—4,0 (32—40)
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)		
при 20 °С	28—32 (280—320)	32—36 (320—360)
при 100 °С	18—22 (180—220)	22—24 (220—240)
после теплового старения 2 *сут* при 100 °С	—	23—28 (230—280)
Относительное удлинение, %		
при 20 °С	750—850	720—800
при 100 °С	850—1000	850—920
после теплового старения 2 *сут* при 100 °С	—	650—750
Остаточное удлинение, %	8—12	26—32
Сопротивление раздиру, *кн/м*, или *кгс/см*		
при 20 °С	38—45	100—115
при 100 °С	16—20	30—37
Эластичность по отскоку, %		
при 20 °С	67—70	48—53
при 100 °С	75—81	56—60
Твердость по ТМ-2	—	56—60
Темп-ра хрупкости, °С	—	от —59 до —61
Коэфф. морозостойкости при —45 °С	0,75—0,85	0,45—0,55
Теплообразование при многократном сжатии, °С	—	75—85

* Состав смеси (мас ч.) каучук — 100,0, стеариновая к-та — 1,0; альтакс — 0,6, дифенилгуанидин — 3,0; ZnO — 5,0; сера — 1,0. Вулканизация 10—40 *мин* при 134 °С.
** Состав смеси (мас. ч.): каучук — 100,0; стеариновая к-та — 2,0, альтакс — 0,6, дифенилгуанидин — 3,0, ZnO — 5,0, сажа ДГ-100 — 30,0, сера — 1,0 Вулканизация 30—60 *мин* при 134 °С.

Вулканизующими агентами для И. к. могут служить органич. перекиси, к-рые используют редко (напр., для получения прозрачных резин). Перекисные вулканизаты уступают серным по механич. свойствам. Вулканизаты И. к., полученные с применением алкилфенолоформальдегидных смол, также имеют более низкие, чем серные, прочность при растяжении и эластичность и отличаются от последних повышенным теплообразованием при многократных деформациях сжатия.

Активаторы вулканизации смесей из И. к.— ZnO (3—5 мас. ч.) и стеариновая к-та (1—3 мас. ч.). Замедлители подвулканизации — фталевый ангидрид (0,3—0,5 мас. ч.) или N-нитрозодифениламин (0,5 мас. ч.).

Свойства вулканизатов. Способность И. к. к кристаллизации обусловливает высокую прочность при растяжении ненаполненных вулканизатов на их основе. С увеличением содержания в И. к. звеньев 1,4-*транс* и 3,4 ухудшаются прочность при растяжении, эластичность, тепло-, температуро- и морозостойкость их вулканизатов. Ненаполненные и наполненные вулканизаты смесей из И. к. (табл. 4) равноценны вулканизатам аналогичных смесей из натурального каучука по большинству механич. свойств. Для наполненных резин из И. к. характерны более низкие модули при растяжении и эластичность по отскоку и большее теплообразование при многократном сжатии, чем для наполненных резин на основе натурального каучука.

Резины из И. к., не содержащие примесей водорастворимых соединений, равноценны по диэлектрич. свойствам резинам из натурального каучука. Их уд. объемное сопротивление составляет 3,4 *Том·м* ($3{,}4\cdot10^{14}$ *ом·см*), диэлектрич. проницаемость — 3,8, тангенс угла диэлектрич. потерь — 0,011, электрич. прочность — 36 *Мв/м* (*кв/мм*).

Вулканизаты смесей из И. к. стойки к действию ацетона, воды, этилового спирта и не стойки к действию нек-рых к-т (азотной, соляной, муравьиной, олеиновой и др.), щелочей, минеральных масел, ароматич. углеводородов (табл. 5).

Применение каучуков. И. к., особенно получаемые на комплексных катализаторах, применяют вместо натурального каучука при изготовлении практически всех резиновых изделий. Эти каучуки используют как самостоятельно, так и в сочетании со стереорегулярными бутадиеновыми или бутадиен-стирольными каучуками в произ-ве шин, разнообразных резино-технич. изделий

Таблица 5. Набухание вулканизатов синтетического изопренового каучука, получаемого на комплексном катализаторе, в нек-рых средах (%)

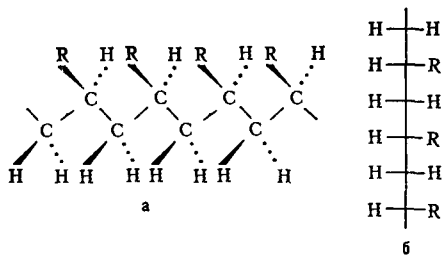
Среда	Ненаполненный вулканизат	Саженаполненный вулканизат
Бензол	380	200
Толуол	400	205
Бензин	255	125
Ацетон	12	7
Этиловый эфир	180	104
Хлороформ	880	450
Вазелиновое масло	100	53
Соляровое масло	245	122
Веретенное масло	170	87
Вода	—	—
при 20 °С	0	1
при 100 °С	2	3

(транспортерные ленты, рукава, формовые и неформовые детали), резиновой обуви. И. к., содержащие неокрашивающие и нетоксичные антиоксиданты, применяют для изготовления медицинских изделий, резин, соприкасающихся с пищевыми продуктами, а также некоторых изделий народного потребления (мячи, игрушки и др.). На основе И. к. изготовляют эбониты. Специальные сорта И. к. используют в кабельной промышленности для изготовления электроизоляционных резин.

Производство И. к. впервые организовано в США в 1958 (в 1969 потребление составило 59 тыс. *т*), в СССР — в 1964. СССР занимает одно из ведущих мест в производстве И. к. Объемы производства этого каучука во всех странах расширяются.

Лит.: Коротков А. А., Пиотровский К. Б., Феринтер Д. П., ДАН СССР, **110**, № 1, 89 (1956), Рейх В. Н. [и др.], Каучук и резина, № 3, 1 (1960), Скотт [и др.], Химия и технология полимеров, № 1, 130 (1962), Бородина И. В., Журн. ВХО, **13**, № 1, 19 (1968), Яшунская Ф. И., Евстратов В. Ф., там же, с. 2, Encyclopedia of polymer science and technology, v 7, N. Y — [a o.], 1967, p. 783; Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О., Химия и технология синтетического каучука, Л., 1970, с. 296, Справочник резинщика, М., 1971, с. 33. *В. Н. Рейх, Л. С. Иванова*

ИЗОТАКТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ (isotactic polymers, isotaktische Polymere, polymères isotactiques) — полимеры, характеризующиеся наличием в каждом элементарном звене макромолекулы по крайней мере одного асимметрич. атома, входящего в основную цепь, причем повторяющиеся однотипные асимметрич. атомы



Изотактический винильный полимер. а) конформация плоского зигзага, б) фишеровская проекция.

на достаточно длинных участках молекулярных цепей должны иметь одинаковые пространственные конфигурации (все *d* или все *l*). В конформации плоского зигзага у И. п. все заместители одного типа (R) оказываются по одну сторону плоскости, проходящей через главную цепь, в заместители другого типа (напр., H) — по другую сторону (рис.). В фишеровской проекции И. п. все заместители одного типа находятся по одну сторону линии, символизирующей основную цепь, а заместители второго типа — по другую. Пример И. п., содержащего один атом в элементарном звене (в основной цепи), — изотактич. полиэтилиден $[-CH(CH_3)-]_n$, два — любой винильный полимер $[-CH_2CHR-]$, три — полимер окиси пропилена $[-CH_2-CHR-O-]_n$. Во всех этих случаях в звене имеется один центр стереоизомерии.

Для обозначения И. п. предложена приставка «*it*», напр. *it*-$[-CH_2CH(CH_3)-]_n$ — изотактич. полипропилен.

Лит.: Бирштейн Т. М., Птицын О. Б., Конформации макромолекул, М., 1964, с. 72; Huggins M. L. [u. a.], Makrom. Chem., **82**, 1 (1965), Pure Appl. Chem., **12**, № 1—4, 645 (1966). *С. С. Скороходов.*

ИЗОЦИАНАТОВ ПОЛИМЕРЫ (polyisocyanates, Polyisozyanate, polyisocyanates).

О мономерах см. *Изоцианаты.*

Полиизоцианаты (П.) — полимеры общей ф-лы

$$[-\underset{\underset{R}{|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-]_n$$

где R — алкил, арил, алкиларил или гетероциклич. радикал. П. — твердые вещества белого цвета; мол. масса может достигать ~1 000 000. Нек-рые свойства П. приведены в таблице.

П. устойчивы к действию органич. растворителей; в р-рах сильных к-т (H_2SO_4, CF_3COOH) постепенно деструктируются. Разложение происходит также при темп-рах, близких к темп-рам плавления П., и в р-рах в присутствии катализаторов полимеризации изоцианатов. Продукты деструкции П. при высоких темп-рах — циклич. тримеры.

Кристаллич. П. получают анионной полимеризацией моно- и диизоцианатов в органич. растворителях при низких темп-рах (от —20 до —100 °С) в инертной атмосфере в присутствии катализаторов, таких как цианистый натрий, натрий-амид, триэтилфосфин, этилмагнийбромид или бутиллитий. Под действием катионных катализаторов (напр., эфирата трехфтористого бора или бромистого алюминия) образуются только аморфные П. в незначительных количествах (следы).

С понижением темп-ры реакции, а также с увеличением концентрации мономера или катализатора до определенного предела выход и мол. масса П. возрастают. Фенилизоцианаты, содержащие в фенильном ядре заместитель в *орто*-положении, не полимеризуются из-за пространственных затруднений.

Свойства полиизоцианатов $[-NR-CO-]_n$

R	Темп-ра размягчения, °С	Темп-ра плавления (с разложением), °С	Растворители
Этил	—	250	H_2SO_4; CF_3COOH
н-Бутил	180	209	Ароматич и хлорированные углеводороды
н-Ундецил	45	155	То же
н-Октадецил	40	94	То же
Аллил	180	260—290	H_2SO_4, CF_3COOH
Винил	100—120	200	Диметилсульфоксид, диметилформамид, пиридин
Бензил	—	250	—
Фенил	—	197	H_2SO_4
м-Толил	—	200	Диметилформамид
п-Метоксифенил	—	212—214	То же

Разб. р-ры П. (2—3%-ные) очень вязки; из них можно отливать прозрачные пленки, напоминающие по внешнему виду полиэтиленовую пленку.

П. линейного строения впервые получили Шашуа, Свини и Титц в 1960.

Лит.: Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Синтетические гетероцепные полиамиды, М., 1962, с. 208, Серенсон У.,

Кемпбел Т., Препаративные методы химии полимеров, пер. с англ., М., 1963, с. 327; Schulz R. C., Stenner R., Makromol. Chem., 72, 202, 1964; Гетманчук Ю. П., Спирин Ю. Л., Дрягилева Р. И., ДАН СССР, 171, № 5, 1105 (1966).

ИЗОЦИАНАТЫ, эфиры изоциановой кислоты (isocyanates, Isozyanate, isocyanates) — соединения, в которых одна или несколько изоцианогрупп —N=C=O соединены с органич. радикалом.

Строение и свойства. Группа — NCO имеет линейную структуру; длина N=C-связи равна 0,119 *нм* (1,19 Å), C=O-связи — 0,118 *нм* (1,18 Å). Угол между группами R— и NCO— может меняться от 120 до 130° в зависимости от природы И.

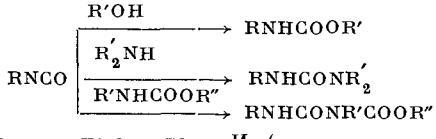
Изоцианатная группа в ИК-спектре имеет интенсивную полосу поглощения в области 2250—2270 $см^{-1}$, в УФ-спектре — в области 220—250 *нм*. И. обладают большими дипольными моментами, существенный вклад в к-рые вносит NCO-группа. Физич. свойства наиболее распространенных в полимерной химии И. приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физические свойства изоцианатов

Изоцианат	Темп-ра замерзания, °C	Темп-ра кипения, °C/*мм рт ст.*	n_D^{20}	Плотность (20 °C), *г/см³*
Моноизоцианаты RNCO				
н-Бутилизоцианат	—70	114/760	1,40643	0,8998
Додецилизоцианат	—29,9	151/15	1,4446	0,8714
Октадецилизоцианат	—23,1[а]	178/3,5	1,4468 б	0,8556
Циклогексилизоцианат	—80	52/10	1,4557	0,9852
Фенилизоцианат	—31,3	48/10	1,5362	1,0954
п-Этоксифенилизоцианат	10	111/10	1,5457	1,1144
п-Хлорфенилизоцианат	31,5	78/10	1,5548 в	1,2496 ж
1-Нафтилизоцианат	2,4—3	152/20	1,6338	1,1764
о-Толилизоцианат	—18,4	58/10	1,5353	1,0739
м-Толилизоцианат	—75	67,3/10	1,5313	1,0630
п-Толилизоцианат	—	67,4/10	1,5317	1,0596
Диизоцианаты $R(NCO)_2$				
1,4-Бутандиизоцианат	—41	106/13	1,4522	—
1,6-Гександиизоцианат	—67	127/10	1,4530	1,0460
п-Фенилендиизоцианат	96	110/12	—	1,4407
2,4-Толуилендиизоцианат	21,8	121/10	1,56783	1,2178
2,5-Толуилендиизоцианат	39	120/9,3	1,56537 г	1,2001
2,6-Толуилендиизоцианат	8,5	120/10	1,57119	1,2271
1,5-Нафтилендиизоцианат	126,9	183/10	—	1,4253
4,4′-Дифенилметандиизоцианат	40—41	157/0,1	1,5906 д	1,1850 з
Триизоцианат $R(NCO)_3$				
4,4′,4″-Трифенилметантриизоцианат	91	—	1,6150 е	—

Примечание: а—температура плавления; б—n_D^{30}; в—n_D^{40}; г—n_D^{40}, д—n_D^{50}; е—n_D^{80}; ж — 40 °C; з—50 °C.

Азот и кислород NCO-группы несут отрицательный заряд и обладают электронодонорными свойствами, а углерод характеризуется существенным дефицитом электронной плотности. Поэтому эта группа подвержена как нуклеофильным, так и электрофильным атакам. Наиболее типичны для И. реакции нуклеофильного присоединения с участием кислород- и азотсодержащих веществ (в том числе и полимерных соединений, содержащих соответствующие концевые группы), напр.:



Присоединение спиртов к И. (основная реакция, приводящая к образованию полиуретанов) сопровождается значительным выделением тепла: 85—105 *кдж/моль* (20—25 *ккал/моль*) для моноизоцианатов и 170—190 *кдж/моль* (40—45 *ккал/моль*) для диизоцианатов.

Как правило, в отсутствие катализаторов реакционная способность различных нуклеофильных соединений по отношению к И. возрастает в ряду: $RNH_2 > ROH > H_2O > C_6H_5OH > RSH > RCOOH$. Для аминов такой ряд выглядит след. образом: $R_2NH > RNH_2 > NH_3 > C_6H_5NH_2$, для азотсодержащих соединений — RNHR′ > RNHCONHR′ > RNHCOR′ > RNHCOOR′. Энергия активации взаимодействия нуклеофильного реагента с И., как правило, не превышает 20—40 *кдж/моль* (5—10 *ккал/моль*). При увеличении полярности среды скорость реакции увеличивается.

Специфич. сольватация (образование водородной связи или комплексов донорно-акцепторного типа между реагентами и растворителем) приводит к снижению скорости взаимодействия NCO- и OH-групп. Активность гидроксилсодержащего соединения в реакции с И. зависит как от положения OH-группы, так и от наличия заместителей в молекуле. Первичные гидроксильные группы активнее вторичных и третичных. Введение электроотрицательных заместителей в молекулу уменьшает его реакционную способность, что связано как со снижением основности кислорода гидроксила, так и с появлением стерич. препятствий. Сложные гидроксилсодержащие полиэфиры, используемые при получении полиуретанов, более активны, чем простые полиэфиры. Степень полифункциональности полиолов мало влияет на константу скорости, отнесенную к одному эквиваленту.

Строение И. существенно сказывается на его реакционной способности. При введении электроотрицательного заместителя в молекулу И. скорость реакции со спиртами возрастает. В 2,4-толуилендиизоцианате NCO-группа в положении 4 в 3—7 раз (в зависимости от условий реакции) активнее NCO-группы в положении 2.

Реакции И. с соединениями, содержащими подвижный водород (вода, спирты, амины и др.), чувствительны к действию катализаторов принципиально различных типов. Наиболее распространенные катализаторы — третичные амины, из к-рых самым активным является триэтилендиамин. Эффективные металлоорганич. катализаторы — алкилкарбоксилаты и алкилгалогениды Sn; ацетилацетонаты и нафтенаты Sn, Fe, Co; стеараты, каприлаты Cr, Ni, Bi, Fe, Co; ацетаты K, Na, Co, Zn, Cu, Ca, Mg и др. Данные по относительной активности катализаторов аминного типа и оловоорганич. соединений приведены в табл. 2.

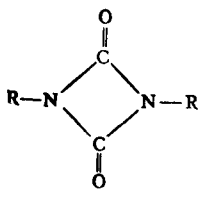
Таблица 2. Относительная активность катализаторов в реакции фенилизоцианата с различными соединениями [растворитель — диоксан, темп-ра 70° C, концентрация катализатора 0,025 *кмоль/м³* (*моль/л*), эквимолекулярное соотношение реагентов]

Катализатор	*н*-Бутанол	Вода	Карбанилид
—	1	1,2	2
Триэтиламин	90	50	4
Триэтилендиамин	1200	400	90
Трибутилацетат олова	80000	14000	8000
Дибутилдиацетат олова	600000	100000	12000

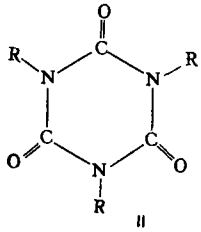
Каталитич. активность оловоорганич. соединений — наиболее интересных катализаторов в реакции образо-

вания полиуретанов — может быть оценена из связи каталитич. константы скорости реакции с константой равновесия комплекса катализатора со спиртом. Достаточно измерить константу равновесия, чтобы предсказать каталитич. активность того или иного оловоорганич. соединения.

В присутствии катализаторов И. образуют димеры, тримеры и высокомолекулярные соединения. Димеризация И.— равновесный процесс, протекающий под действием пиридина, триэтиламина, алкил- и арилфосфинов и нек-рых оловоорганич. соединений. Образующиеся димеры — твердые высокоплавкие вещества. Тримеры И. (изоцианураты) образуются под действием ацетатов и бензоатов щелочных металлов, солей двухвалентного олова, нафтенатов металлов, систем третичный амин — окись алкилена. Димеры (I) и тримеры (II) имеют циклич. структуру:



I



II

О полимеризации моноизоцианатов см. *Изоцианатов полимеры*. Под действием нек-рых металлсодержащих катализаторов И. образуют сополимеры с альдегидами. Снижение летучести и токсич. действия И., а также уменьшение их реакционной способности м. б. достигнуты заменой обычных И. т. наз. скрытыми (блокированными) изоцианатами, выделяющими при нагревании свободный И. или вступающими в реакцию подобно последнему. Такими генераторами И. являются продукты их взаимодействия с веществами, содержащими функциональные группы, способные к реакции с NCO-группой (табл. 3).

Таблица 3. Температуры плавления и обменного разложения* блокированных изоцианатов

Изоцианат	Блокирующий агент	Темп-ра плавления, °С	Темп-ра обменного разложения, °С
2, 4-Толуилендиизоцианат	Диэтиламин	154—156	160—170
То же	Циклогексаметиленимин	169—173	175—180
»	*трет*-Бутанол	85—88	95—105
»	Фенол	137—140	183—190
Гексаметилендиизоцианат	Фенол	133—135	200—205
м-Фенилендиизоцианат	Фенол	160—162	185—190
4,4'-Дифенилметандиизоцианат	Фенол	185	187—188
5-Хлор-2,4-толуилендиизоцианат	Фенол	58—64	98—108

* Темп-ра, при к-рой блокированный И. генерирует свободный И или сам вступает в реакцию с соединениями, содержащими подвижный атом водорода

Получение. Наиболее распространенный способ получения И.— фосгенирование аминов или их солей, напр.:

$$RNH_2 + COCl_2 \longrightarrow RNCO + 2HCl$$

При получении высококипящих И. реакцию фосгена с хлористоводородной солью амина проводят в высококипящем растворителе — этилацетате, толуоле или *о*-дихлорбензоле; катализаторы процесса — третичные амины или галогенпроизводные металлов. По принятому в пром-сти методу жидкофазное фосгенирование проводят в две стадии: 1) р-р амина смешивают с фосгеном при низких или умеренных темп-рах; 2) образовавшуюся взвесь обрабатывают дополнительным количеством фосгена при 120—150 °С и перегоняют. Ниже приведена схема процесса:

$$R(NH_2)_2 \xrightarrow{COCl_2} Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH-R-NH_2\,HCl \xrightarrow{COCl_2} R(NCO)_2 + 4HCl$$

Моноизоцианаты, содержащие от 5 до 12 атомов углерода, получают парофазным фосгенированием.

В лабораторных методах для синтеза И. используют различные реакции, протекающие с перегруппировками:

$$\left.\begin{array}{l} RCON_3 \xrightarrow[\text{по Курциусу}]{-N_2} \\ RCONH_2 \xrightarrow[\text{по Гофману}]{NaOBr} \\ RCONHOH \xrightarrow[\text{по Лоссену}]{-H_2O} \end{array}\right| \longrightarrow RNCO$$

Наиболее распространенным из этих методов является перегруппировка Курциуса.

Анализ. Метод определения изоцианатных групп в мономере и полимере основан на реакции их с дибутиламином, избыток к-рого оттитровывают к-той. Содержание NCO-групп в % рассчитывается по ф-ле:

$$x = \frac{42\,T\,(a-b)\cdot 100}{36{,}46\,c}$$

где 42 и 36,46 — мол. массы соответственно NCO-группы и HCl; T — титр к-ты; *a*, *b* — объемы к-ты, пошедшей на титрование соответственно в холостом опыте и в опыте с навеской И.; *c* — навеска И. Количественное определение И. может осуществляться по их реакции с гидразидом с последующим оттитровыванием избытка гидразида нитритом натрия в р-ре HCl.

При использовании И. в полимерной химии важно знать их функциональность (количество NCO-групп в молекуле) и степень чистоты мономера. Используя результаты определения содержания NCO-групп, можно рассчитать мол. массу мономера в предположении о том или ином количестве функциональных групп (1, 2, 3 и т. д.) в молекуле И. Вывод о том, сколько NCO-групп содержит мономер, делается на основе сопоставления теоретически рассчитанной мол. массы со значением, определенным экспериментально с помощью любого физич. метода. Тот же прием используют для определения чистоты И., особенно в случае моно- и диизоцианатов, примеси в к-рых легко обнаружить спектрально или методом хроматографич. анализа.

Техника безопасности. И. не взрывоопасны, но обладают общетоксич. действием; раздражают слизистые оболочки дыхательных путей. Предельно допустимая концентрация И. в воздухе 0,4 *г/м*³ (*мг/л*). При попадании И. на кожу следует промыть пораженное место камфорным спиртом, затем горячей водой и мылом, после чего втереть жирный крем. При попадании И. в глаза следует промыть их 1—3%-ным р-ром NaCl, а затем теплой водой. При работе с И. должна быть обеспечена хорошая вентиляция помещения.

Применение. Моноизоцианаты широко используют для модификации синтетич. и природных полимеров, содержащих функциональные группы с подвижным атомом водорода. Диизоцианаты (в основном смесь 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов в соотношении 80 : 20 или 65—35) применяют для получения полиуретанов (см. *Полиуретаны*, *Пенополиуретаны*, *Уретановые каучуки*, *Полиуретановые волокна*, *Полиуретановые клеи*, *Полиуретановые лаки и эмали*). Продукты димеризации диизоцианатов могут служить сырьем для синтеза полиуретанов и мочевин. В текстильной и кожевенной пром-сти И. применяют для обработки тканей и кож с целью придания им водоотталкивающих свойств.

Лит.: Энтелис С. Г., Нестеров О. В., Усп. хим., 35, 2178 (1966); Саундерс Дж., Фриш К., Химия полиуретанов, пер. с англ., М., 1968; Фаркас А., Миллс Г.,

в сб. Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции, пер. с англ., М, 1965, с. 281. Arnold R. G., Nelson J. A., Verbanc J. J., Chem. Rew., 57, 47 (1957).

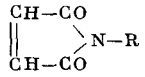
О. В. Нестеров, Р. П Тигер.

ИМИДОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ ПОЛИМЕРЫ

(polymers of unsaturated acids imides, Polymere von ungesättigten Säureimiden, polymères des imides d'acides nonsaturés).

Мономеры. Имиды малеиновой, итаконовой и цитраконовой к-т — кристаллич. или жидкие вещества (табл. 1—3). Незамещенные и N-алкилзамещенные имиды бесцветны, N-арилзамещенные окрашены в желтый цвет. Все имиды растворимы в большинстве органич. растворителей, со щелочами и основаниями дают красное окрашивание. При хранении эти соединения самопроизвольно полимеризуются; для предотвращения этого используют обычные ингибиторы полимеризации виниловых соединений. Имиды сополимеризуются с различными виниловыми соединениями. Они токсичны, раздражают кожу, а их пары — слизистые оболочки верхних дыхательных путей.

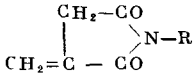
Таблица 1. Свойства имида малеиновой кислоты и его N-замещенных общей формулы



R	Темп-ра плавления, °C	Темп-ра кипения, °C/*мм рт ст.**
H	93	—
OH	148—150	—
CH_3	93—94	—
$HOCH_2$	104—106	—
C_2H_5	45,5	86/18
н-C_4H_9	20	103/20
изо-C_4H_9	47—48	73/3
C_6H_5	90—91	—

* 1 *мм рт. ст* = 133,322 *н/м²*

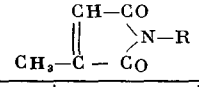
Таблица 2. Свойства имида итаконовой кислоты и его N-замещенных общей формулы



R	Темп-ра плавления, °C	Темп-ра кипения, °C/*мм рт. ст.**
H	103	
н-C_4H_9	—	115—120/15
н-C_6H_{13}	—	130—140/15
н-$C_{12}H_{25}$	—	160—163/15
н-$C_{16}H_{33}$	47—48	200—205/13
C_6H_5	96—97	—
$C_6H_5CH_2$	59—60	170—173/20

* 1 *мм рт. ст* = 133,322 *н/м²*

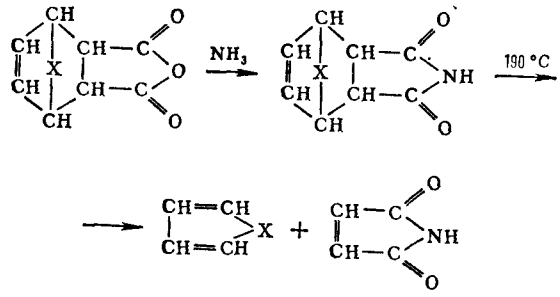
Таблица 3. Свойства имида цитраконовой кислоты и его N-замещенных общей формулы



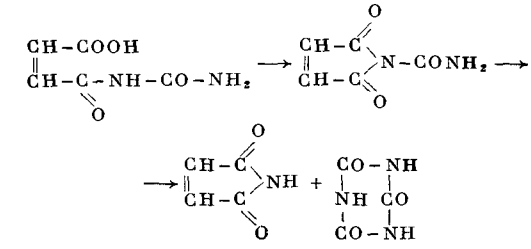
R	Темп-ра плавления, °C	Темп-ра кипения, °C/*мм рт. ст.**
H	109	—
CH_3	—	84—85/10
C_2H_5	—	86—88/10
изо-C_3H_7	43—45	95—96/17
н-C_4H_9	—	106—108/15
изо-C_4H_9	—	111—112/16
н-C_8H_{17}	—	160—163/10
C_6H_{11}	95—96	157—158/24
C_6H_5	98—99	—
$CH_2{=}CHCH_2$	—	142—143/8
$CH_3CH(COOH)$	127—128	—
$HOOCCH_2CH_2$	85—86	—
HOOCCH CH_2—COOH	174—175,5	—

* 1 *мм рт. ст.* = 133,322 *н/м²*

Незамещенные имиды малеиновой, итаконовой и цитраконовой к-т получают дезаминированием диамидов соответствующих к-т, имиды малеиновой и цитраконовой к-т — окислением соответственно пиррола и α,β′-диметилпиррола р-ром $K_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4 (выход 10%). Малеинимид синтезируют действием аммиака на малеиновый ангидрид с предварительной защитой двойной связи фураном, дивинилом или пентадиеном с последующим пиролизом аддукта (выход 55%):



Малеинимид синтезируют также через уреид малеиновой к-ты (выход 50%):



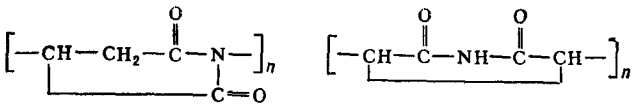
Цитраконимид получают действием на цитраконилсемикарбазид азотистой к-той (выход 5—10%).

Общий метод синтеза N-алкил- и N-арилимидов малеиновой, итаконовой и цитраконовой к-т — дегидратация соответствующих амидокислот (выход 50—60%). Кроме того, N-алкил- и N-арилмалеинимиды получают пиролизом аммонийных солей яблочной к-ты (выход 52—94%); N-метилолмалеинимид — действием на малеинимид формалином (выход 75%); N-метилцитраконимид — пиролизом смеси эквимолекулярных количеств цитраконового ангидрида с солянокислым метиламином (выход 75%); N-фенил-, N-аллил- и N-карбоксиалкиленцитраконимиды — кипячением водных р-ров эквимолекулярных количеств цитраконовой к-ты и соответствующего амина (выход 70—80%).

Полимеры. Полималеинимид — аморфный твердый полимер белого цвета; мол. масса $1 \cdot 10^6$; растворим в диметилформамиде, диоксане, хлорбензоле; из р-ров можно получать пленки и волокна. Полималеинимид синтезируют обычно полимеризацией малеинимида в р-ре спирта или хлорбензола в присутствии радикальных инициаторов. Полимеризация протекает по двойной связи с сохранением имидного цикла. Теплота полимеризации малеинимида в диоксане и диметилформамиде —88 *кдж/моль* (—21 *ккал/моль*), в хлорбензоле —67,4 *кдж/моль* (—16,1 *ккал/моль*).

Возможна также анионная полимеризация малеинимида в присутствии C_2H_5ONa или C_4H_9Li, к-рая приво-

дит к образованию полимера, состоящего из 75—85% звеньев структуры I и 25—15% звеньев структуры II:



I II

Поли-N-алкилмалеинимиды — аморфные твердые полимеры белого цвета; низшие гомологи растворимы в хлороформе, диметилформамиде, бензиловом спирте; высшие — в бензоле. Поли-N-алкилмалеинимиды получают полимеризацией соответствующих имидов в массе, а также в бензоле и др. растворителях в присутствии динитрила азоднизомасляной к-ты или перекиси бензоила (выход 70—80%; характеристич. вязкость 0,3—0,8 *дл/г* в диметилформамиде при 20 °С). Реакционная способность N-алкилмалеинимидов при полимеризации уменьшается с увеличением размера заместителя.

Наиболее изучен поли-N-изобутилмалеинимид, к-рый получают полимеризацией N-изобутилмалеинимида в массе при 50—55 °С в присутствии динитрила азодиизомасляной к-ты. Мол. масса полученного т. обр. поли-N-изобутилмалеинимида $0{,}9\cdot10^6$; он растворим во многих органич. растворителях, способен к кристаллизации в пленках, пластифицированных дибутилфталатом или дибутилсебацинатом. Пленки из поли-N-оксималеинимида отличаются удовлетворительной адгезией к металлу.

Поли-N-арилмалеинимиды — преимущественно окрашенные твердые аморфные полимеры, растворимые в диметилформамиде; получают радикальной (в присутствии динитрила азодиизомасляной к-ты) или радиационной (облучение γ-лучами ^{60}Co) полимеризацией. В полимерах сохраняется имидный цикл. Ниже приведены темп-ры размягчения нек-рых поли-N-алкил- и поли-N-арилмалеинимидов:

Заместитель в ф-ле полималеинимида	Темп-ра размягчения, °С
Этил	265
Изопропил	238
н-Бутил	210
Изобутил	176
Фенил	>330
Гидроксил	170
Карбамил	225
Бензил	168
п-Толил	>305
2,4-Диметилфенил	330

Полиитаконимид и полицитраконимид не описаны в литературе. N-Алкил- и N-арилитаконимиды проявляют небольшую склонность к полимеризации. При полимеризации N-бутилитаконимида в р-ре диоксана и метанола в присутствии перекиси бензоила получен вязкий каучукообразный продукт (выход 85%).

Поли-N-алкилцитраконимиды — твердые аморфные полимеры; низшие гомологи растворимы в хлороформе, диметилформамиде, высшие — также в бензоле. Скорости полимеризации N-алкилцитраконимидов и мол. массы поли-N-алкилцитраконимидов на 1,5—2 порядка ниже аналогичных значений соответственно для N-алкилмалеинимидов и поли-N-алкилмалеинимидов. Полимеризация N-алкилцитраконимидов протекает с раскрытием двойной связи C=C и сохранением имидного цикла.

Энергия активации полимеризации N-метилцитраконимида 88,8 *кдж/моль* (21,2 *ккал/моль*). Скорость процесса в начальный период пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

Лит.: Nakayama Y., Smets G., J. Polymer Sci, pt. A-I, 5, 1619 (1967), Иванов В. С., Радиационная полимеризация, Л., 1967, Sheremeteva T. V., Larina G. H., Tsvetkov V. N., Shtennikova J. N, J. Polymer Sci., pt. C., № 22, 185 (1968), Шереметева Т. В., Ларина Г. Н., ДАН СССР, 162, № 6, 1323 (1965).

Т. В. Шереметева.

ИНГИБИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ (polymerization inhibition, Polymerisationsinhibition, inhibition de polymérisation) — замедление скорости полимеризации. Вещества, приводящие к И. п., наз. ингибиторами. Действие ингибиторов — чисто кинетич. эффект, к-рый м. б. понят только на основе цепной теории химич. реакций.

Радикальная полимеризация. Молекулярный механизм ингибирования радикальной полимеризации включает несколько реакций.

1. Передача цепи — обычно присоединение макрорадикала к двойной связи или к ароматич. кольцу ингибитора X

$$\sim\dot{R}+X \xrightarrow{k_x} \sim R\dot{X} \qquad (I)$$

или переход атома водорода (или галогена) от ингибитора типа HX к макрорадикалу:

$$\sim\dot{R}+HX \xrightarrow{k_x} \sim RH+\dot{X} \qquad (II)$$

2. Регенерация цепи — взаимодействие вновь образовавшегося радикала ($\dot{X}$ или $\sim R\dot{X}$) с молекулой мономера M, напр.:

$$\dot{X}+M \longrightarrow \dot{M}_1 \qquad (III)$$

Радикал $\dot{M}_1$ способен к дальнейшему присоединению молекул мономера, т. е. к росту цепи.

3. Реакция вновь образовавшегося радикала ($\dot{X}$ или $\sim R\dot{X}$) с макрорадикалом, напр.:

$$\dot{X}+\sim\dot{R} \longrightarrow XR\sim \qquad (IV)$$

Если все радикалы $\dot{X}$ участвуют в регенерации цепи, то X — передатчик цепи, а не ингибитор. В этом случае длина молекулярных цепей (степень полимеризации) уменьшается, а длина реакционных цепей остается неизменной. Если часть радикалов $\dot{X}$ вступает в реакцию IV, то уменьшается также и длина реакционных цепей, что приводит к уменьшению скорости процесса, т. е. к ингибированию полимеризации. Т. о., эффект ингибирования определяется конкуренцией реакций III и IV.

Количественно действие ингибиторов характеризуется отношением начальных скоростей полимеризации в присутствии и в отсутствие ингибиторов при одинаковых скоростях инициирования. Для этого отношения легко получить математич. выражение. Радикальная полимеризация обычно протекает в квазистационарных условиях, когда за каждый малый промежуток времени скорость образования $v_{ин}$ макрорадикалов равна скорости их исчезновения. В присутствии ингибиторов

$$v_{ин}=k_0n^2+\alpha k_x[X]_n \qquad (1)$$

где [X] — концентрация ингибитора, n — концентрация макрорадикалов, k_0 — константа скорости обрыва цепей при взаимодействии двух макрорадикалов, α — коэффициент, в основном определяемый вероятностью осуществления реакции IV в конкуренции с реакцией III. Для типичных ингибиторов вероятность регенерации цепи мала и α стремится к предельному значению 2 (для нек-рых ингибиторов к 4). Учитывая ур-ние для скорости полимеризации

$$v=k_pn[M] \qquad (2)$$

где k_p — константа скорости роста цепи, $[M]$ — концентрация мономера, получаем следующее выражение для скорости процесса в присутствии ингибиторов:

$$v=v_\infty\left[\sqrt{\left(\frac{F}{2}\right)^2+1}-\frac{F}{2}\right] \qquad (3)$$

где v_∞ — скорость полимеризации в отсутствие ингибиторов; F — безразмерный параметр:

$$F=\frac{\alpha k_x[X]}{k_0^{1/2}v_{ин}^{1/2}} \qquad (4)$$

При больших F (практически при $F>6$) ур-ние (3) приобретает вид:

$$v=v_\infty/F \qquad (5)$$

Константы скорости ингибирования k_x [*м*³/(*кмоль сек*), или *л*/(*моль·сек*)] для некоторых мономеров при 50 °С

Ингибитор	Стирол	Метилметакрилат	Метилакрилат	Винилацетат	Акрилонитрил
Нитробензол	30	—	5	$2\cdot10^4$	—
Нитробензойная к-та	—	—	10	$4\ 10^4$	—
Тринитробензол	$6\ 10^3$	20 (14 °С)	$2\ 10^2$	$8\ 10^5$	—
Бензохинон	$5\ 10^4$	$2\ 10^3$ (44 °С)	$2\ 10^3$ (44 °С)	—	$1\ 10^3$
Хлоранил	$2\ 10^5$	$1\ 10^2$ (44 °С)	$2\ 10^3$	—	—
Антрацен	—	—	$1\ 10^2$	$3\ 10^4$	$2\ 10^3$
$FeCl_3$ (р-р в диметилформамиде)	$5\ 10^4$	$3\ 10^3$	$4\ 10^3$	—	$4\ 10^3$

Т. о., эффект ингибирования однозначно определяется значением величины F. Значение величины в квадратных скобках ур-ния (3) меньше единицы и тем меньше, чем больше F. Как видно из равенства (4), эффективность И. п. определяется константой передачи цепи k_x и коэффициентом α. Как правило, высокие значения k_x реализуются одновременно с большими значениями α и наоборот. Эта закономерность следует из правила антибатности реакционной способности молекул и соответствующих им радикалов.

Сравним действие одного и того же ингибитора при полимеризации двух мономеров, резко различающихся по своей реакционной способности, напр. винилацетата и стирола. Константа k_x для первого мономера будет значительно больше (на несколько порядков), чем для второго мономера, т. к. поливинилацетатный радикал гораздо более активен в полимеризации, чем полистирольный. Коэфф. α также больше для винилацетата, т. к. вероятность регенерации цепи меньше при полимеризации менее реакционноспособного мономера (винилацетата). Т. о., одно и то же соединение м. б. эффективным ингибитором таких мономеров, как этилен, винилацетат или винилхлорид, и в то же время быть слабым ингибитором или даже передатчиком цепи ($\alpha=0$) при полимеризации, напр., стирола.

Химизм реакций, приводящих к И. п., не во всех случаях надежно установлен. Наиболее подробно исследовано ингибирующее действие хинонов, многоядерных углеводородов, ароматич. нитросоединений и производных бензола (см. таблицу). Хиноны реагируют с макрорадикалами через атомы кислорода, причем одна молекула хинона обрывает две реакционные цепи и входит в макромолекулу. Многоядерные углеводороды присоединяются к макрорадикалам через наиболее реакционные атомы углерода, напр. в случае антрацена присоединение происходит в *мезо*-положении. Нитросоединения реагируют через нитрогруппу. Фенолы, в частности полифенолы, и ароматич. амины — слабые ингибиторы, в отличие от продуктов их окисления, имеющих хиноидное строение. Ингибиторами являются металлы с переменной валентностью, напр. Fe^{3+} в растворимой форме, а также кислород. Из равенства (4) видно, что эффект ингибирования определяется условиями полимеризации. При увеличении скорости инициирования эффект ингибирования понижается, а при повышении темп-ры может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от того, что больше — E_x или $0{,}5\ E_{ин}$ [E_x и $E_{ич}$ — энергии активации соответственно реакций (I) или (II) и инициирования].

Рассмотрим нек-рые особенности И. п. для двух крайних значений параметра F.

1. При больших F практич. интерес представляет случай, когда ингибитор присутствует в небольших количествах. Пусть, напр., $F=10\ 000$. Тогда начальная скорость ингибированной полимеризации, согласно ур-нию (5), будет составлять 1/10 000 от скорости неингибированного процесса и ее практически нельзя будет заметить. Даже после того, как израсходуется 99% ингибитора, скорость полимеризации все же будет составлять лишь 1/100 от скорости неингибированной полимеризации. В дальнейшем за очень короткий промежуток времени, необходимый для вступления в реакцию 1% ингибитора, скорость процесса возрастает в 100 раз. В соответствии с этим количество заполимеризовавшегося мономера будет возрастать (см. рис., кривая *1*). Время $t_{и\,п}$, в течение к-рого реакция не м. б. обнаружена, наз. индукционным периодом ингибированной полимеризации. Величина $t_{и\,п}$ связана со скоростью инициирования и начальной концентрацией ингибитора простым соотношением:

$$t_{и\,п}=[X]_0/v_{ин} \qquad (6)$$

Ур-ние (6) применяют для определения скорости инициирования. Для этого в мономер вводят определенное количество какого-нибудь эффективного ингибитора и измеряют продолжительность индукционного периода.

При меньших значениях параметра F кривые полимеризации имеют более плавный вид (см. рис., кривые *2*, *3*, *4*).

2. При малых F (меньше 25) практич. интерес представляет случай, когда ингибитор присутствует в сравнительно больших количествах. В этих условиях полимеризация с самого начала протекает с заметной скоростью, но меньшей, чем скорость неингибированной полимеризации. Скорость процесса длительное время остается постоянной, т. к. расход ингибитора становится заметным лишь при более или менее значит. глубине полимеризации. Наиболее интересная кинетич. особенность этого случая — характер зависимости скорости процесса от скорости инициирования. В отсутствие ингибитора скорость полимеризации пропорциональна $v_{ин}^{1/2}$

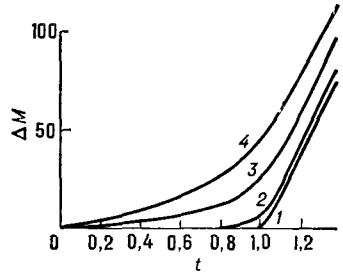


Рис. Теоретические кривые зависимости количества образовавшегося полимера от времени полимеризации в присутствии эффективного ингибитора (условные единицы) *1*—$F=1000$, *2*—$F=100$; *3*—$F=25$, *4*—$F=10$.

$$v=\frac{k_p}{k_0^{1/2}}[M]v_{ин}^{1/2} \qquad (7)$$

В присутствии ингибитора эта зависимость имеет другой вид. Если $F<6$, то из ур-ний (4) и (5) получим

$$v=\frac{k_p[M]v_{ин}}{\alpha k_x[X]_0} \qquad (8)$$

т. е. скорость полимеризации пропорциональна скорости инициирования. Если $F<6$, то зависимость скорости полимеризации от $v_{ин}$ имеет более сложный характер. Обычно ее выражают в виде эмпирич. ур-ния

$$v=kv_{ин}^m \qquad (9)$$

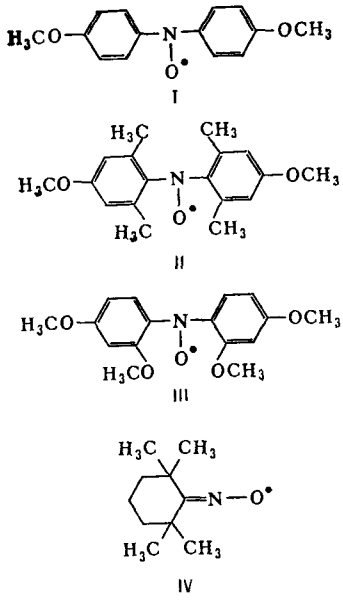
где m — эмпирич. показатель степени, значение к-рого заключено между 0,5 и 1, k — коэфф. пропорциональности. Существует простое соотношение между показателем m и эффектом ингибирования v/v_∞:

$$m=\frac{1}{1+\left(\frac{v}{v_\infty}\right)^2} \qquad (10)$$

Это ур-ние м. б. использовано для определения «кинетической чистоты» мономеров. Мономеры часто содержат примеси, являющиеся ингибиторами полимеризации. Определение m по зависимости

скорости полимеризации от скорости инициирования, напр. от концентрации инициатора, позволяет из ур-ния (10) вычислить v_∞ — скорость полимеризации «кинетически чистого» мономера. Напр., если $m=0{,}60$, то скорость полимеризации данного мономера составляет 0,815 от скорости полимеризации «кинетически чистого» мономера.

Кроме молекулярных соединений, в качестве ингибиторов радикальной полимеризации м. б. использованы стабильные свободные радикалы, напр. дифенилпикрилгидразил и его аналоги, радикал Банфилда, азотокисные радикалы и др. Эти радикалы не способны (вследствие делокализации неспаренного электрона и стерич. препятствий) к взаимодействию друг с другом, но могут реагировать с более реакционноспособными радикалами, в основном по механизму рекомбинации или диспропорционирования.



Свободнорадикальные ингибиторы обладают рядом преимуществ по сравнению с молекулярными — константа мономолекулярного обрыва цепи k_x для них очень высока [порядка 10^4—10^5 *м*³/(*кмоль*×*сек*), или *л*/(*моль·сек*)]. Значения $k_x \cdot 10^{-4}$ для азотокисных стабильных радикалов I, II, III и IV составляют соответственно 2,1; 2,8; 3,2 и 2,1 (мономер — стирол). Вероятность регенерации цепи в этом случае практически равна нулю, т. е. $\alpha=1$. Обычно свободнорадикальные ингибиторы представляют собой окрашенные продукты, обесцвечивающиеся при рекомбинации; поэтому за изменением их концентрации легко следить с помощью колориметрич. или спектрофотометрич. методов. Все указанные свойства обеспечили широкое применение свободнорадикальных ингибиторов (часто их называют «счетчиками радикалов») в научных исследованиях, а в последнее время, в связи с синтезом сравнительно недорогих азотокисных радикалов, открылись перспективы их промышленного использования.

Ингибиторы полимеризации применяют для предотвращения спонтанной полимеризации при хранении мономеров, олигомеров и композиций на их основе в период между введением инициатора в композицию и ее использованием, а также для регулирования скорости полимеризации и мол. массы образующегося полимера.

Ингибиторы спонтанной полимеризации должны, по возможности, исчерпывать свое действие в течение индукционного периода, чтобы после этого полимеризация протекала как бы в отсутствие ингибитора. Это возможно, как было показано выше, при $F \geqslant 25$. Вещества, удовлетворяющие этому условию при введении их в концентрациях не более 1% (по массе), наз. обычно «сильными» ингибиторами.

Для определения граничного значения k_x «сильного» ингибитора подставим в ур-ние (4) следующие значения: $[X] \simeq 10^{-1}$ *кмоль/м*³, или *моль/л* (учитывая, что концентрация ингибитора не должна быть слишком высокой); $v_{ин}=10^{-6}$—10^{-7} *кмоль/(м³·сек)*, или *моль/(л·сек)* (значения, применяемые на практике); $k_0=10^7$—10^6 (характерные значения для большинства виниловых мономеров). Принимая во внимание условие $F \geqslant 25$, получим минимальное значение $k_x=500$ *м*³/(*кмоль·сек*), или *л*/(*моль*××*сек*). Таким образом, для широкого круга практич. задач ингибиторы с $k_x > 1000$ можно считать «сильными», а с $k_x < 100$ — «слабыми».

Следует отметить, что ингибиторы для мономеров и олигомеров, подлежащих длительному хранению, должны предохранять не только от спонтанной полимеризации, но и от окисления кислородом воздуха. Совокупность этих свойств часто достигается за счет снижения требований к «силе» ингибитора. «Слабые» ингибиторы, действие к-рых в большей или меньшей степени проявляется в течение всего процесса полимеризации, применяют для уменьшения скорости полимеризации (например, когда теплоотвод из реактора затруднен, а понижение температуры нежелательно или невозможно) и для регулирования мол. массы образующегося полимера.

Ионная полимеризация. Ингибирование ионной полимеризации вызывают вещества, химически взаимодействующие с соответствующими катализаторами или компонентами каталитич. комплексов и превращающие их в соединения, не способные участвовать в реакциях инициирования и роста цепи.

Ингибиторами катионной полимеризации, катализируемой к-тами Льюиса, могут служить вещества, разлагающие катализаторы, напр. вода, водные р-ры сильных оснований, сильные органич. основания и др. Известно, что в малых количествах вода — сокатализатор: с ее участием происходит образование каталитич. комплекса, напр.:

$$TiCl_4 + H_2O \rightleftarrows H^+[TiCl_5]^-$$

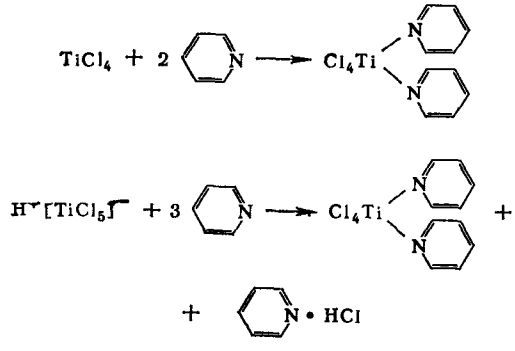
Далее инициирование полимеризации идет по схеме, напр. в случае виниловых мономеров:

$$H^+[TiCl_5]^- + CH_2{=}\underset{\underset{R_1}{|}}{CH} \longrightarrow CH_3{-}\overset{+}{\underset{\underset{R_1}{|}}{C}}H[TiCl_4]^- \text{ и т. д.}$$

Добавление значительных количеств воды приводит к полному гидролизу катализатора и каталитич. комплекса и прекращает (или предотвращает) инициирование и рост цепей по след. механизму:

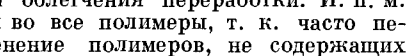
$$TiCl_4 + 4H_2O \longrightarrow 4HCl + TiO_2\ 2H_2O$$

Выделяющаяся при этом соляная к-та в избытке воды обычно не способна вызывать катионную полимеризацию. Эта возможность полностью исключается, если для ингибирования используют водные р-ры оснований, к-рые связывают к-ту. Сильные органич. основания ингибируют полимеризацию и в отсутствие воды, образуя прочные комплексы с к-тами Льюиса, напр.:

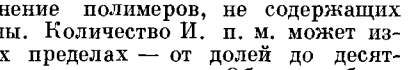


Ингибиторами анионной полимеризации мономеров винилового ряда и диенов могут служить вещества, разлагающие металлоорганич. соединения (катализаторы), в частности вода, спирты, CO_2 и др. Взаимодействие ингибитора с катализатором происхо-

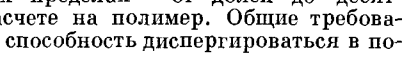
дит по реакциям:



$$R^{-\delta}Me^{+\delta}+H_2O \longrightarrow RH+Me^{+}OH^{-}$$



$$R^{-\delta}Me^{+\delta}+CH_3OH \longrightarrow RH+Me^{+}O^{-}CH_3$$



$$R^{-\delta}Me^{+\delta}+CO_2 \longrightarrow RCOO^{-}Me^{+}$$

где R — конец растущей цепи или углеводородный остаток металлоорганич. катализатора, Me — металл.

Лит. Багдасарьян Х. С., Теория радикальной полимеризации, 2 изд., М., 1966.

Х. С. Багдасарьян, В. А. Кабанов, Б. Р. Смирнов.

ИНГРЕДИЕНТЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ (compounding ingredients, Mischungszusatstoffe, ingrédients de mélange) — добавки, к-рые вводят в полимеры для придания им требуемых эксплуатационных свойств и облегчения переработки. И. п. м. вводят практически во все полимеры, т. к. часто переработка и применение полимеров, не содержащих добавок, невозможны. Количество И. п. м. может изменяться в широких пределах — от долей до десятков процентов в расчете на полимер. Общие требования к И. п. м.: 1) способность диспергироваться в полимере с образованием достаточно однородных композиций; 2) стабильность свойств при хранении, а также в условиях переработки и эксплуатации полимерного материала. Желательно также, чтобы продукты, применяемые в качестве И. п. м., были безвредны для организма человека. Ниже рассматриваются основные группы И. п. м.

Наполнители могут оказывать влияние на самые разнообразные свойства полимеров: прочность, твердость, теплопроводность, теплостойкость, стойкость к действию агрессивных сред, диэлектрич. и фрикционные свойства и др. По происхождению наполнители делят на органические и неорганические (минеральные), по структуре — на порошкообразные, волокнистые и листовые.

Механизм взаимодействия полимера с наполнителем определяется химич. природой этих материалов и характером поверхности наполнителя. Наибольший эффект достигается при возникновении между наполнителем и полимером химич. связей или значительных адгезионных сил. Наполнители, способные к такому взаимодействию с полимером, наз. активными; не взаимодействующие с полимером — инертными. Последние применяют гл. обр. для облегчения переработки полимеров и снижения стоимости изделий. Содержание наполнителя в полимерном материале, как правило, не превышает 50% (в расчете на полимер); в отдельных случаях оно составляет ~90%. С увеличением содержания наполнителя уменьшается текучесть полимерных материалов, что может вызывать затруднения при их переработке.

Для получения наполненных полимерных материалов применяют различные способы, зависящие от типа полимера и структуры наполнителя: смешение на *вальцах* или в *смесителях*, *пропитка наполнителей* р-рами или дисперсиями полимеров и др. О типах наполнителей, их свойствах, механизме взаимодействия с полимером, условиях и областях применения см. *Наполнение*, *Наполнители лакокрасочных материалов*, *Наполнители пластмасс*, *Наполнители резин*.

Пластификаторы применяют для повышения пластичности и расширения интервала высокоэластич. состояния полимерных материалов. Кроме того, эти И. п. м. облегчают диспергирование в полимере сыпучих ингредиентов, регулируют клейкость полимерных композиций, снижают их вязкость и темп-ру формования изделий. Важнейшее требование к пластификаторам — способность совмещаться с полимером. Пластификаторы не должны быть летучими и мигрировать («выпотевать») на поверхность полимерных материалов в процессе эксплуатации изделий.

В качестве пластификаторов применяют как индивидуальные органич. соединения (напр., сложные эфиры), так и разнообразные технич. смеси, напр. нефтяные минеральные масла с различным содержанием ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов. Для большинства полимерных материалов обычно одновременно применяют смеси пластификаторов различных типов (2—3 и более). Содержание пластификаторов может изменяться в широких пределах; в нек-рых случаях оно достигает 30—40% в расчете на полимер. О типах пластификаторов и областях их применения см. *Пластификаторы*, о механизме их действия — *Пластификация*.

Стабилизаторы применяют для защиты полимеров от *старения*. Основные виды стабилизаторов: *антиоксиданты*, к-рые являются ингибиторами *термической деструкции и термоокислительной деструкции*; *антиозонанты* — ингибиторы *озонного старения*; *светостабилизаторы* — ингибиторы *фотоокислительной деструкции*; *антирады* — ингибиторы *радиационной деструкции*. К стабилизаторам относятся также и *противоутомители* — вещества, повышающие усталостную выносливость резин при многократных деформациях.

При выборе стабилизирующей системы необходимо учитывать возможность взаимного влияния различных И. п. м. Так, нек-рые антиозонанты ускоряют фотоокислительную деструкцию полимеров. Ряд красителей обладает свойствами эффективных светостабилизаторов; нек-рые наполнители (напр., сажа) ингибируют окисление пластмасс и резин. Ненасыщенные пластификаторы могут взаимодействовать со стабилизатором и подавлять его действие. В ряде случаев проявляется взаимное усиление действия двух и более стабилизаторов (так наз. синергич. эффект). Нек-рые стабилизаторы (напр., производные вторичных ароматич. аминов и *n*-фенилендиамина) обусловливают изменение цвета белых и светлоокрашенных полимерных материалов при их эксплуатации в условиях светового воздействия. См. также *Стабилизаторы*, *Стабилизация*.

Красители применяют для получения окрашенных полимерных материалов. Для этой цели пригодны органич. красители различных классов (пигменты и лаки, жиро-, спирто- и водорастворимые красители и др.) и неорганич. пигменты. К красителям предъявляют след. специфич. требования: 1) высокая дисперсность (размер частиц 1—2 *мкм*); 2) отсутствие склонности к миграции на поверхность изделий; 3) свето-, термо- и атмосферостойкость; 4) стойкость к действию к-т, щелочей и др. агрессивных сред. Красители могут вводиться в полимеры как в виде порошков, так и паст или гранул, к-рые содержат обычно 30—70% красителя, диспергированного в связующем. О типах красителей для различных полимеров и условиях их применения см. *Красители*, *Крашение волокон*, *Крашение волокон в массе*, *Пигменты лакокрасочных материалов*.

Сшивающие агенты вводят в полимеры с целью создания на определенной стадии переработки поперечных связей между макромолекулами. Образование этих связей обусловливает повышение прочностных и др. технич. свойств полимерных материалов. Сшивающие агенты обычно условно подразделяют на вулканизующие агенты (для каучуков) и отвердители (для пластиков).

Вулканизующие агенты (сера, органич. дисульфиды и др.) обычно применяют в сочетании с *ускорителями вулканизации* и *активаторами вулканизации*. О механизме действия таких вулканизующих систем см. также *Вулканизация*. Иногда в *резиновую смесь* вводят также замедлители *подвулканизации*, или антискорчинги (фталевый ангидрид, трихлормеламин, нитрозосоединения и др.).

В качестве *отвердителей* могут применяться как различные полифункциональные соединения (диамины, к-ты и их ангидриды, гликоли, аминоспирты, изоциана-

ты и др.), так и инициаторы полимеризации в сочетании с ускорителями и активаторами (см. также *Отверждение*). К сшивающим агентам относятся *сиккативы* — добавки, ускоряющие высыхание (структурирование) пленкообразующих полимерных материалов.

Структурообразователи (регуляторы структурообразования) — добавки, оказывающие влияние на процессы образования *надмолекулярных структур* и способствующие получению материалов с желаемой структурой. Такими добавками могут служить различные окислы, карбиды, нитриды и др. соединения в виде тонкодисперсных порошков, а также нек-рые соли органич. к-т, *поверхностно-активные вещества* и др. Играя роль искусственных центров кристаллизации или снижая поверхностное натяжение на границе кристалл — расплав, эти И. п. м. способствуют возникновению в полимерном материале мелкокристаллич. структуры, характеризующейся улучшенными физико-химическими, прочностными и др. свойствами. Равномерное распределение структурообразователей в полимере связано со значительными трудностями, т. к. их содержание составляет всего 0,1—1,0% в расчете на полимер.

Порообразователи вводят для получения полимерных материалов пористой структуры. Такая структура создается в результате протекания физич. процессов, приводящих к возникновению в массе полимера паро-газовой фазы, или химич. реакций, сопровождающихся выделением газообразных продуктов. В первом случае порообразователями служат химически инертные низкомолекулярные углеводороды, обладающие в газообразном состоянии низким коэфф. диффузии (напр., пентан, изопентан, гексан), во втором — соединения, к-рые либо разлагаются при определенной температуре с выделением газообразных продуктов либо выделяют эти продукты в результате взаимодействия с полимером или с другими И. п. м. О типах порообразователей, условиях и областях их применения см. *Порообразователи*, *Пенопласты*, *Губчатые резины*.

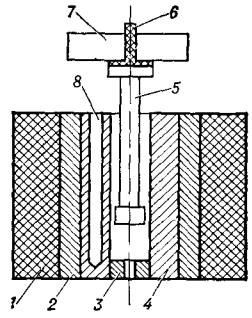
Смазки применяют с целью снижения липкости и предотвращения прилипания полимерных материалов к рабочим поверхностям оборудования. Смазками служат парафины, воски и др. вещества, склонные к миграции на поверхность полимера. Они облегчают также диспергирование в полимере сыпучих ингредиентов и способствуют повышению озоностойкости полимерных материалов.

Антипирены — добавки, снижающие горючесть полимерного материала, затрудняющие его воспламенение и замедляющие процесс распространения в нем пламени (в идеальном случае — приводящие к его самозатуханию при вынесении из пламени). Эти добавки не должны ухудшать основные свойства материала — прочность, теплостойкость и др., должны обладать достаточной атмосферостойкостью, низкой токсичностью и не взаимодействовать с остальными И. п. м. в условиях переработки. Наиболее целесообразно введение антипиренов в полимерный материал при его изготовлении или перед переработкой; однако они могут применяться также и в виде покрытий. Антипиренами служат гл. обр. галогенсодержащие соединения, производные фосфора, изоцианаты, соединения сурьмы, а также их комбинации. О типах антипиренов, условиях и областях их применения см. *Антипирены*.

Антистатики препятствуют возникновению и накоплению статич. электричества в конструкциях и изделиях из полимерных материалов. К этой группе относятся различные поверхностно-активные вещества — амины, четвертичные аммониевые основания и др. О типах этих добавок, требованиях к ним и условиях применения см. *Антистатики*.

Антимикробные агенты — добавки, препятствующие зарождению и размножению микроорганизмов в полимерных материалах. Эти И. п. м. должны быть эффективны при применении в малых концентрациях (доли процента в расчете на полимер). Антимикробными агентами служат органич. соединения Sn, As, Hg, меркаптаны, бромированные салициламиды и др. О применении этих добавок см. также *Антимикробные волокна*, *Антимикробные полимерные покрытия*, *Необрастающие лакокрасочные покрытия*. *М Л Кербер.*

ИНДЕКС РАСПЛАВА (melt index, Schmelzindex, indice de fusion) — показатель, характеризующий текучесть расплавов термопластов. Под И. р. понимают массу полимеров (в *г*), выдавливаемую через капилляр стандартного вискозиметра при определенных условиях (темп-ре, перепаде давления) и пересчитанную на длительность течения 10 *мин*. Стандартные размеры капилляра: длина 8,000±0,025 *мм*, диаметр 2,095±0,005 *мм*;



Вискозиметр для измерения индекса расплава *1* — наружная изоляция, *2* — нагревательный элемент, *3* — капилляр, *4* — цилиндр, *5* — поршень, *6* — изолирующая втулка, *7* — груз, *8* — отверстие для термопары

внутренний диаметр цилиндра вискозиметра 9,54±±0,016 *мм*. Условия, рекомендуемые для определения И. р., регламентируются соответствующими стандартами. По ГОСТ 11645—65 рекомендуются нагрузки 2,16; 5 и 10 *кгс* (1 *кгс*=9,80665 *н*≈9,81 *н*) и темп-ры кратные 10°С. По ASTM D 1238—62T (США) для определения И. р. различных полимеров рекомендуются темп-ры от 125 до 275°С и нагрузки от 0,325 до 21,6 *кгс* Наиболее часто И. р. определяют при 190°С и нагрузке 2.16 *кгс*. Это соответствует напряжению сдвига на стенке капилляра примерно 13,5—16 *кн/м*^{2} [(1,35—1,6)·10^5 *дин/см*^{2}].

По значению И. р. (M) можно ориентировочно оценивать эффективную вязкость расплава термопласта в условиях испытаний по ф-ле (в системе СИ)

$$\eta=0{,}5\,G\rho/M$$

где η — эффективная вязкость, *н·сек/м*^{2}; G — нагрузка на поршень, *н*; ρ — плотность расплава, *кг/м*^{3}, или по формуле

$$\eta\cong5\cdot10^4(G\rho/M)$$

где η — эффективная вязкость, *пз*; G — нагрузка на поршень, *кгс*; ρ — плотность расплава, *г/см*^{3}.

И. р. можно использовать для оценки среднемассовой мол. массы полимеров, а изменение И. р. в различных условиях — для косвенной оценки превращений, происходящих в полимере при этих условиях.

Вязкость расплавов полимеров зависит от условий ее измерения. Так как И. р. всегда измеряют при одном значении напряжения сдвига, то этот показатель характеризует только одну точку на кривой течения в области относительно низких напряжений сдвига. Поэтому полимеры, несколько различающиеся по разветвленности макромолекул или по молекулярно-массовому распределению, но с одинаковыми И. р., могут вести себя существенно различно в зависимости от условий переработки. Однако для ряда полимергомологов по их И. р. устанавливают границы рекомендуемых методов переработки, а иногда и технологич. режимы.

Лит Молчанов Ю. М, Справочник. Физические и механические свойства полиэтилена, полипропилена и полиизобутилена, Рига, 1966, с. 53, Malkin A. Ya., Vinogradov G. V., J. Appl. Polymer Sci., 10, № 5, 767 (1966).
А Я. Малкин.

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ (polymerization initiation, Polymerisationsinitiierung, initiation de polymérisation).

Содержание:

Образование свободных радикалов при термич. распаде 845
Перекиси 845
Азо- и диазосоединения 848
Прочие соединения 849
Образование свободных радикалов в окислительно-восстановительных системах . . . 850
Системы «перекись+соль металла» . . 851
Системы «окисная соль металла+восстановитель RH» 855
Системы «перекись+восстановитель (не соль металла)» 855
Системы с участием диазоаминосоединений 856
Системы с участием этилендиамина, полиэтиленполиаминов 857
Системы с участием кислорода 858

Инициирование полимеризации — процесс возбуждения свободнорадикальных полимеризационных процессов. Свободные радикалы, необходимые для И. п., в большинстве случаев генерируют путем термического или фотохимического (см. *Фотополимеризация*) распада различных соединений, содержащих лабильные связи, или при окислительно-восстановительных реакциях. Иногда свободные радикалы образуются при разрыве связей С—С в полимерных цепях в результате воздействия механич. напряжений, осмотич. сил, ультразвуковых колебаний и т. д.; эти реакции используют для инициирования процессов получения привитых сополимеров (см. *Механохимия*, *Привитые сополимеры*). Существенное значение приобрели радиационные методы И. п. (см. *Радиационная полимеризация*).

Образование свободных радикалов при термическом распаде

В таблице приведены основные типы соединений, применяемых для И. п. Все они содержат лабильные связи (О—О; N—N; S—S; С—S; N—S или др.), энергия диссоциации к-рых 85—210 *кдж/моль* (20—50 *ккал/моль*).

При экспериментальном исследовании радикальных процессов целесообразно подобрать условия таким образом, чтобы период полураспада инициатора был того же порядка, что и предполагаемое время реакции. На рис. 1 приведены температурные зависимости периодов полураспада нек-рых наиболее удобных источников свободных радикалов.

Перекиси. Соединения этого класса — наиболее распространенные инициаторы, синтез, свойства и реакции к-рых широко описаны в литературе. Распад перекисей протекает обычно по связи О—О:

$$ROOR \longrightarrow 2RO^{\cdot}$$
$$ROOH \longrightarrow RO^{\cdot} + HO^{\cdot}$$

Энергия этой связи для большинства перекисей равна 125—170 *кдж/моль* (30—40 *ккал/моль*).

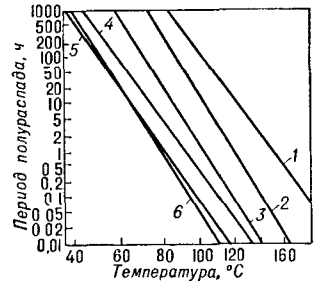


Рис 1. Зависимость периода полураспада нек-рых инициаторов от темп-ры (время на оси ординат отложено в логарифмич шкале): *1* — перекись *трет*-бутила, *2* — пербензоат *трет*-бутила, *3* — азоциклогексанкарбонитрил, *4* — перекись бензоила, *5* — динитрил азоизомасляной к-ты, *6* — $(S_2O_8)^{2-}$

Основные типы инициаторов радикальной полимеризации

Тип соединения	Механизм и продукты распада	Темп-ра распада, °С
Распад по связи О—О		
Гидроперекиси ROOH	$RO^{\cdot} + HO^{\cdot}$	80—150
Диалкильные перекиси RO—OR	$2RO^{\cdot}$	100—200
Диацильные перекиси $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-O\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$	$2R\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O^{\cdot} \longrightarrow R^{\cdot} + CO_2$	50—100
Перкислоты $R\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OOH$	$HO^{\cdot} + R\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O^{\cdot} \longrightarrow R^{\cdot} + CO_2$	50—100
Перэфиры $R\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OOR$	$RO^{\cdot} + R\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O^{\cdot} \longrightarrow R^{\cdot} + CO_2$	50—150
Перкарбонаты $ROC\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OOC\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR$	$2RO^{\cdot} + 2CO_2$	10—80
Полиперекиси $ROOR\,(OOR)_nOOR$	$RO^{\cdot} + {}^{\cdot}OROOR\sim$	50—150
Персульфаты $S_2O_8^{2-}$	$2SO_4^{\cdot-}$	50—70
Распад по связи N—N		
Триазены (диазоаминосоединения)		
$C_6H_5NHN=NR$	$C_6H_5\dot{N}H + N_2 + R^{\cdot}$	50—120
$C_6H_5NHN=NAr$	$C_6H_5\dot{N}H + \dot{N}=NAr \longrightarrow N_2 + Ar^{\cdot}$	50—120
Тетразены $R'R''N-N=N-NR'R''$	$2R'R''N^{\cdot} + N_2$	80—150
Распад по связи С—N		
Азосоединения $R'N=NR''$	${}^{\cdot}R' + {}^{\cdot}R'' + N_2$	50—400
$NC\overset{\overset{CH_3}{\mid}}{C}N=N\overset{\overset{CH_3}{\mid}}{C}CN$	$2\,(CH_3)_2\dot{C}-CN + N_2$	50—80
Распад по связи N—S		
Диазотиозфиры $C_6H_5-SN=NAr$	$C_6H_5S^{\cdot} + ArN=N^{\cdot} \longrightarrow N_2 + Ar^{\cdot}$	—
Распад по связи О—N		
Диазогидраты $C_6H_5N=NOH$	$HO^{\cdot} + C_6H_5N=N^{\cdot} \longrightarrow C_6H_5^{\cdot} + N_2$	до 100
Диазоэфиры $C_6H_5N=NOCOR$	$R\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O^{\cdot} + C_6H_5N=N^{\cdot} \longrightarrow C_6H_5 + N_2$	—
Распад по связи S—S		
Дисульфиды $-\underset{\underset{S}{\parallel}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\parallel}}{C}-$	$2-\underset{\underset{S}{\parallel}}{C}-S^{\cdot}$	80—150
Полисульфиды $\sim C-S_n-S_m-C\sim$	$\sim CS_n^{\cdot} + \sim CS_m^{\cdot}$	100—150
Распад по связи Me—C		
Металлоорганич. соединения Me—R	$Me^{\cdot} + R^{\cdot}$	100—200
Распад по связи С—С		
Ar_3C-CAr_3	$2Ar_3C^{\cdot}$	0—100
Cl_3C-CCl_3	$2\dot{C}Cl_3$	100

Темп-ра распада сильно зависит от природы перекисного соединения. Наиболее легко распад протекает в тех случаях, когда связь О—О ослаблена вследствие сопряжения с двойной связью.

Диацильные перекиси. Среди этих соединений очень широко применяют перекись бензоила. Первичный распад ее протекает с образованием бензоатных радикалов, часть к-рых распадается с выделением CO_2:

$$C_6H_5COO-OCOC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5COO^{\cdot} \longrightarrow {}^{\cdot}C_6H_5+CO_2$$

Соотношение продуктов распада, образующихся из перекиси бензоила на различных стадиях, зависит от условий опыта. В разб. р-рах в инертных растворителях (напр., в бензоле), а также в CCl_4 образуются преимущественно дифенил и CO_2:

$$2C_6H_5COO \longrightarrow C_6H_5-C_6H_5+2CO_2$$

В растворителях, молекулы к-рых имеют подвижный водород, выход CO_2 меньше и соответственно выход бензойной к-ты больше. Выход CO_2 при распаде перекиси бензоила в различных растворителях возрастает в ряду олефины < парафины < ароматич. соединения < CCl_4. В присутствии виниловых соединений, при достаточной их концентрации, в продуктах реакции обнаруживаются лишь следы CO_2 и незначительное количество бензойной к-ты, что указывает на присоединение бензоатных радикалов по двойным связям виниловых соединений. Продукты присоединения обнаружены в полимерах в виде концевых сложноэфирных групп.

Кинетика распада перекиси бензоила существенным образом зависит от концентрации ее в р-ре: в разб. р-рах распад протекает по мономолекулярному закону; при более высоких концентрациях на мономолекулярную реакцию накладывается цепной индуцированный распад. В присутствии непредельных соединений доля цепного распада существенно уменьшается. Скорость распада перекиси бензоила сильно зависит также от природы растворителя: с наименьшей скоростью реакция протекает в бензоле и CCl_4, с очень большой скоростью — в эфирах, спиртах, ацетоне, уксусной к-те. Так, период полураспада перекиси бензоила при 80° С в диэтиловом эфире, первичных и вторичных спиртах менее 5 *мин*, в инертных растворителях — 4—6 *ч*.

Перекись ацетила распадается в инертных растворителях приблизительно с той же скоростью, что и перекись бензоила. При разложении образуется большое количество CO_2, что свидетельствует о малой продолжительности жизни радикала $CH_3COO^{\cdot}$, к-рый разлагается по схеме:

$$CH_3COO^{\cdot} \longrightarrow {}^{\cdot}CH_3+CO_2$$

В связи с этим перекись ацетила является удобным источником метильных радикалов при 60—100° С. Эффективность диацильных перекисей RCOO — OCOR как инициаторов полимеризации возрастает с увеличением длины углеводородного радикала R. При полимеризации в присутствии перекиси масляной или лауриловой к-ты развиваются процессы разветвления полимеров.

Диалкильные перекиси. При использовании диалкилперекисей И. п. происходит под действием алкоксильного радикала, напр.:

$$C_6H_5CH=CH_2+(CH_3)_3CO^{\cdot} \longrightarrow (CH_3)_3COCH_2\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\dot{C}H}$$

При низкой концентрации мономера в р-ре и при повышенной темп-ре инициатором является алкильный радикал, образующийся при распаде алкоксильного радикала, напр.:

$$(CH_3)_3CO^{\cdot} \longrightarrow {}^{\cdot}CH_3+CH_3COCH_3$$
$$^{\cdot}CH_3+CH_2=CHC_6H_5 \longrightarrow CH_3CH_2\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\dot{C}H}$$

Наиболее детально изучен распад перекисей ди-*трет*-бутила и дикумила, для к-рых в отсутствие растворителя наблюдается заметное индуцированное разложение:

$$(CH_3)_3C-O-O-C(CH_3)_3 \longrightarrow 2(CH_3)_3CO^{\cdot} \longrightarrow {}^{\cdot}CH_3+CH_3COCH_3$$

$$C_6H_5-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-O-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-C_6H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2C_6H_5C(CH_3)_2O^{\cdot} \longrightarrow {}^{\cdot}CH_3+CH_3COC_6H_5$$

Приведенные реакции в широких пределах концентрации перекисей в р-ре являются мономолекулярными, их энергия активации 147—151 *кдж/моль* (35—36 *ккал/моль*); эффективность инициирования в случае полимеризации стирола близка к 1.

Гидроперекиси. Широкое применение для И. п. получили гидроперекиси изопропилбензола, *трет*-бутилизопропилбензола, *трет*-бутила и др. Распад гидроперекисей в р-ре, как правило, довольно сложный процесс. В разб. р-рах реакция описывается ур-нием первого порядка:

$$ROOH \longrightarrow RO^{\cdot}+HO^{\cdot}$$

Однако с увеличением начальной концентрации гидроперекиси скорость распада существенно возрастает. Как и в случае ацильных перекисей, скорость процесса и характер кинетич. кривых сильно зависят от природы растворителя: в инертных растворителях скорость небольшая, в присутствии непредельных соединений она повышается. Предполагают, что начальная стадия образования радикалов протекает с участием как перекиси, так и олефина:

$$ROOH+CH_2=CHC_6H_5 \longrightarrow ROO^{\cdot}+CH_3\dot{C}HC_6H_5$$

Прочие перекиси. Для И. п. используют также *трет*-бутилпербензоат ($C_4H_9OOOC-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5COO^{\cdot}+C_4H_9O^{\cdot}$), пероксидикарбонаты ($ROCOO-OCOOR \rightarrow 2ROCOO^{\cdot} \rightarrow RO^{\cdot}+CO_2$, где R — алкилы).

В ароматических растворителях эти соединения разлагаются быстрее, чем перекись бензоила. Пероксидикарбонаты в чистом виде быстро распадаются уже при темп-рах, близких к комнатной. В связи с неустойчивостью и опасностью в обращении работа с пероксидикарбонатами требует принятия специальных мер предосторожности.

Инициаторами могут быть и неорганич. перекиси (H_2O_2, персульфаты, пербораты и др.). Наибольший интерес представляют персульфаты, широко используемые для инициирования эмульсионной полимеризации:

$$^{-}O_3S-O-O-SO_3^{-} \longrightarrow 2SO_4^{\dot{-}}$$

Эффективность инициирования персульфатами приближается к 1. Распад перекиси водорода и персульфатов подробно рассматривается ниже — в разделе, посвященном окислительно-восстановительному инициированию.

Как уже отмечалось, кинетика распада перекисей во многих случаях определяется природой растворителя. Ускорение распада перекисей под влиянием растворителей в большинстве случаев, по-видимому, можно рассматривать как частный мало эффективный случай окислительно-восстановительного активирования, причем малая эффективность системы обусловлена слабыми восстановительными свойствами среды. Бимолекулярные реакции перекисей или гидроперекисей со многими соединениями представляются в ряде случаев энергетически более выгодными, чем термич. распад, т. к. они ведут к образованию более стабильных радикалов, например бензильного:

$$ROOH+C_6H_5CH_3 \longrightarrow ROH+RO^{\cdot}+C_6H_5\dot{C}H_2$$

Азо- и диазосоединения. Удобный источник различных алифатич. и ароматич. свободных радикалов — диазоаминосоединения RN=N—NHR′. Их распад идет тем интенсивнее, чем стабильнее образующиеся при распаде радикалы. Энергия связи N—N, определяющая, в основном, скорость процесса, находится в прямой связи с природой радикалов у атома азота.

Скорость распада диазоаминосоединений повышается в следующем ряду от диазоаминобензола к *трет*-бутилфенилтриазену:

$$C_6H_5NHN{=}NC_6H_5 > C_6H_5NHN{=}NCH_3 > C_6H_5{-}NHN{=}NC_2H_5 > C_6H_5NHN{=}NC_3H_7(\text{норм}) > C_6H_5NHN{=}NC_3H_7(\text{изо}) > C_6H_5NHN{=}NCH_2C_6H_5 > C_6H_5NHN{=}NCH_2CH{=}CH_2 > C_6H_5NHN{=}NC(CH_3)_3$$

Этот ряд находится в полном соответствии с рядом падения активности свободных радикалов от фенильного и метильного к аллильному и *трет*-бутильному. Константы скорости распада возрастают с увеличением концентрации диазоаминосоединений и при переходе от инертного растворителя к стиролу, что свидетельствует о цепном характере процесса.

Особый интерес для И. п. представляют азосоединения, распадающиеся в широком температурном интервале (от 50 до 400° С). Наиболее исследованы из этого класса соединений азобисарилалканы общей ф-лы $XC_6H_4CHRN{=}NCHRC_6H_4X$, где $R{=}CH_3$, C_2H_5 и др., $X{=}H$, CH_3, OCH_3, Cl, C_2H_5 и др. Азобисарилалканы распадаются при 100—160° С с образованием радикалов $XC_6H_4\dot{C}HR$.

Темп-ра распада азосоединений в первую очередь определяется природой образующегося свободного радикала: чем он активнее, тем выше темп-ра. Усложнение свободного радикала и особенно переход к изоструктуре приводит к существенному снижению темп-ры распада, причем наиболее резкому в тех случаях, когда третичный радикал содержит сильно полярную группировку. Напр., динитрил азоизомасляной к-ты и его производные легко распадаются при 60° С, тогда как азометан лишь выше 300° С.

Кинетика разложения азодинитрилов строго следует закону 1 порядка и не зависит от природы растворителя. Скорость распада азосоединений общей ф-лы $RH{=}NR$ зависит от природы радикала R. Эффективность инициирования динитрилом азоизомасляной к-ты, повидимому, для всех мономеров заметно меньше 1 и составляет 0,6—0,8.

Удобный источник свободных радикалов с реакционным центром на атоме азота — тетразены. Распад тетразенов, как и азосоединений, независимо от концентрации их в р-ре, протекает по мономолекулярному механизму, но кинетика распада весьма чувствительна к наличию к-т и воды, что сближает их с диазоаминосоединениями.

Прочие соединения. Эффективность дисульфидов для инициирования невелика, что связано с малой скоростью их термич. распада и сравнительно низкой активностью образующихся радикалов. Активность этих соединений значительно возрастает при облучении системы ультрафиолетовым светом. Полимеризацию стирола вызывают, напр., дибензоилдисульфид, 2,2′-бензтиазилдисульфид и тетраметилтиурамдисульфид. Однако скорость полимеризации в их присутствии составляет лишь 0,1—0,2 ее значения для случая инициирования перекисью бензоила при той же концентрации. Три- и тетрасульфиды, например $(C_6H_5CH_2)_2S_4$, не активны ни при термич., ни при фотополимеризации.

К соединениям, распадающимся по связи N—O, относятся диазоэфиры и диазогидраты (о механизме распада этих соединений см. ниже — в разделе об окислительно-восстановительных системах с участием диазоаминосоединений).

Ограниченное применение в качестве источников свободных радикалов имеют нек-рые металлоорганич. соединения, напр. тетраалкилсвинец, а также углеводороды, напр. гексаарилэтаны, характеризующиеся пониженной энергией связи C—C.

Значение энергии диссоциации связи C—C колеблется от 352 *кдж/моль* (84 *ккал/моль*) в этане до 46 *кдж/моль* (11 *ккал/моль*) и ниже в гексаарилэтанах. Т. обр., среди углеводородов имеются вещества, способные диссоциировать на свободные радикалы при комнатной темп-ре. Типичным представителем этой группы является гексафенилэтан:

$$(C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3 \longrightarrow 2(C_6H_5)_3C^{\cdot}$$

Однако гексафенилэтан и его производные из-за большой стабильности мало применимы для возбуждения радикальной полимеризации. Более удобные инициаторы — тетрабутилдифенилэтан и подобные ему соединения.

Образование свободных радикалов в окислительно-восстановительных системах

Эффективными инициаторами полимеризации являются разнообразные окислительно-восстановительные системы (ОВС), в к-рых свободные радикалы возникают в результате бимолекулярных или более сложных реакций между окислителем и восстановителем. Основное преимущество этих систем перед другими инициаторами — малая энергия активации образования радикалов, составляющая ок. 42 *кдж/моль* (10 *ккал/моль*) вместо 125—170 *кдж/моль* (30—40 *ккал/моль*) при термич. диссоциации таких инициаторов, как перекиси. В соответствии с этим ОВС могут применяться в широких температурных интервалах. Кроме того, в этих системах легко регулировать скорости процесса путем подбора концентраций компонентов.

Явление окислительно-восстановительного инициирования полимеризационных процессов было впервые открыто в Советском Союзе в 1938—1939 в работах, проведенных под руководством Б. А. Долгоплоска. Было установлено, что полимеризация бутадиена в водных эмульсиях под влиянием диазоаминобензола сильно ускоряется при дополнительном введении в систему углеводов.

Состав ОВС весьма разнообразен. В качестве окислителей используют различные перекиси, гидроперекиси, диазоаминосоединения, хлораты, хроматы, перманганаты и др.; в качестве восстановителей — закисные соли металлов, диенолы, сульфиты, сульфоксилаты, оксикарбонильные соединения и др. ОВС используют для инициирования полимеризации не только в водных эмульсиях, но и в углеводородных средах, а также для инициирования радикальных процессов структурирования и деструкции полимеров и в органич. синтезе.

ОВС по механизму действия м. б. разбиты на 3 основных типа:

1. Реакция между окислителем и восстановителем приводит к образованию одного радикала:

$$ROOH + Me^{n} \longrightarrow RO^{\cdot} + Me^{n+1} + HO^{-}$$

$$ROOH + Me^{n+1} \longrightarrow ROO^{\cdot} + Me^{n} + H^{+}$$

$$Me^{n+1} + RH \longrightarrow R^{\cdot} + Me^{n} + H^{+}$$

$$Cr^{6+} + As^{3+} \longrightarrow {}^{\cdot}Cr^{4+} + As^{5+}$$

В системах этого типа участвуют ионы металлов переменной валентности, причем реакция всегда сопровождается переходом металла в низшую или высшую степень окисления.

2. Бимолекулярная реакция между окислителем и восстановителем сопровождается образованием двух радикалов:

$$ROOH + AH \longrightarrow RO^{\cdot} + H_2O + A^{\cdot}$$

Благодаря образованию стабильного радикала $A^{\cdot}$ и продуктов экзотермич. окисления эта реакция энергетически более выгодна, чем термич. разложение гидроперекиси.

3. Реакция между компонентами системы непосредственно не приводит к образованию свободных радикалов. Первичным продуктом реакции является новое промежуточное соединение, термически менее стойкое, чем исходные продукты, и легко диссоциирующее на

свободные радикалы:

$$C_6H_5NHN{=}NR+H_2O \longrightarrow C_6H_5NH_2+RN{=}N{-}OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R^{\cdot}+N_2+OH$$
$$ROOH+R'_2NH \longrightarrow H_2O+RO{-}NR'_2 \longrightarrow RO^{\cdot}+R'_2N^{\cdot}$$
$$O_2+AH_2 \longrightarrow A+HOOH \longrightarrow HO^{\cdot}$$
$$S_8+AH_2 \longrightarrow A+HS_nH \longrightarrow HS^{\cdot}$$

Наиболее распространены системы первого и третьего типов.

Свободные радикалы, образующиеся при взаимодействии компонентов ОВС, обнаруживаются в полимере в виде концевых групп (гидроксильных, карбоксильных, амино- и сульфогрупп и др). В связи с этим ОВС могут быть использованы для синтеза полимеров, содержащих функциональные группы.

Системы «перекись+соль металла». К этой группе относятся необратимые и обратимые системы, генерирующие свободные радикалы при разложении различных перекисей и гидроперекисей под влиянием солей металлов переменной валентности.

Система $H_2O_2+Fe^{2+}$ (реактив Фентона). Эта система инициирует окисление различных органич. соединений и полимеризацию виниловых мономеров в водных р-рах и в эмульсиях при 20°С.

Распад перекиси водорода каталитически ускоряется солями металлов переменной валентности (Fe, Cu, Co и др). Схема распада может быть представлена след. ур-ниями:

1. $Fe^{2+}+HOOH \longrightarrow Fe^{3+}+{}^{-}OH+{}^{\cdot}OH$
2. $HOOH+HO^{\cdot} \longrightarrow HOO^{\cdot}+H_2O$
3. $Fe^{2+}+{}^{\cdot}OH \longrightarrow Fe^{3+}+HO^{-}$
4. $Fe^{3+}+HOO^{\cdot} \longrightarrow Fe^{2+}+O_2+H^{+}$

При избытке закисного железа 1 *кмоль* (1 *моль*) перекиси водорода окисляет 2 *кмоль* (2 *моль*) Fe^{2+}, т. е. протекают только реакции 1 и 3.

При увеличении концентрации мономера от 0 до значительной число *кмоль* (*моль*) Fe^{2+}, окисляемых 1 *кмоль* (*моль*) H_2O_2, соответственно падает от 2 до 1. Следовательно, мономер «конкурирует» с Fe^{2+} в реакции с гидроксильным радикалом, напр.:

$$HO^{\cdot}+Fe^{2+} \longrightarrow HO^{-}+Fe^{3+}$$
$$HO^{\cdot}+CH_2{=}CHX \longrightarrow HOCH_2\dot{C}HX$$

При избытке мономера первая реакция подавляется.

Оптимальное молярное соотношение между Fe^{2+} и H_2O_2 для инициирования полимеризации равно 1. При недостатке Fe^{2+} полимеризацию осуществить не удалось. Нет также надежных данных о возможности использования для И. п. системы $H_2O_2+Fe^{3+}$. Следует иметь в виду, что в последнем случае реакция сопровождается выделением кислорода.

Системы ROOH (или $RC(=O)-O-O-C(=O)R$)$+Fe^{2+}$ получили более широкое применение. Нек-рые из них обладают очень высокой активностью и позволяют проводить полимеризацию с достаточной скоростью при темп-рах до —50° С. Распад перекисей (гидроперекисей) под влиянием Fe^{2+} протекает аналогично реакции H_2O_2 с Fe^{2+}

$$ROOH+Fe^{2+} \longrightarrow RO^{\cdot}+Fe^{3+}+HO^{-}$$
$$RC(=O)-O-O-CR+Fe^{2+} \longrightarrow RC(=O)-O^{\cdot}+RC(=O)-O^{-}+Fe^{3+}$$

Такие реакции протекают с очень высокой скоростью.

Наибольшая скорость и глубина полимеризации достигаются при эквимолекулярном соотношении компонентов системы. Энергия активации распада перекиси в этих условиях равна 42—50 *кдж/моль* (10—12 *ккал/моль*) вместо 117—126 *кдж/моль* (28—30 *ккал/моль*) при термич. распаде.

Перекиси и гидроперекиси солями окисного железа разлагаются лишь при повышенных темп-рах (70—100° С). Простые системы из гидроперекисей и растворимых солей Fe^{2+} также мало эффективны для полимеризации.

В связи с высокой скоростью реакции $ROOH+Fe^{2+}$, приводящей к образованию в начальной стадии очень большого количества свободных радикалов, полимеризация характеризуется очень короткими цепями и практически прекращается уже при низкой глубине превращения мономеров. Эффективное использование систем рассматриваемого типа для инициирования полимеризации в водных эмульсиях м. б. достигнуто путем регулирования скорости взаимодействия компонентов системы за счет применения комплексных соединений Fe^{2+}, большей частью пирофосфатных и этилендиаминтетраацетатных. В ряде случаев комплексы м. б. заменены нерастворимыми в воде солями закисного железа, напр. силикатом, миристатом, сернистым железом. Значительное повышение эффективности систем достигается при использовании моногидроперекисей триизопропилбензола, диизопропилбензола, фенилциклогексана и др.

Системы из гидроперекисей и комплексных солей закисного железа представляют существенный технич. интерес для инициирования полимеризации в эмульсиях при низких темп-рах. Так, при использовании больших количеств жирнокислых мыл полимеризация смеси дивинила со стиролом в присутствии гидроперекиси фенилциклогексана и этилендиаминтетраацетатного комплекса Fe^{2+} может быть проведена при 5°С за 15—20 *мин* и при —10°С за 75 *мин*.

Система $K_2S_2O_8+Me^{n}$. Распад персульфатов и полимеризация под их влиянием ускоряются в присутствии солей металлов переменной валентности (железа, серебра и др.). Персульфаты реагируют с Fe^{2+} так же, как и перекись водорода. При быстром смешении водных р-ров персульфата и закисного железа 1 *кмоль* (1 *моль*) персульфата окисляет соответственно 2 *кмоль* (2 *моль*) Fe^{2+}:

$$S_2O_8^{2-}+Fe^{2+} \longrightarrow SO_4^{\cdot-}+SO_4^{2-}+Fe^{3+}$$
$$SO_4^{\cdot-}+Fe^{2+} \longrightarrow SO_4^{2-}+Fe^{3+}$$
$$\overline{S_2O_8^{2-}+2Fe^{2+} \longrightarrow 2SO_4^{2-}+2Fe^{3+}}$$

В присутствии мономера (напр., акрилонитрила) молярное отношение окисленного Fe^{2+} к израсходованному персульфату приближается к 1, т. к. ион-радикал инициирует полимеризацию:

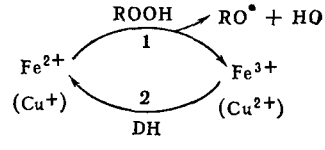
$$SO_4^{\cdot-}+CH_2{=}CHX \longrightarrow {}^{-}O_4S{-}CH_2{-}\dot{C}HX$$

При полимеризации системой «персульфат+Ag^{+}» инициирование обусловлено образованием гидроксильных радикалов:

$$S_2O_8^{2-}+Ag^{+} \longrightarrow 2SO_4^{2-}+Ag^{3+}$$
$$Ag^{3+}+2H_2O \longrightarrow Ag^{+}+2HO^{\cdot}+2H^{+}$$

Обратимые системы с участием солей металлов переменной валентности. Серьезный недостаток рассмотренных выше бинарных систем — необходимость применения заметных количеств солей железа, которые, частично попадая в полимер, ускоряют его окислительное старение. Уменьшение количества вводимых солей железа достигается применением восстановителя, обеспечивающего перевод Fe^{+3} в Fe^{2+} при низких темп-рах.

Системы, содержащие перекись (гидроперекись), восстановитель (DH) и небольшое количество солей железа (или меди), получили название обратимых. Механизм их действия можно представить в виде след. схемы:



Свободные радикалы, инициирующие полимеризацию, образуются только в реакции 1, протекающей с большой скоростью при низких темп-рах. Возникающие ионы Fe^{3+} снова переводятся в Fe^{2+} при взаимодействии с восстановителем.

Непосредственная реакция между гидроперекисью (перекисью) и восстановителем, а также реакция $ROOH + Fe^{3+}$ при низких темп-рах протекают с незначительной скоростью. Роль отдельных реакций в механизме действия обратимых систем наглядно иллюстрируется на примере системы, состоящей из гидроперекиси изопропилбензола, диоксималеиновой к-ты и соли железа (рис. 2).

Так. обр., небольшие количества соли железа (или др. металла) обеспечивают разложение больших количеств перекиси. В обратимых системах окислитель и восстановитель берутся в эквивалентных количествах, а соотношение между солью металла и гидроперекисью много меньше 1 [молярная концентрация 0,1—0,001% и

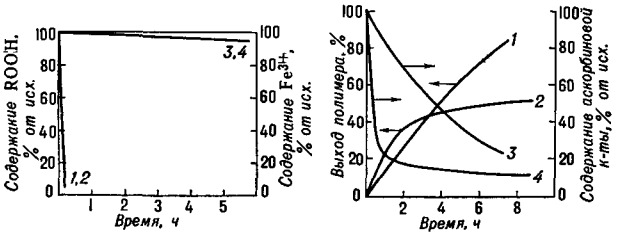


Рис 2 (слева). Кинетика реакций в водных р-рах при 0° С в кислой среде *1* — гидроперекись изопропилбензола + Fe^{2+}, *2* — диоксималеиновая к-та + Fe^{3+}, *3* — гидроперекись изопропилбензола + диоксималеиновая к-та, *4* — гидроперекись + Fe^{3+}

Рис. 3 (справа). Кинетика полимеризации бутадиена (*1,2*) и расход аскорбиновой кислоты (*3,4*) *1,3* — соль Мора, молярная концентрация 0,02% к гидроперекиси, *2,4* — соль Мора, 0,07% к гидроперекиси.

меньше (от содержания перекиси)]. Варьируя это соотношение, можно регулировать общую скорость реакции взаимодействия и скорость полимеризации. Рис. 3 иллюстрирует это положение на примере системы, состоящей из гидроперекиси изопропилбензола, аскорбиновой к-ты и соли Мора.

При полимеризации бутадиена в водной эмульсии при молярной концентрации соли Мора 0,02% к гидроперекиси наблюдается равномерный расход компонентов во времени (кривая *3*). Этому соответствует равномерное течение полимеризации (кривая *1*). Повышение молярной концентрации соли Мора до 0,07% к гидроперекиси существенно меняет кинетику обоих процессов. Полимеризация, идущая в начальный период с большой скоростью, затем практически прекращается, что связано с быстрым расходом компонентов окислительно-восстановительной системы. Этот пример свидетельствует о необходимости подбора оптимального соотношения компонентов.

В связи с тем, что реакция Fe^{2+} с гидроперекисью (перекисью) протекает очень быстро, общая скорость окислительно-восстановительной реакции при прочих равных условиях определяется скоростью восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+}, т. е. активностью восстановителя. Очень высокой восстанавливающей способностью обладают диоксималеиновая и аскорбиновая к-ты. С их участием полимеризация м. б. осуществлена в водных эмульсиях при температуре —50°С как в кислых, так и в щелочных средах, причем минимум активности соответствует pH7. Этому соответствует и минимальная скорость взаимодействия компонентов ОВС.

Различные варианты обратимых окислительно-восстановительных систем, предложенных для И. п., отличаются гл. обр. природой восстановителя. Помимо уже указанных диоксималеиновой и аскорбиновой к-т, рекомендовались глюкоза, фруктоза, сорбоза и др. углеводы, диоксиацетон, сульфоксилат ($NaHSO_2 \cdot CH_2O \times \times 2H_2O$), монооксиацетон, ацетоин, глицериновый альдегид, глиоксаль, сульфгидрид натрия, сернистый натрий, гидразин и др. В отличие от систем $ROOH + Fe^{2+}$, в обратимых системах могут использоваться не только закисные, но и окисные соли металла, как ионные, так и комплексные.

Обратимые системы с участием перекисей или гидроперекисей, солей металлов переменной валентности, растворимых в углеводородах, и органич. восстановителей м. б. применены для И. п. стирола, метилметакрилата и др. мономеров в углеводородных средах, а также для инициирования структурирования полимеров и окисления ненасыщенных соединений. Отсутствие воды сказывается прежде всего в замедлении восстановления Me^{n+1} в Me^{n}, в связи с чем указанные процессы в этих случаях эффективно протекают, как правило, при более высоких темп-рах (20—50°С). Общая скорость процесса зависит от восстанавливающей способности восстановителя и концентрации соли металла. Механизм действия систем типа перекись бензоила — бензоин — нафтенат железа подобен механизму действия обычных обратимых систем (см. выше). Окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} гидроперекисью и перекисью бензоила в углеводородных средах протекает практически мгновенно даже при —70°С. Восстановление Fe^{3+} в Fe^{2+} в случае бензоина — бимолекулярная реакция с энергией активации 84 *кдж/моль* (20 *ккал/моль*). Кажущаяся энергия активации разложения гидроперекиси в системе

$$Fe^{2+} \underset{\text{Бензоин}}{\overset{ROOH}{\rightleftharpoons}} Fe^{3+}$$ составляет 75 *кдж/моль* (18 *ккал/моль*)

против 117 *кдж/моль* (28 *ккал/моль*) для термич. разложения гидроперекиси. Близость значений энергии активации разложения гидроперекиси в присутствии всех компонентов системы и энергии активации восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} бензоином иллюстрирует определяющую роль последней реакции в кинетике действия системы в целом. В связи с этим применение более сильных восстановителей, напр. диэтилового эфира диоксималеиновой к-ты, приводит к повышению эффективности системы.

Особый интерес представляют системы, состоящие из гидроперекисей и незначительных количеств солей металлов переменной валентности в отсутствие восстановителей. Нафтенаты Co, Cu, Pd, Mn, Ag, Pb, Cr, Ni и Fe при темп-рах $\geqslant 40°$ С в углеводородных р-рах вызывают разложение гидроперекисей и инициирование полимеризационных и окислительных процессов. Активность металлов в указанном ряду падает от кобальта к железу. Для обеспечения необходимой скорости полимеризации при 70° С молярная концентрация нафтенатов Cr, Ni или Fe должна составлять около 50% к гидроперекиси; в случае нафтенатов Co и Cu или Pb тот же эффект достигается при молярной концентрации соли 0,1%. Увеличение концентрации солей сверх оптимального ведет к быстрому непроизводительному распаду гидроперекиси, в результате чего полимеризация почти полностью прекращается. В этих системах развивается обратимый цикл попеременного окисления и восстановления металла гидроперекисью:

Общая скорость процесса определяется скоростью реакции 2. С солями Co, Cu, Pd она протекает с заметной скоростью при темп-рах $\geqslant 40°$ С, с солями других металлов — при более высокой темп-ре (70—80° С).

Системы «окисная соль металла + восстановитель (RH)». Описаны системы для полимеризации различных виниловых мономеров, в к-рых свободные радикалы генерируются при взаимодействии окисных соединений металлов (Co^{3+}, Fe^{3+}, Ce^{4+}, Mn^{3+}, Cr^{6+} и др.) с различными восстановителями. Напр., восстановление Fe^{3+} углеводородами инициирует полимеризацию изопрена при 100 °С:

$$CH_2{=}CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2 + Fe(\text{нафт})_3 \longrightarrow CH_2{=}CH-\underset{\underset{\cdot CH_2}{|}}{C}{=}CH_2 + Fe(\text{нафт})_2$$

Соединения Ce^{4+} в сочетании с формальдегидом, спиртами и др. восстановителями инициируют полимеризацию акрилонитрила, метилметакрилата, метакрилата при 15—30° С:

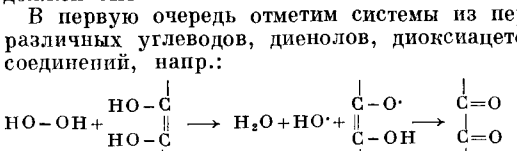
$$Ce^{4+} + AH \longrightarrow Ce^{3+} + A\cdot \xrightarrow{+M} AM\cdot$$

Пирофосфат Mn^{3+} в сочетании с гликолями, альдегидами, щавелевой к-той и др. инициирует полимеризацию акрилонитрила:

$$Mn^{3+} + AH \longrightarrow Mn^{2+} + A \xrightarrow{+M} AM\cdot$$

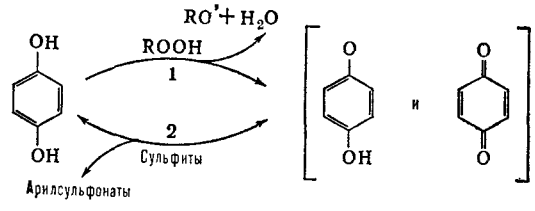
Системы «перекись + восстановитель (не соль металла)». Эти системы относятся ко второму типу ОВС, в к-рых реакция между окислителем и восстановителем приводит к образованию двух радикалов, один из к-рых должен быть стабильным.

В первую очередь отметим системы из перекисей и различных углеводов, диенолов, диоксиацетона и др. соединений, напр.:



Нек-рые из этих систем вызывают эффективную полимеризацию при 40—50° С. Не исключена возможность, что эти системы действуют с участием незначительных количеств солей железа, к-рые могут попасть в систему в качестве примесей.

Наиболее интересна в теоретич. и практич. отношении система, состоящая из гидроперекиси изопропилбензола (или другой гидроперекиси), гидрохинона (или хинона) и сульфита. Она реализована в пром-сти для И. п. смесей бутадиена со стиролом в водных эмульсиях при 5° С (для получения бутадиен-стирольного каучука СКС-30 А). Механизм действия этой системы м. б. представлен след. схемой:



Реакция 1 в щелочных водных средах протекает с заметной скоростью уже при —15° С.

Ингибирующее действие хиноидных продуктов окисления устраняется введением третьего компонента, способного восстанавливать хиноидные и семихиноидные формы в бензоидные (сульфитов, бисульфитов и др.).

Реакция 2 протекает практически мгновенно, приводя к образованию гидрохинона и его сульфопроизводных. Роль реакции непосредственного взаимодействия между гидроперекисью и сульфитами невелика, что доказано наличием в продуктах окисления лишь весьма незначительного количества сульфатов. Реакция между гидроперекисью и сульфитом натрия не является источником радикалов для инициирования полимеризации (рис. 4, кривая 1). Лишь введение в систему гидрохинона приводит к И. п. почти с такой же скоростью, как и при одновременном введении всех компонентов системы (кривая 3). Возможность полимеризации под влиянием системы «ROOH + гидрохинон» (кривая 2) обусловлена удалением бензохинона вследствие восстановления аммиаком и реакции Дильса — Альдера; дополнительное введение сульфита приводит к резкому возрастанию скорости.

Можно отметить двойственную роль гидрохинона и продуктов его окисления: 1) в качестве восстановителя, реагирующего с перекисями, гидрохинон проявляет активирующие функции; 2) участвуя непосредственно или через хиноидные продукты окисления в актах передачи цепи с имеющимися в системе свободными радикалами, он играет роль ингибитора полимеризации.

Бинарные системы «перекись (персульфат) + гидрохинон» при-

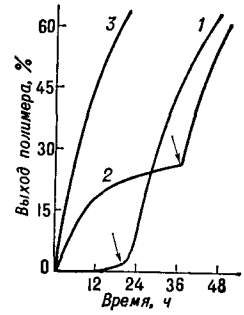


Рис. 4 Роль отдельных компонентов окислительно-восстановительной системы при инициировании сополимеризации бутадиена со стиролом (стрелками указаны моменты введения в систему гидрохинона на кривой 1 и сульфита на кривой 2). 1 — гидроперекись изопропилбензола + сульфит натрия; 2 — гидроперекись изопропилбензола + гидрохинон; 3 — гидроперекись изопропилбензола + сульфит натрия + гидрохинон.

меняют для И. п. акрилонитрила и метакриловой к-ты в водных р-рах. Такие системы активны лишь в кислых средах; нек-рые из них эффективны для полимеризации при 0° С. К этому типу относятся системы, содержащие перекись водорода или гидроперекиси в сочетании с сульфитами, сернистой к-той, формальдегидсульфоксилатом натрия (ронгалитом), меркаптанами. Реакция между гидроперекисью изопропилбензола и SO_2 в водных р-рах при 0—5° С протекает практически мгновенно:

$$ROOH + SO_2 \longrightarrow RO\cdot + (SO_3H)\cdot$$

$$RCH{=}CH_2 + (SO_3H)\cdot \longrightarrow R\dot{C}H-CH_2-SO_3H$$

Система «гидроперекись изопропилбензола + ронгалит» эффективна для полимеризации смесей бутадиена с акрилонитрилом и др. мономеров в кислых средах при 20—30° С. Инициирование связано с непосредственной реакцией гидроперекиси с сульфоксиловой к-той, образующейся в результате диссоциации ронгалита:

$$NaHSO_2\,CH_2O \longrightarrow NaHSO_2 + CH_2O$$

$$NaHSO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2SO_2 + NaHSO_4$$

$$ROOH + H_2SO_2 \longrightarrow RO\cdot + [S(OH)_3]\cdot$$

Определенный интерес для возбуждения полимеризации в углеводородных безводных средах представляют системы из перекисей или гидроперекисей и сульфиновых к-т или их производных: α-аминосолей, α-окисей и α-аминосульфонов.

Весьма интересны ОВС, возникающие при взаимодействии перекисей с аминами. Последние сильно ускоряют распад перекиси бензоила, причем реакция протекает со скоростью, значительно превышающей скорость распада в других средах. В определенных условиях, напр. при использовании *трет*-ароматич. аминов (диметиланилина), эту реакцию удалось использовать для И. п. стирола, метилметакрилата, полимер-мономерных смесей при 0—37° С и даже при —40° С.

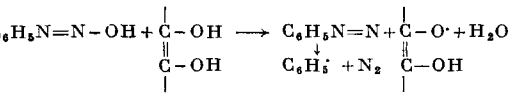
Системы с участием диазоаминосоединений. Системы, содержащие диазоаминобензол и активаторы его распада, были первыми, применеными для И. п. в эмульсии. По степени влияния на скорость разложения диазоаминобензола и, следовательно, на полимеризацию активаторы располагаются в след. ряд: аскорбиновая кислота > гидрохинон > пирогаллол > фруктоза > глюкоза.

Рассматриваемые системы реализуются только в водных средах. Представляется наиболее вероятным, что вода вызывает образование диазогидрата в результате гидролитич. распада диазоаминобензола или образовавшегося О-азосоединения:

$$C_6H_5NHN{=}NC_6H_5 + H_2O \longrightarrow C_6H_5NH_2 + C_6H_5N{=}NOH$$
$$C_6H_5N{=}NOA + H_2O \longrightarrow C_6H_5N{=}N{-}OH + AH$$

(A — фрагменты диенола, гидрохинона).

Свободные радикалы в этом случае возникают при взаимодействии диазогидрата, играющего роль окислителя, с восстановителем, напр.:



Системы с участием диазоаминобензола и активаторов эффективны для И. п. в эмульсиях при 30—60° С и в этом отношении они значительно уступают системам с участием гидроперекисей, которые позволяют проводить полимеризацию при значительно более низких температурах.

Можно также отметить след. системы: диазоаминобензол + органич. к-та, вызывающие полимеризацию стирола при 70° С; ациларилнитрозоамины + соли закисного железа — для полимеризации в кислых средах; диазотиоэфиры + железосинеродистый калий — для сополимеризации бутадиена со стиролом. В последнем случае можно полагать, что механизм распада аналогичен механизму распада диазоаминосоединений:

$$C_6H_5SN{=}NR + HOH \longrightarrow C_6H_5SH + RN{=}NOH \longrightarrow R^{\cdot} + N_2 + HO.$$

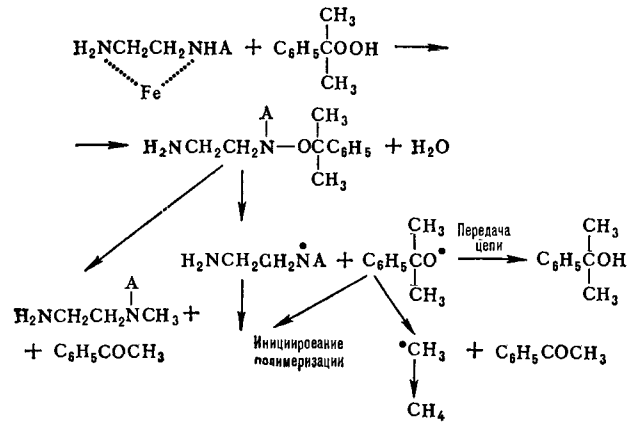
Системы с участием этилендиамина и полиэтиленполиаминов. Выше уже отмечалось, что первичные, вторичные и третичные амины сильно ускоряют распад перекиси бензоила. Однако эти реакции не удалось применить для возбуждения полимеризации при низких темп-рах. Значительный успех в этом отношении был достигнут при использовании полиэтиленполиаминов, причем активными оказались только те соединения, в к-рых аминогруппы разделены не более чем двумя атомами углерода; кроме того, молекула должна содержать аминогруппы с различной степенью замещения (первичные и вторичные или первичные и третичные), напр. $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ (диэтилентриамин), $H_2N(CH_2CH_2NH)_2CH_2CH_2NH_2$ (триэтилентетрамин), $H_2N(CH_2CH_2NH)_3CH_2CH_2NH_2$ (тетраэтиленпентамин).

Наличие в молекуле полиэтиленполиамина группировки $>N{-}CH_2CHR{-}N<$ значительно увеличивает его активность. На кинетику взаимодействия гидроперекиси с полиэтиленполиаминами и на кинетику полимеризации большое влияние оказывают соли Fe, Cu, Pb, Cr. Реакция между полиэтиленполиаминами (или этилендиамином) и гидроперекисями в присутствии очень небольших количеств солей железа может быть эффективно использована для И. п. в эмульсиях при темп-ре $\leqslant 0°$ С.

При рассмотрении механизма действия полиэтиленполиаминных систем необходимо учитывать возможную роль комплексов амина с солями железа следующей структуры:

$$-HN{-}CH_2{-}CH_2{-}NH{-}$$
$$Fe^{3+}$$

Для объяснения механизма инициирования полимеризации полиаминными системами были предложены различные варианты, основанные на предположении, что свободные радикалы возникают непосредственно в стадии окислительно-восстановительной реакции (Спольский, Вильямс). Долгоплоск с сотр. установил, что активирующее действие оказывают не закисные, а окисные соли железа, и что полиамины при низких темп-рах не восстанавливают Fe^{3+} в Fe^{2+}. Это исключает возможность развития процесса по типу обратимых систем. При введении в систему солей железа они мгновенно окисляются гидроперекисями в окисные соли и только последние принимают участие в развитии процесса. Инициирование полимеризации в этой системе не связано с первичной стадией разложения гидроперекиси; полимеризация идет только после ее полного израсходования. Эффект инициирования объясняется, по-видимому, образованием нового промежуточного соединения неперекисного характера, термически менее стойкого, чем исходная гидроперекись. Механизм действия системы можно представить в след. виде:



Система из тетраэтиленпентамина, этилендиаминтетраацетата натрия, Fe^{2+} и гидроперекиси диизопропилбензола может инициировать полимеризацию в эмульсиях при очень низкой температуре (до —100° С) при применении в качестве эмульгирующей среды 5—15-процентного р-ра аммиака.

Системы с участием кислорода. Существенный теоретический и практический интерес представляют окислительно-восстановительные системы, содержащие кислород и различные восстановители в сочетании с солями металлов переменной валентности или без них. Такие системы являются весьма эффективными источниками свободных радикалов при сравнительно низких темп-рах и инициируют цепные радикальные процессы полимеризации и окисления.

При сополимеризации смесей бутадиена со стиролом (75 : 25) в водных эмульсиях в присутствии систем кислород — соль Мора — восстановитель (глюкоза, ронгалит, тиосульфат и др.) при 40°С процесс протекает наиболее эффективно в присутствии всех трех компонентов, причем количество кислорода не должно превышать некоторого предельного значения. При избытке кислорода наблюдается ингибирование процесса. Полимеризация в присутствии таких систем может проводиться и в углеводородных средах.

Реакция между компонентами системы с участием кислорода и восстановителей, в присутствии солей железа или без них, протекает через стадии образования перекиси водорода или продуктов ее распада — радикалов $HO^{\cdot}$ или $HO_2^{\cdot}$. По механизму действия такие системы были разбиты на 2 группы. В системах первой группы первичный акт окисления, по-видимому, является простой бимолекулярной реакцией:

$$DH_2 \xrightarrow{O_2} H_2O_2 \xrightarrow{Fe^{2+}} HO^{\cdot} \text{ и } HO_2^{\cdot}$$

Роль солей железа или других металлов переменной валентности состоит в ускорении распада перекиси водорода. Системы второй группы действуют с участием солей металлов переменной валентности и восстановите-

лей, способных переводить окисные соли металлов в закисные:

$$Fe^{3+} \xrightarrow{DH_2} Fe^{2+} \xrightarrow{O_2} \left| \begin{matrix} Fe^{3+}O_2 \\ \uparrow \\ FeO^{2+} \end{matrix} \right| \xrightarrow{DH_2} Fe^{2+} + HO_2^{\bullet}\ (HO^{\bullet})$$

Первым актом, несомненно, является реакция между восстановителем и Fe^{3+}, к-рая в углеводородных средах протекает с достаточной скоростью при 20—50°С. Вторая стадия процесса — окисление закисной соли железа кислородом, протекающее в углеводородных средах очень быстро уже при 0°С.

Описана полимеризация метилметакрилата, стирола, акрилонитрила, метилакрилата и др. мономеров под влиянием карбоновых к-т, их ангидридов или хлорангидридов в сочетании с третичными аминами, напр. диметиланилином. Полимеризация проводится при 30—60° С в углеводородных средах или в водных эмульсиях. Полагают, что активный центр, инициирующий полимеризацию, образуется при распаде промежуточного соединения, возникающего при взаимодействии компонентов (*комплекса с переносом заряда*):

$$-\overset{|}{\underset{|}{N}} + HOCOR \rightleftharpoons -\overset{|}{\underset{|}{N^{+}}} + HO^{-} + \overset{\bullet}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}-R$$

Энергия активации полимеризации метилметакрилата в водной эмульсии в присутствии системы «бензойная к-та — диметиланилин» составляет 42 *кдж/моль* (10 *ккал/моль*).

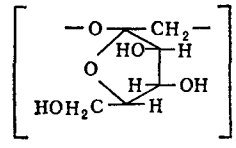
Лит Багдасарьян Х. С., Теория радикальной полимеризации, 2 изд, М., 1966, Уоллинг Ч., Свободные радикалы в растворе, пер. с англ, М, 1960, Хавкинс Э. Дж. Э., Органические перекиси, их получение и реакции, пер. с англ., М.— Л., 1964, Bacou R. G., Quart. Rews, 9, № 3, 287 (1955), Konar R. S. C., Palit S. R., J Indian Chem. Soc., 38, № 7, 481 (1961), Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Химич. наука и пром-сть, 2, № 3, 280 (1957)

Е. И. Тинякова

ИНКЛЮДИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (inclusion of cellulose, Zelluloseinklusion, inclusion de cellulose)— метод получения целлюлозы повышенной реакционной способности, заключающийся в ее обработке водой и последующем вытеснении воды органич. растворителями. При обработке водой или водным р-ром NaOH (активация) происходит набухание целлюлозы и разрыв значительного числа межмолекулярных водородных связей, что облегчает диффузию реагентов внутрь целлюлозных волокон и, следовательно, обусловливает повышенную реакционную способность инклюдированной целлюлозы. Однако присутствие воды делает невозможным проведение нек-рых химич. реакций. При удалении воды высушиванием волокна уплотняются и целлюлоза утрачивает повышенную активность. Поэтому воду вытесняют какой-либо водорастворимой жидкостью (ацетон, пиридин), к-рую при необходимости можно вытеснить неполярной жидкостью (бензол, циклогексан, сероуглерод). В результате такой обработки, к-рая и является собственно инклюдированием целлюлозы, межмолекулярные пространства в целлюлозе частично заполняются растворителем, непосредственное действие которого не вызывает набухания целлюлозы. Инклюдирующие агенты, молекулы к-рых имеют большой объем (пиридин, бензол), способны удерживаться волокном даже при продолжительном нагревании при 100° С в высоком вакууме. Количество агента, остающегося в волокне после сушки, не зависит от его полярности, поэтому невозможность удаления агента объясняют стерич. причинами. Присутствие молекул органич. растворителя в высушенном волокне препятствует сближению макромолекул и образованию водородных связей. Полярные жидкости с небольшим объемом молекул (метанол, ацетон) удаляются при нагревании в вакууме и, следовательно, не могут быть применены для И. ц.

Лит. Никитин Н. И.: Химия древесины и целлюлозы, М.— Л., 1962. Кленкова Н. И., в сб : Химия и технология производных целлюлозы, М., 1964, с. 151. *К. П. Хомяков.*

ИНУЛИН (inuline, Inulin, inuline) — *полисахарид*, построенный из остатков D-фруктофуранозы, связанных 2,1-связями. В молекуле И. содержится обычно один остаток D-глюкозы, к-рая занимает концевое положение и присоединена к фруктозе α-гликозилглюкозидной связью, вследствие чего И. не обладает восстанавливающей способностью.



И.— бесцветные двоякопреломляющие кристаллы (β-И.) или белый аморфный порошок (α-И.); мол. масса 5 000—6 000, $[\alpha]_D$от —35 до —40°. И. плохо растворим в холодной воде, хорошо — в горячей, не растворим в ацетоне и др. органич. растворителях. Водные р-ры И. обладают большой вязкостью.

И. гидролизуется к-тами и специфич. ферментами — инулазами. Получают его из инулиноносных растений (топинамбура или земляной груши, георгинов, цикория, коксагыза и др.). И. применяют в клинич. исследованиях и для получения фруктозы.

Лит. Методы химии углеводов, пер с англ., под ред Н К Кочеткова, М., 1967, Роминський І, Фруктоза та інулін, Київ, 1959. Handbuch der Pflanzenphysiologie, Bd 6, B — Göttingen — Heidelberg, 1958. *Л. И Линевич.*

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ — см. *Колебательная спектроскопия.*

ИОДНОЕ ЧИСЛО (iodine number, Jodzahl, indice d'iode) — масса иода (в *г*), присоединяющегося к 100 *г* полимера. Поскольку на холоду иод без катализатора присоединяется к олефиновым связям с трудом, в качестве реагента обычно используют монохлорид (метод Вийса) или монобромид (метод Гануса) иода. Для приготовления реактива Вийса 13 *г* иода растворяют в 1 *л* уксусной к-ты, после чего р-р продувают сухим хлором до характерного изменения окраски (резкое потемнение). Конечный продукт должен содержать иод и хлор в количестве, соответствующем монохлориду иода (допускается небольшой избыток иода, но недопустим даже незначительный избыток хлора). Для приготовления реактива Гануса 6,5 *г* измельченного иода помещают в однолитровую мерную колбу, прибавляют небольшое количество ледяной уксусной к-ты, 8 *г* брома, доливают ледяную уксусную к-ту до метки и взбалтывают содержимое колбы до полного растворения иода.

И. ч. по методу Вийса определяют след. образом: точную навеску (0,3—0,5 *г*) полимера растворяют в 20—30 *мл* растворителя ($CHCl_3$, CCl_4, *п*-дихлорбензол), приливают точное количество (ок. 25 *мл*) 0,2 н. р-ра реактива Вийса и выдерживают смесь в темноте (0,5—24 *ч*) при темп-ре ок. 20°С. Затем приливают 50—100 *мл* свежеприготовленного 10%-ного р-ра KI, свободного от иодатов, и при непрерывном перемешивании оттитровывают 0,1 н. р-ром тиосульфата натрия в присутствии крахмала до обесцвечивания водного и органич. слоев. И. ч. рассчитывают по ф-ле

$$\text{И.ч.} = \frac{0{,}1269\,(V_1 - V_2)\,N}{a}$$

где V_1 и V_2— объемы $Na_2S_2O_3$, пошедшие на титрование соответственно в холостом и рабочем опытах, *мл*; N — нормальность р-ра $Na_2S_2O_3$; a — навеска полимера, *г*; 0,1269 — масса иода, соответствующая 1 *мл* 1 н. р-ра $Na_2S_2O_3$, *г*. Методика определения и расчет И. ч. по методу Гануса аналогичны. И. ч. сложной смеси зависит от условий реакции, особенно от природы используемого растворителя, времени и темп-ры реакции и интенсивности освещения.

Все методы определения ненасыщенности в полимерах имеют определенные ограничевия по след. причинам: 1) пониженное (по сравнению с теоретическим) присоединение галогена к сопряженным двойным связям; 2) стерич. затруднения, создаваемые эфирными, карбо-

ксильными или электроотрицательными группами при двойной связи; 3) побочные реакции дегалогенирования, дегидрогалогенирования, замещения и др. Воспроизводимость результатов еще не означает, что количество галогена, израсходованного в опыте, точно соответствует содержанию олефиновых двойных связей в исследуемом полимере. Получаемые результаты нужно интерпретировать с большой осторожностью, сопоставляя их с данными измерений др. независимыми методами (напр., ИК-спектроскопии).

Лит., Organic analysis, v. 3, N. Y., 1963, p. 203; Аналитическая химия полимеров, пер. с англ., т. 1, М., 1963, с. 226, 511, т. 3, М., 1966, с. 82, Лосев И. П., Федотова О. Я., Практикум по химии высокополимерных соединений, М., 1962, Petrusová L., Štěpán V., Kössler I., Coll. Czech. Chem. Comm., **32**, 3034 (1967). *М. Г Чаусер.*

ИОНИТЫ, ионообменники, ионообменные сорбенты (ion exchangers, Ionenaustauscher, échangeurs d'ions) — вещества или материалы, способные к *ионному обмену* при контакте с р-рами электролитов. Большинство И.— твердые практически нерастворимые *полиэлектролиты* с аморфной или кристаллич. структурой. Они состоят из молекулярного каркаса (матрицы), несущего положительный или отрицательный заряд (фиксированные ионы), и противоположно заряженных подвижных ионов (противоионов), компенсирующих этот заряд. В обмене участвуют только противоионы, выделяемые ионитами в р-р взамен эквивалентного количества других ионов того же знака, поглощаемых из р-ра. Обмен ионов происходит в стехиометрич. соотношении, однако обменный процесс может сопровождаться адсорбционными явлениями и побочными химич. реакциями.

И. классифицируют по различным признакам: по химич. природе молекулярного каркаса — на неорганические и органические; по происхождению — на природные и синтетические; по знаку заряда обменивающихся ионов — на катиониты (поликислоты), аниониты (полиоснования) и амфолиты (амфотерные И., способные осуществлять как катионный, так и анионный обмен); по степени диссоциации ионогенных групп — на сильно- и слабокислотные (основные) катиониты (аниониты); в зависимости от того, однотипны или разнотипны ионогенные группы—на моно- и полифункциональные. Не все И. укладываются в эту классификационную схему. Отдельную группу составляют искусственные И., полученные химич. обработкой природных продуктов — угля, целлюлозы, лигнина и др. Многие И. по степени ионизации функциональных групп занимают промежуточное положение между сильно- и слабодиссоциированными. Существуют минерально-органич. И., к-рые состоят из органич. полиэлектролита на минеральном носителе или неорганич. ионообменника, диспергированного в полимерном связующем.

И. часто группируют по назначению, характерным особенностям строения или отдельным свойствам, напр. по типу ионогенных групп, макро- и микропористости, набухаемости, обменной емкости, стойкости к воздействию внешних факторов (темп-ры, радиации, агрессивных сред), истиранию, способности к избирательному извлечению ионов (селективности) и т. п.

Важнейший класс ионообменных сорбентов — синтетич. органич. иониты, так наз. *ионообменные смолы* (смоляные иониты, высокомол. ионообменники). Они получили наиболее широкое практич. применение благодаря сочетанию высоких эксплуатационно-технич. качеств с разнообразием физич. и химич. свойств. Среди ионообменных смол со специфич. свойствами можно выделить *комплексообразующие ионообменные смолы* (хелатные иониты, высокомол. комплексоны) и окислительно-восстановительные иониты (см. *Окислительно-восстановительные полимеры*). Последние по ряду свойств близки к *электронообменным полимерам* (электронообменники, редокситы), не являющимся ионитами.

Известны так наз. «жидкие иониты», представляющие собой растворы низкомолекулярных ионообменивающих веществ в органич. жидкостях. Обмен ионов между такими И. и р-ром электролита осуществляется через подвижную границу раздела двух жидких фаз и сходен с процессом экстракции.

Возможности практич. использования И. чрезвычайно многообразны. К важнейшим областям их промышленного применения относятся: различные виды водоподготовки, очистка сахаров и полиатомных спиртов, извлечение и очистка продуктов биологич. синтеза, извлечение и очистка металлов, очистка растворителей и химич. реагентов (в том числе широко используемых в производстве полимеров — формальдегида, фенола и др.), катализ, медицина, аналитич. контроль различных технологич. процессов.

Лит. Гельферих Ф., Иониты, пер. с нем., М., 1962, Салдадзе К М., Пашков А. Б., Титов В. С., Ионообменные высокомолекулярные соединения, М., 1960 (содержит классифицированный библ. обзор), Ионный обмен и его применение [Сб. статей, под ред. К. В. Чмутова], М., 1959, Гриссбах Р., Теория и практика ионного обмена, пер. с нем., М., 1963, Амфлетт Ч., Неорганические иониты, пер. с англ., М., 1966, Егоров Е. В., Усп. химии, **36**, № 7, 1281 (1967), Осборн Г., Синтетические ионообменники, пер. с англ., М., 1964 (содержит классифицированный библ. обзор), Тремийон Б., Разделение на ионообменных смолах, пер. с франц., М , 1967, Херинг Р., Хелатообразующие ионообменники, пер. с нем., М., 1971. *Л. А. Шиц.*

ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (ionic polymerization, ionische Polymerisation, polymérisation ionique) — полимеризация, в к-рой элементарный акт роста цепи является гетеролитическим. Подобные реакции, вызываемые различными полярными соединениями, сопровождаются разрывом ненасыщенных связей (C=C, C=O, C≡N и др.) или раскрытием циклов, содержащих гетероатомы (кислород, азот, серу). Благодаря этому в ионную полимеризацию удается вовлечь гораздо более широкий круг мономеров, чем в полимеризацию радикального типа.

В зависимости от знака заряда на концевом атоме растущей цепи И. п. подразделяют на анионную, протекающую под влиянием возбудителей основного характера (см. *Анионная полимеризация*), и катионную, вызываемую кислотными агентами (см. *Катионная полимеризация*). Процессы обоих типов могут быть осуществлены без введения специальных инициирующих веществ под действием ионизирующего излучения (см. *Радиационная полимеризация*), а также электрич. тока.

Активные центры при И. п. являются полярными образованиями, компоненты к-рых обычно наз. растущим ионом (R^+ или R^-) и противоионом (A^- или B^+). Сила взаимодействия и, следовательно, характер связи между этими компонентами зависят от их свойств и от природы реакционной среды. Так, активный центр может представлять собой молекулу с поляризованной связью I или ионную пару II, в к-рой действует лишь электростатич. притяжение между ионами; в средах с высокой полярностью может происходить частичная диссоциация II на свободные ионы III:

Катионные активные центры	Анионные активные центры	
$R^{\delta+}A^{\delta-}$	$R^{\delta-}B^{\delta+}$	I
R^+, A^-	R^-, B^+	II
R^+	R^-	III

Свободные ионы отличаются существенно большей относительной активностью, чем ионные пары, вследствие чего реакционная способность активных центров в И. п., в отличие от радикальной полимеризации, в высокой степени зависит от свойств реакционной среды.

Многим полимеризующимся системам, относящимся к ионному типу, свойственно отсутствие реакций обрыва и передачи цепи (см. *Живущие полимеры*). Такая особенность типична для ненасыщенных углеводородов (анионные системы), органич. окисей (анионные и катионные

системы) и для некоторых других гетероциклических мономеров.

И. п. часто отличается высокой стереоспецифичностью (см. *Стереоспецифическая полимеризация*), т. е. способностью приводить к образованию *стереорегулярных полимеров*. Наиболее эффективны в этом отношении каталитич. комплексы на основе переходных металлов, к-рые по механизму действия относятся к координационно-ионному типу (см. *Координационно-ионная полимеризация*).

Лит Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л., Физика и химия макромолекул, М.— Л., 1965, Арест-Якубович А. А., Успехи в области ионной полимеризации, в сб. Успехи химии полимеров, М., 1966, Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, пер. с англ., М., 1966, Шварц М., Анионная полимеризация, пер. с англ., М., 1971; Медведев С. С., Активные центры в процессах анионно-координационной полимеризации углеводородных мономеров, Усп. хим., 37, 1923 (1968), Ерусалимский Б. Л., Ионная полимеризация полярных мономеров, Л., 1970. *Б. Л. Ерусалимский.*

ИОННЫЙ ОБМЕН (ion exchange, Ionenaustausch, échange d'ions) — обратимый процесс стехиометрич. обмена ионами между двумя электролитами.

И. о. может быть как гомогенным (напр., при смешении р-ров электролитов), так и гетерогенным (при контакте р-ра электролита с твердой фазой, напр. с нерастворимой солью или ионитом). Обычно под И. о. понимают гетерогенный процесс, в к-ром твердой фазой является *ионит* — неорганич. или органич. полимерный нерастворимый продукт, содержащий группировки, способные к электролитич. диссоциации. При диссоциации такой ионогенной группировки образуется ионная пара, один ион к-рой, так наз. фиксированный ион, жестко связан ковалентной связью с полимерным каркасом («матрицей») ионита, а другой (противоион) подвижен и может обмениваться на ион контактирующего с ионитом р-ра. В зависимости от знака заряда противоиона иониты подразделяют на катиониты и аниониты. Катиониты (см. *Катионообменные смолы*) представляют собой полимерные к-ты и способны к обмену катионов, напр.:

$$2RSO_3^-Na^+ + CaCl_2 \rightleftarrows (RSO_3^-)_2Ca^{2+} + 2NaCl$$

Аниониты (см. *Анионообменные смолы*) можно рассматривать как полимерные основания, способные к обмену анионов:

$$[R(CH_3)_3N^+]_2SO_4^{2-} + 2NaCl \rightleftarrows 2R(CH_3)_3N^+Cl^- + Na_2SO_4$$

Явление И. о. впервые наблюдалось на почвах. В 1850 англичане Уэй и Томпсон сообщили о способности почвы обменивать ионы составляющих ее веществ на ионы, содержащиеся в контактирующих с ней р-рах. В этом заключалось принципиальное отличие И. о. от хорошо известного к тому времени явления адсорбции, при к-ром поглощение компонентов р-ра не сопровождается выделением никаких др. веществ. К явлению адсорбции формально близок процесс ионной сорбции, когда в обмен на поглощаемые ионы иониты выделяют в р-р взаимно нейтрализующиеся ионы H^+ или OH^-.

Начиная с 1935—36 широкое распространение получили синтетич. органич. иониты — *ионообменные смолы*. Они явились хорошим объектом для изучения закономерностей И. о.

Условия и закономерности. Первое необходимое условие для осуществления И. о.— диссоциация ионогенных групп ионита. Сильнокислотные катиониты и сильноосновные аниониты удовлетворяют этому требованию в водных средах при любых значениях pH. Слабокислотные катиониты с карбоксильными ионогенными группировками способны к И. о. только в нейтральных и щелочных р-рах, т. к. диссоциация карбоксильных групп в сильнокислых средах подавлена. Слабоосновные аниониты не способны к И. о. в щелочных средах. Обменная емкость таких анионитов постепенно растет с понижением pH равновесного р-ра и достигает нек-рого значения, называемого полной обменной емкостью ионита и определяемого числом *мг-экв* ионогенных групп, содержащихся в 1 *г* сухого ионита. Область работоспособности ионитов определяют по кривой потенциометрич. титрования, выражающей зависимость обменной емкости ионита от pH равновесного р-ра. Из этой же кривой м. б. рассчитана и кажущаяся константа диссоциации ионогенных групп, являющаяся важной характеристикой слабокислотных и слабоосновных ионитов. Значение pK равно значению pH внутри зерна ионита при 50%-ной нейтрализации ионогенных групп.

Постоянство значения полной обменной емкости ионита независимо от типа обменивающихся ионов отражает тот факт, что И. о. происходит в стехиометрич. соотношениях. Количество поглощенных ионов должно соответствовать числу вытесненных ионов. Отклонения от эквивалентности обмена указывают на протекание побочных процессов неионной (молекулярной) сорбции. Благодаря эквивалентности обмена в течение всего процесса сохраняется электронейтральность фаз, обменивающихся ионами.

Кроме pH равновесного р-ра, определяющего степень диссоциации ионогенных групп, на И. о. существенное влияние оказывает ряд др. факторов: структура ионита и его набухаемость, тип и размеры обменивающихся ионов, концентрация и темп-ра р-ра, комплексообразование, неионная сорбция и т. д.

Очень велико влияние набухаемости ионита, к-рая при прочих равных условиях определяется степенью поперечной сшитости каркаса. При очень большом числе поперечных связей набухаемость крайне мала, ионогенные группы, расположенные внутри гранулы ионита, недоступны для обменивающихся ионов. В этом случае обменная емкость ионита зависит от его уд. поверхности. Последняя м. б. повышена дроблением его зерен или созданием макропористых структур с высокоразвитой внутренней поверхностью (см. *Пористые ионообменные смолы*). При малой степени поперечной сшитости органич. иониты представляют собой сильно набухший гель с подвижными полимерными цепями, ионогенные группы к-рых доступны даже для таких крупных органич. ионов, какими являются ионы нек-рых антибиотиков и красителей.

Часть воды, содержащейся внутри гранулы ионита, сольватирует фиксированные ионы и противоионы и наз. гидратационной. Для гидратации, напр., одной сульфогруппы катионита требуется 4—6 молекул воды. Остальная часть воды, наз. «свободной», служит для транспортировки обменивающихся ионов. «Свободная» вода доступна и для неэлектролитов, находящихся во внешнем р-ре. Количество «свободной» воды в ионите быстро падает с увеличением степени поперечной сшитости каркаса, уменьшением числа и степени диссоциации ионогенных групп и увеличением концентрации внешнего р-ра.

Термодинамика. И. о.— обратимый процесс, приводящий, как правило, к установлению термодинамич. равновесия. Это обстоятельство позволяет легко регенерировать иониты после их использования. Катиониты регенерируют 0,2—0,5 н. р-ром к-ты, аниониты — р-ром щелочи, слабоосновные аниониты — р-ром соды. При средних степенях сшитости ионита положение ионообменного равновесия в значительной мере определяется природой обменивающихся ионов. Так, сродство сульфокатионитов к ионам металлов при малых концентрациях водных р-ров и невысоких темп-рах увеличивается с ростом валентности катионов в ряду $Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$, а при одинаковой валентности — с ростом атомного номера иона, напр.

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+, \quad Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$$

Сорбируемость органич. ионов увеличивается с ростом их объема:

$$NH_4^+ < CH_3NH_3^+ < (CH_3)_2NH_2^+ < (CH_3)_3NH^+ < (CH_3)_4N^+$$

Каждый последующий ион (В) в указанных рядах способен вытеснять из ионита любой из предыдущих ионов (А). Положение ионообменного равновесия определяется термодинамич. константой равновесия K:

$$K=\left(a_A/\bar{a}_A\right)^{1/z_A}\left(\bar{a}_B/a_B\right)^{1/z_B}>1$$

где a_A и a_B — активности ионов А и В в жидкой фазе; $\bar{a}_A$ и $\bar{a}_B$ — активности ионов А и В в фазе ионита; z_A и z_B — валентности ионов А и В. Ввиду невозможности определения истинных активностей ионов в фазе ионита на практике используют значения моляльных или молярных концентраций ионов А и В, получая по идентичному ур-нию соответствующие коэфф. равновесия, к-рые, однако, уже не являются термодинамич. константами.

Тепловой эффект И. о. (не сопровождающегося побочными процессами) обычно не превышает 4—8 *кдж/моль* (1—2 *ккал/моль*). Поэтому константа равновесия мало зависит от темп-ры и для данного ионита определяется природой обменивающихся ионов.

Как правило, сродство неорганич. ионов к иониту уменьшается с увеличением гидратации, а следовательно радиуса иона, что особенно заметно на ионитах с повышенной степенью сшитости. Это связано с тем, что проникновение сильно гидратированных ионов в фазу ионита вызывает увеличение его набухаемости, чему противодействуют упругие силы каркаса ионита. Напротив, сорбция ионов с меньшим радиусом не вызывает роста давления набухания. Обычно сорбция ионов, обладающих повышенным сродством к иониту, сопровождается уменьшением его набухаемости.

Ионит называют селективным по отношению к какой-либо группе ионов, если он проявляет к ним повышенное сродство. Это явление обычно связано с дополнительным (помимо электростатического) взаимодействием между ионом и ионитом: индукционным или дисперсионным (ван-дер-ваальсовым) взаимодействием, образованием комплексов, водородных связей и т. д. Дисперсионные взаимодействия между каркасом ионита и углеводородными радикалами иона обусловливают высокое сродство ионитов, особенно поликонденсационного типа, к крупным органич. ионам. Водородные связи между гидроксильными группами и атомами азота играют важную роль при сорбции фенолов анионитами. Комплексообразованием объясняется высокая селективность амфотерных ионитов с аминокислотными ионогенными группировками по отношению к катионам Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и т. д. Селективными комплексообразователями являются катиониты с фосфорнокислотными группировками (см. *Комплексообразующие ионообменные смолы*).

Кинетика. Если И. о. не осложнен побочными явлениями, то скорость его определяется не самим актом обмена ионами, скорость к-рого чрезвычайно велика, а диффузией сорбирующихся ионов из р-ра в фазу ионита и десорбирующихся ионов в обратном направлении. При низких концентрациях р-ра (<0,05 н.) определяющей является диффузия противоионов через тонкий слой р-ра у поверхности зерна ионита (внешнедиффузионная, или «пленочная», кинетика). В этом случае скорость процесса сильно зависит от скорости обтекания р-ром зерен ионита. При высоких концентрациях р-ра (>1 н.) определяющей является диффузия внутри зерна ионита (внутридиффузионная, или «гелевая», кинетика). При этом в транспортировке ионов участвует лишь «свободная» вода ионита. Коэфф. диффузии ионов в ней 10^{-9}—10^{-10} *м²/сек* (10^{-5}—10^{-6} *см²/сек*) близки к коэфф. диффузии в р-рах. Для двух- и трехвалентных ионов скорости установления ионообменного равновесия ниже, чем для одновалентных. Скорость И. о. возрастает с увеличением темп-ры и уменьшением диаметра гранул и степени их сшивки. Особенно быстро И. о. происходит на макропористых ионитах. Слабоосновные аниониты и слабокислотные катиониты быстрее реагируют в солевой форме, к-рой соответствует и бóльшая набухаемость.

Ионообменная хроматография. И. о. в статич. условиях заканчивается установлением ионообменного равновесия. Полная замена одних ионов р-ра на другие м. б. достигнута лишь в динамич. условиях — при пропускании р-ра через колонку с ионитом. Для разделения смеси ионов используют ионообменную хроматографию (фронтальную, элюентную или вытеснительную). Разделение ионов происходит вследствие различной скорости их перемещения по хроматографич. колонке, что связано с различием в их сродстве к иониту. Степень разделения компонентов смеси при ионообменной хроматографии увеличивается с уменьшением размера зерен ионита, однако при этом растет и гидродинамич. сопротивление колонки. Для равномерного прохождения жидкости через колонку диаметр ее должен быть по крайней мере в 20—30 раз больше диаметра гранул ионита.

Существенную роль в ионообменной хроматографии играют присутствующие в р-ре комплексообразующие ионы. Так, серебро образует в присутствии цианидных или тиосульфатных ионов отрицательно заряженные комплексы, сорбирующиеся только на анионитах. По той же причине ионы нек-рых металлов (Pb^{2+}, Cd^{2+}, Sn^{4+}, Zn^{2+}, Fe^{3+} и т. д.) в присутствии определенных количеств соляной к-ты начинают сорбироваться не катионитами, а анионитами. Сочетая ионообменную хроматографию с комплексообразованием, удается разделять ионы даже таких близких по свойствам металлов, как редкоземельные элементы.

Важная практич. задача — отделение сильных электролитов от неэлектролитов. Решение ее возможно благодаря различию в их взаимодействии с ионообменными смолами. Если сильнокислотный катионит в солевой форме $RSO_3^-Me^+$ находится в соприкосновении с разб. р-ром сильного электролита Me^+A^-, то стремление системы к выравниванию концентраций ионов приводит к тому, что часть катионов Me^+ переходит в р-р, а часть анионов A^- — в фазу ионита. В результате этого на границе раздела фаз возникает значительный электрич. потенциал («потенциал Доннана»), препятствующий дальнейшему перемещению ионов. Т. к. катионит приобретает отрицательный заряд, проникновение в него коионов A^- (так называют ионы, имеющие заряды того же знака, что и фиксированные ионы) затруднено. В равновесном состоянии концентрация коионов A^-, а следовательно, и электролита Me^+A^- в фазе ионита ничтожна («принцип ионного исключения»). Нейтральные молекулы неэлектролита, напротив, свободно проникают в фазу ионита. При хроматографич. разделении смеси электролита и неэлектролита (или слабого электролита) последний дольше удерживается в колонке («способ опережающего электролита»). Этим способом удается отделять хлористый натрий от гликолей, альдегидов и алканоламинов, соляную к-ту от органич. кислот, хлористый аммоний от аминокислот и т. д.

Амфотерные ионообменные смолы, содержащие одновременно кислотные и основные ионогенные группы во внутрисолевой форме, не содержат подвижных ионов, поэтому потенциал Доннана на них не возникает и электролиты могут свободно проникать в фазу ионита. Специальные амфотерные смолы (типа «ретардион»), внутрисолевая форма к-рых образуется с нек-рыми стерич. напряжениями, наоборот, «охотно» сорбируют электролиты. Они могут применяться для отделения электролитов от неэлектролитов по «способу отстающего электролита» (явление «ионной задержки»). Так, саха-

роза м. б. освобождена от NaCl. Для полного удаления ионов из р-ров с успехом используют также смеси катионитов и анионитов.

Высокой подвижностью противоионов и крайне низкой концентрацией коионов в фазе ионита, соответствующей равновесию Доннана, объясняется тот факт, что *мембраны ионообменные* селективно пропускают лишь противоионы. Это явление широко используют в различных электролитич. процессах.

Лит.. Гельферих Ф., Иониты, пер. с нем., М., 1962; Осборн Г., Синтетические ионообменники, пер. с англ., М., 1964; Гриссбах Р., Теория и практика ионного обмена, пер. с нем., М., 1963; Самуэльсон О., Ионообменные разделения в аналитической химии, пер. с англ., М., 1966; Inczédy J., Analytische Anwendungen von Ionenaustauschern, Budapest, 1964, Самсонов Г В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. Э., Ионный обмен, сорбция органических веществ, Л., 1969, Тремийон Б., Разделение на ионообменных смолах, пер. с франц., М., 1967, Термодинамика ионного обмена, Минск, 1968, Теория ионного обмена и хроматографии, М., 1968, Ионный обмен, пер. с англ., М., 1968. *В. А. Даванков.*

ИОНОМЕРЫ (ionomers, Ionomeren, ionomères) — сополимеры α-олефинов с непредельными моно- или дикарбоновыми к-тами, в к-рых часть кислотных групп нейтрализована ионами металлов I или II групп периодич. системы. Для И. характерно сильное межмолекулярное взаимодействие, обусловливающее их высокую прочность при низкой степени кристалличности.

Получение. Непредельными к-тами для синтеза И. служат акриловая, метакриловая, малеиновая, фумаровая или др. к-ты. Молярное содержание к-ты в сополимере не должно превышать 25%; оптимальная степень нейтрализации (ионизации) обычно составляет 50—80%. Сополимеры синтезируют радикальной сополимеризацией α-олефина (обычно этилена) с карбоксилсодержащим мономером или с эфиром соответствующей к-ты с последующим омылением эфирных групп. Для нейтрализации карбоксильных групп сополимера к нему добавляют р-ры солей (чаще всего ацетатов, формиатов или карбонатов) соответствующих металлов или же их растворимых гидроокисей. Процесс осуществляют в условиях, способных обеспечить гомогенное распределение агента нейтрализации в массе сополимера (при повышенной темп-ре на вальцах, в р-ре или расплаве).

Свойства. И.— прозрачные термопластичные материалы; соответствующим подбором иона металла и красителя можно получить прозрачные окрашенные в различные цвета материалы. Плотность И. ниже, чем у виниловых и целлюлозных пластиков, напр., у И. на основе сополимеров этилена с монокарбоновой к-той плотность 0,93—0,95 *г/см*³. И. нерастворимы в большинстве органич. растворителей; набухают в этиловом спирте и ацетоне (1—1,5% по массе), в метилэтилкетоне и бензине (4—17%), трихлорэтилене (50%). И. инертны к действию растительных и животных жиров, смазок, нефтяных продуктов и сильных щелочей; сильные к-ты действуют на них разрушающе.

Введение в поли-α-олефины мономерных звеньев, содержащих ионогенные группы, оказывает значительное влияние на морфологию кристаллич. структур этих полимеров. Так, сополимеры α-олефинов с ненасыщенными карбоновыми к-тами, содержащие в молярной концентрации 3,5% к-ты, образуют хорошо выраженные сферолиты; соответствующие И., в к-рых 30% всех карбоксильных групп находится в ионизированном состоянии, полностью аморфны. Поэтому дымчатость полиолефинов, обусловленная рассеянием света кристаллич. образованиями, значительно уменьшается или полностью исчезает в И. с увеличением степени ионизации. Кристаллизации И. препятствует наличие сильного ионного взаимодействия, вероятно, вследствие уменьшения сегментальной подвижности макромолекул. Вместе с тем И. чрезвычайно склонны к образованию зародышей кристаллизации и после отжига образуют структуры субмикроскопич. размера.

Физико-механич. свойства И. определяются в основном сочетанием сильного межмолекулярного взаимодействия ионогенных групп и высокой гибкости полиолефиновых цепей. Поэтому свойства И. существенно зависят от доли сомономера, содержащего карбоксильные группы, его химич. природы, степени нейтрализации кислотных групп, а также от природы катиона (рис. 1 и 2). И. характеризуются повышенной прочностью при растяжении, высокой эластичностью и упругостью, которая сохраняется при темп-рах порядка —100 °С. Прочность при растяжении мно

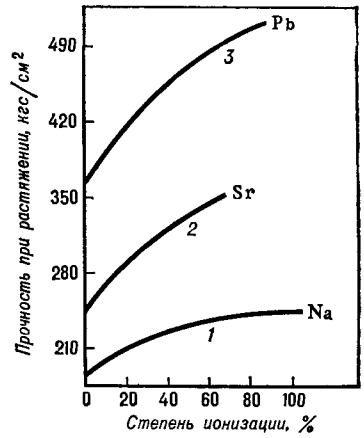


Рис. 1. Влияние степени ионизации на прочность при растяжении (1 *кгс/см*²≈0,1 *Мн/м*²) иономеров (одноосновная к-та); молярное содержание к-ты в иономере: *1*—1,7, *2*—3,5, *3*—7,9.

гих И. значит. выше, чем у высококристаллич. поли-α-олефинов и соответствующих сополимеров α-олефинов с карбоксилсодержащим мономером. Это свидетельствует о существенной роли ионных связей в упрочнении И. Значения предела вынужденной эластичности для всех И. превышают соответствующие значения для сополимеров α-олефинов с карбоновыми к-тами и увеличиваются по мере возрастания содержания к-ты, а также степени ее ионизации. Относительное удлинение И. несколько меньше, чем у соответствующих сополимеров. Сочетание высокой прочности при растяжении, эластичности и высокого относительного удлинения придает И. такое ценное свойство, как высокое сопротивление удару. Так, ударная вязкость, измеренная на пленках, полученных экструзией, составляет ок. 40 *кдж/м*² (или *кгс·см/см*²). Это значение приблизительно соответствует аналогичным данным для жестких высокоориентированных полиамидных пленок. Газопроницаемость И. такая же, как и у поли-α-олефинов. По сравнению с поли-α-олефинами И. характеризуются повышенным водопоглощением. Напр., при выдерживании образца И., содержащего в молярной концентрации 3,5% одноосновной к-ты (степень ионизации 75—80%), в течение 1 *ч* в кипящей воде масса образца увеличивается в случае противоиона Na,

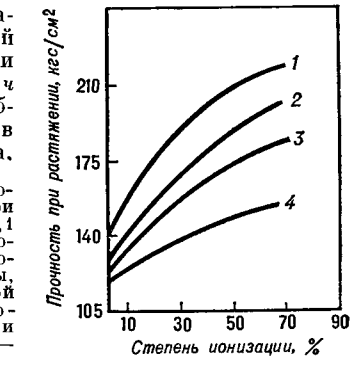


Рис. 2. Влияние степени ионизации на прочность при растяжении (1 *кгс/см*²≈0,1 *Мн/м*²) иономеров *1* — сополимер этилена и метилового эфира малеиновой к-ты, *2* — этилена и малеиновой к-ты, *3* — этилена и итаконовой к-ты; *4* — этилена и фумаровой к-ты. (Катион — натрий).

Cr или Hg на 2,25, 0,16 или на 0,12% соответственно.

И. обладают высокой адгезией по отношению к различным материалам, а также хорошими электроизоляционными свойствами, напоминая в этом отношении поли-α-олефины. Так, И., содержащий в молярной концентрации 2% акриловой к-ты (степень ионизации 70%, катион Zn), характеризуется диэлектрич. проницаемостью 2,53, тангенсом угла диэлектрич. потерь

0,0018, уд. объемным электрич. сопротивлением 530 *Том·м* ($0{,}53\cdot10^{17}$ *ом·см*).

В отличие от поли-α-олефинов, сшитых ковалентными связями, большинство И. в расплавленном состоянии способно к вязкому течению. Это дает возможность перерабатывать их всеми способами, используемыми для переработки термопластичных материалов. И., содержащие двухосновные к-ты и двух- или трехвалентные ионы металлов, весьма напоминают в этом отношении сшитые поли-α-олефины. Расплавы И. часто характеризуются высокой вязкостью, связанной с ассоциацией ионогенных групп. Нек-рые И. при 20 °С обладают столь низким индексом расплава, что их можно отнести к «нетекущим» материалам, однако, повышая напряжение сдвига или темп-ру, можно легко вызвать их течение.

Переработка. И. хорошо перерабатываются экструзией, прессованием, литьем под давлением и вакуумформованием. Методом экструзии получают листы и трубы с повышенной стойкостью к растрескиванию под напряжением. Листы И. удобны для дальнейшей переработки вакуумформованием, т. к. они быстро поглощают тепло, что сокращает циклы формования, и обладают высокой прочностью в нагретом состоянии, благодаря чему можно применять высокий вакуум. Переработка И. из расплавов ведется в широком интервале темп-р, минимальное значение к-рой 130 °С. Литьем под давлением получают изделия самой сложной конфигурации.

Применение. Листы и пленки из И. могут быть широко использованы для обкладки различных емкостей, а также для упаковки различных продуктов, в том числе пищевых. Прозрачные, гибкие и стойкие по отношению к растворителям трубы и шланги из И. можно применять в химич. и пищевой, а сосуды — в фармацевтич. и косметич. пром-сти. И. могут найти применение в автомобильной пром-сти (рулевые колеса, внутренняя отделка), при производстве защитных очков, щитов и др. приспособлений для работы в лабораториях и на заводах. Благодаря хорошим адгезионным свойствам И. найдут применение для изготовления лаков, к-рые можно использовать без предварительной грунтовки поверхности; на основе И. можно получать беспористые покрытия очень малой толщины (20 *г/м*²). И. могут быть успешно применены в электроизоляционной технике, особенно там, где требуется высокая устойчивость к коронному разряду (последняя у И. намного выше, чем у полиэтилена). И. найдут также применение для изготовления бытовых изделий, спортивного инвентаря и др.

Впервые о появлении этого класса полимерных материалов сообщено в 1964 фирмами США «Du pont» (технич. название «сирлин А») и «Union Carbid Corporation» (технич. название «бакелит HXQP»). Термин «иономеры» ввел Р. В. Рис.

Лит.: Rees R. W., Vaughan D. J., Polymer Preprints, **6**, № 1 (1965), Химия и технология полимеров, № 6, 9 (1966), Plastics, **29**, № 327, 3 (1964). *О. В. Каргина, А. С. Семенова.*

ИОНООБМЕННИКИ — см. *Иониты.*

ИОНООБМЕННЫЕ ВОЛОКНА (ion-exchange fibres, Ionenaustauscherfasern, fibres échangeuses d'ions) — волокна из полимеров, макромолекулы к-рых содержат функциональные группы, способные к реакции *ионного обмена*. И. в. могут быть получены: а) формованием волокон из *ионообменных смол*; б) прививкой к уже сформованным волокнам звеньев, содержащих ионогенные группы.

Катионообменные волокна, содержащие сульфогруппы, могут быть получены: 1) ацеталированием *поливинилспиртовых волокон* малеиновым диальдегидом с последующей обработкой бисульфитом натрия; 2) обработкой волокон из полимеров, содержащих ОН-группы, водным р-ром, в состав к-рого входят 25% NaOH и 10% β-хлорэтилсульфоната натрия; 3) прививкой к готовому волокну полиглицидилметакрилата с последующей обработкой привитого сополимера сульфитом натрия и др. Карбоксилсодержащие И. в. получают этерификацией поливинилспиртовых или целлюлозных волокон хлорангидридами или ангидридами двухосновных к-т (малеиновой, янтарной, фталевой), а также прививкой к волокнам из карбоцепных полимеров (полиэтилена, полипропилена) карбоксилсодержащих виниловых мономеров (в основном акриловой и метакриловой к-т). И. в. с фосфорнокислыми группами получают обработкой волокон из полимеров, содержащих ОН-группы, фосфорной к-той, хлорокисью фосфора или смесями их с пиридином и мочевиной.

Анионообменные волокна получают алкилированием волокон соединениями, содержащими аминогруппы, а также прививкой на волокна винилпиридина, его С- или N-замещенных, этиленимина и др. Сильноосновные И. в. получают обработкой волокон галогеналкилами или алкилсульфатами, переводя т. обр. волокнообразующие полимеры в соли четвертичных аммониевых оснований.

Получены также амфотерные И. в., содержащие ионогенные группы кислотного и основного характера, и волокна-поликомплексоны. Для получения последних к волокну прививают комплексообразующие группы, напр. группировки иминодиуксусной, антраниловой, гидроксамовой и нек-рых др. к-т.

Использование И. в. вместо гранулированных ионообменных смол создает во многих случаях существенные преимущества. Благодаря высокоразвитой активной поверхности И. в. скорость *ионного обмена* (как сорбции, так и десорбции) на них значительно выше (в 20—30 раз). Повышенная гидрофильность волокон, полученных на основе гидрофильных полимеров (целлюлоза или поливиниловый спирт), обусловливает большую степень набухания И. в. и, следовательно, высокие скорости диффузионных процессов. Использование И. в. в виде тканей дает возможность рационализировать аппаратурное оформление процесса ионного обмена (применение бесконечной ленты, фильтрпрессов с зарядкой ионообменной ткани). Ионообменные ткани могут применяться также в качестве *мембран ионообменных*. Возможно использование И. в. для хроматографич. разделения белков, для очистки нек-рых гормонов и др. Особое значение имеет использование И. в. для очистки сточных вод от ртути, фенола, никеля и др., для улавливания ценных металлов и иода из разб. водных р-ров, для разделения смесей ионов металлов. Так, И. в. из полимеров, содержащих фосфорнокислые группы, м. б. использованы для разделения смеси катионов Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, для улавливания ионов Cl^{4+}, UO_2^{2+}, U^{4+}, Th^{4+} и др., разделения двухкомпонентных смесей катионов Bi^{3+} и Pb^{4+}, Cu^{2+} и Cd^{2+} и др. И. в. могут использоваться как исходные продукты для синтеза других типов волокон со специальными свойствами, напр. *антимикробных волокон.*

Лит.: Роговин З. А., Химические превращения и модификация целлюлозы, М., 1967, Вольф Л. А., Меос А. И., Волокна специального назначения, М., 1971, Вирник А. Д., Гальбрайх Л. С., Лившиц Р. М., ЖВХО, **11**, № 6, 657 (1966). *Е. А. Чайкина.*

ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ — см. *Мембраны ионообменные.*

ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ, ионообменные полимеры (ion exchange resins, Ionenaustauscherharzen, résines échangeuses d'ions) — синтетич. органич. *иониты*, представляющие собой нерастворимые в воде и органич. растворителях высокомолекулярные полиэлектролиты, способные обменивать подвижные ионы при контакте с р-рами электролитов.

Классификация. В зависимости от типа ионогенной группы И. с. разделяют на катионообменные и анионообменные. *Катионообменные смолы*, или полимерные катиониты (высокомолекулярные нерастворимые поли-

кислоты), содержат кислотные группы: сульфогруппы, фосфиновокислые, карбоксильные, мышьяковокислые, селеновокислые и др. *Анионообменные смолы*, или полимерные аниониты (высокомолекулярные нерастворимые полиоснования), включают группы основного характера: четвертичные аммониевые, третичные сульфониевые и четвертичные фосфониевые основания, третичные, вторичные и первичные амины. Известны также *амфотерные ионообменные смолы* (амфолиты), содержащие одновременно кислотные и основные группы. К специфич. И. с. относятся *комплексообразующие ионообменные смолы*, обладающие ярко выраженными селективными свойствами, и окислительно-восстановительные ионообменные смолы (см. *Окислительно-восстановительные полимеры*), включающие в свой состав системы типа Cu^{2+}/Cu, Fe^{3+}/Fe^{2+} и др., способные к обратимому окислению или восстановлению.

И. с. с однотипными ионогенными группами наз. монофункциональными, с разнотипными — полифункциональными. Среди последних, имеющих практич. применение, следует отметить катиониты с сульфо- и оксифенильными группами, сульфо- и карбоксильными группами, карбоксильными и оксифенильными группами. Известны также иониты, содержащие наряду с остатками фосфорной и мышьяковой к-т оксифенильные и др. группы. Полифункциональные анионообменные смолы содержат аминогруппы с различной степенью замещения. По константе диссоциации ионогенных групп катиониты делят на сильно, средне- и слабокислотные; аниониты — на сильно-, средне- и слабоосновные. По структурному признаку И. с. можно разделить на два типа: гелевидные и макропористые (рис. 1). Структура гелевидных смол представляет собой

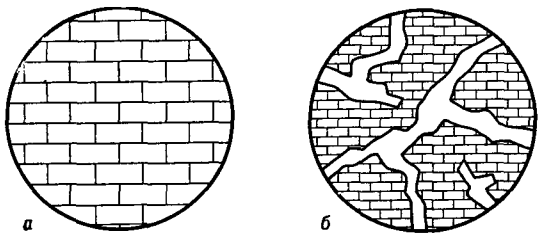


Рис. 1. Схематичное изображение гелевидной (*а*) и макропористой (*б*) ионообменных смол.

трехмерную макромолекулярную сетку. Макропористые И. с.— системы, твердая фаза ионита в которых пронизана порами, достигающими несколько десятков *нм* (нескольких сот Å) в поперечнике.

Получение. Известны три основных пути синтеза И. с.: 1) поликонденсация соединений, содержащих ионогенные группы; 2) сополимеризация виниловых мономеров, содержащих ионогенные группы; 3) полимераналогичные превращения.

Поликонденсация. Первые в истории И. с. были получены поликонденсацией фенола с формальдегидом и ароматич. аминов с формальдегидом (1935—36). Этот путь синтеза, став промышленным способом получения И. с., сохранил свое значение наряду с более новыми и перспективными. Фенол м. б. заменен резорцином, пирогаллолом, нафтолом. Слабокислотные катиониты с карбоксильными группами получают на основе салициловой, 1,3,5-резорциловой и феноксиуксусной к-т.

Поликонденсацией соответствующих производных фосфорной и мышьяковой к-т с альдегидами получены катиониты, содержащие фосфоно- и арсоногруппы. Поликонденсацией меламина, мочевины или гуанидина с формальдегидом синтезируют слабоосновные анионообменные смолы с малой механич. прочностью и невысокой химич. стойкостью, что ограничивает их применение.

Сополимеризация виниловых мономеров, содержащих ионогенные группы,— один из перспективных путей синтеза И. с., так как он позволяет получать полимеры регулярной структуры с высокими физико-механическими характеристиками. Однако этот метод не нашел пока широкого промышленного применения из-за малой доступности большинства виниловых мономеров с ионогенными группами.

Сополимеризацией виниловых мономеров, содержащих кислотные группы, получают разнообразные катиониты, нек-рые из к-рых выпускают в промышленном масштабе. Слабокислотные катиониты получают, напр., сополимеризацией метакриловой или акриловой к-ты с дивинилбензолом, среднекислотные — взаимодействием α-фенилвинилфосфоновой к-ты (или 4-винилфенилфосфиновой) с дивинилбензолом. Низкоосновные аниониты синтезируют сополимеризацией аллиламинов, винилпиридинов, аминостирола с дивинилбензолом или др. дивинильными соединениями.

Полимераналогичные превращения — основной промышленный способ получения И. с. Среди полимеров, содержащих ароматич. ядра и легко подвергаемых сульфированию, фосфорилированию, хлорметилированию и другим видам химич. обработки, в первую очередь следует отметить полистирол. Большинство И. с. синтезируют на основе структурированного полимера, получаемого суспензионной сополимеризацией стирола и дивинилбензола (см. *Дивинилбензола сополимеры*). Количество поперечных связей в сополимере определяет его набухаемость в органич. растворителях. Напр., при увеличении содержания дивинилбензола от 2 до 4% (по массе) набухаемость сополимера в бензоле снижается с 600 до 400%. В первом случае одно звено дивинилбензола приходится в среднем на каждые 55 звеньев стирола, во втором — на каждые 20—30 звеньев стирола. Большинство промышленных И. с. содержит ок. 8% (по массе) дивинилбензола (отдельные марки могут содержать от 2—4 до 30%). Для структурирования полистирола, помимо дивинилбензола, используют и другие диолефины, напр. диэфиры двухосновных кислот и ненасыщенных спиртов или двухатомных спиртов и ненасыщенных кислот.

В сополимеры стирола можно ввести различные ионогенные группы; наибольшее значение приобрели сульфокатиониты. Сульфогруппы вводят сульфированием сополимера серной к-той или олеумом, обычно в присутствии катализатора — сульфата серебра, хлористого алюминия. Наиболее распространенный отечественный сульфокатионит КУ-2 получают сульфохлорированием стирол-дивинилбензольного сополимера с последующим омылением продукта реакции. Перед обработкой сульфирующим реагентом сополимер выдерживают для набухания в органич. растворителе, обычно в дихлорэтане. Фосфорнокислотные катиониты получают обработкой сополимера треххлористым фосфором с последующим проведением реакций омыления и окисления.

На основе сополимеров стирола и дивинилбензола осуществляют также синтез анионитов различной основности. Обработкой сополимера монохлордиметиловым эфиром в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса вводят хлорметильные группы, после чего образующийся продукт аминируют. При действии на хлорметилированный сополимер триметиламина или диметилэтаноламина получают сильноосновные аниониты, при действии аммиака, первичных и вторичных аминов — слабоосновные аниониты соответственно с первичными, вторичными и третичными аминогруппами. Сильноосновные аниониты с четвертичными фосфониевыми группами и третичными сульфониевыми

группами можно получить также действием на хлорметилированный сополимер замещенными фосфинами или сульфидами, напр. трифенилфосфином или диметилсульфидом.

Большое значение имеют И. с. макропористой структуры. Один из методов синтеза таких И. с.— сополимеризация виниловых соединений в растворителях, растворяющих мономеры, но не растворяющих полимеры. Варьируя содержание сшивающего агента (обычно от 12 до 30%) и количество растворителя, получают сополимеры различной пористости.

Другой метод синтеза макропористых И. с.— сополимеризация стирола с дивинилбензолом в присутствии телогена, напр. CCl_4. Количества телогена и дивинилбензола определяют степень пористости сополимера. Сульфокатиониты на основе таких сополимеров обладают избирательной проницаемостью для органич. ионов большой мол. массы.

Макропористые И. с. получают также введением линейного полимера в мономер в процессе синтеза трехмерной матрицы. Последующее экстрагирование линейного полимера из частиц готовой И. с. приводит к образованию макропор.

Известен способ получения макропористых ионитов, представляющих собой привитые сополимеры на основе полиариленалкилов, содержащих в главной цепи гидроперекисные группы, и виниловых мономеров с ионогенными группами. Пористость таких ионитов можно регулировать, изменяя количество дивинилбензола, используемого для структурирования полимера, и гидроперекисных групп в полиариленалкиле. См. также *Пористые ионообменные смолы.*

Свойства. Важнейшая физико-химич. характеристика И. с.— обменная емкость. Она определяется количеством способных к ионному обмену фиксированных ионов в единице массы сухого или единице объема набухшего ионита и выражается обычно в *мг-экв/г* или *мг-экв/см*^{3}. Различают несколько видов обменной емкости: полную, по отдельным типам активных групп (для полифункциональных И. с.) и равновесную. Используют два основных метода определения обменной способности И. с.: статический и динамический. В первом случае навеску И. с. приводят в контакт с определенным объемом р-ра электролита до установления ионообменного равновесия. В динамич. способе р-р электролита пропускают через колонку, заполненную испытуемым ионитом, до «проскока», т. е. до насыщения И. с. поглощаемыми ионами.

Полная обменная емкость И. с. определяется общим количеством всех активных групп ионита, вступающих в реакцию ионного обмена. Значение этой величины всегда постоянно для данного образца И. с. Значение обменной емкости по определенным активным группам, как и полной обменной емкости, постоянно для каждого образца И. с. Экспериментально его определяют по перегибу кривых потенциометрич. титрования И. с. (рис. 2). Значение равновесной обменной емкости ионита непостоянно и зависит от pH среды, концентрации р-ра электролита, свойств обменивающихся ионов и др. факторов.

Сильнокислотные катиониты с сульфо- и фосфоногруппами вступают в реакцию катионного обмена с р-рами солей в нейтральной и кислой средах. Среднекислотные катиониты, содержащие, напр., группы фосфинистой к-ты, вступают в реакцию ионного обмена в нейтральной среде лишь с катионами солей слабых к-т и сильных оснований, причем полнота обмена возрастает с возрастанием pH среды. Слабокислотные катиониты с карбоксильными и оксифенильными группами обменивают свои протоны на катионы солей в щелочных средах. Сильноосновные аниониты вступают в реакцию анионного обмена с р-рами солей в кислой, нейтральной и слабощелочной средах. Слабоосновные аниониты взаимодействуют с анионами солей только в кислых средах, причем полнота обмена возрастает с увеличением кислотности среды. Следует учитывать, что существенное влияние на диссоциацию ионогенных групп оказывают соседние атомные группировки. Если кислотные ионогенные группы присоединены непосредственно к ароматич. ядрам, то степень их диссоциации

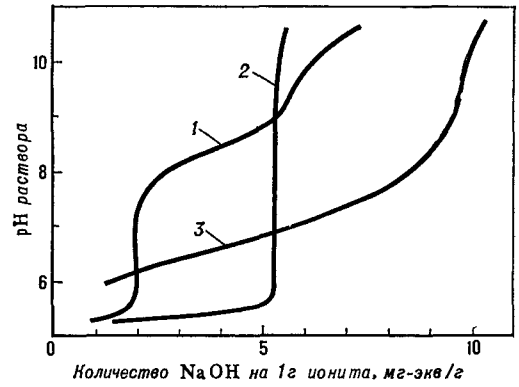


Рис. 2. Кривые титрования различных ионитов *1* — полифункциональный катионит; *2* — сильнокислотный ионит; *3* — слабокислотный ионит.

выше, чем у групп, к-рые связаны с алифатич. радикалами. Наличие у одного и того же бензольного кольца двух или трех гидроксильных групп в значительной мере повышает диссоциацию.

Кажущиеся значения pK важнейших активных групп в ионитах на основе синтетич. смол приведены ниже:

$-SO_3H$	< 1	$-N(CH_3)_2OH$	< 1
$-COOH$	4—6	$-NH_2$	6—9
$-C_6H_4OH$	9—10	$-N(CH_2CH_2OH)_3OH$	6—6,5

Химич. стойкость и механич. прочность наряду с ионообменной способностью являются эксплуатационными характеристиками И. с. Химич. стойкость И. с. определяется не только химич. строением макромолекулярного каркаса, но и прочностью связи с ним ионогенных групп. Одинарная связь С—С является весьма прочной; если же между атомами углерода существует двойная связь, то взаимодействие различных реагентов может привести к ее разрушению. Связи С—О и С—N относительно легко подвергаются гидролитич. расщеплению, вследствие чего химич. стойкость анионитов в большинстве случаев ниже, чем катионитов. Связи С—S и С—P обладают достаточной химич. стойкостью. Виниловые мономеры дают более устойчивые полимеры, чем аллиловые.

Поликонденсационные И. с. обладают малой механич. прочностью, легко подвергаются окислительной деструкции и другим внешним воздействиям. Зерна таких ионитов чаще всего имеют неправильную форму и поэтому подвержены значительному истиранию в фильтрационных колоннах.

Полимеризационные И. с. обычно обладают более высокой химич. стойкостью, чем поликонденсационные. Их механич. прочность зависит от химич. природы макромолекулярного каркаса и от количества межмолекулярных мостиков. Частицы И. с. этого типа имеют сферич. форму, что придает им большую устойчивость в эксплуатации. Наибольшей механич. прочностью обладают макропористые И. с. По своим физич. свойствам они значительно отличаются от ионитов гелевой структуры. Макропористые И. с. отечественного производства имеют уд. внутреннюю поверхность (20—40)$\times$ $\times 10^3$ *м*^{2}/*кг* (20—40 *м*^{2}/*г*), объем пор 1 *г* составляет 0,1—0,5 *см*^{3}, а средний диаметр каналов 30 *нм* (300 Å), что обеспечивает сорбцию крупных органич. ионов с большой мол. массой. Макропористые И. с. благодаря высо-

кому содержанию дивинилбензола (до 50%) имеют более низкую, чем гелевидные, обменную емкость и почти не набухают в воде.

Важная характеристика И. с.— скорость ионного обмена. Макропористые И. с. обладают более высокими кинетич. характеристиками, чем гелевидные.

Промышленные марки И. с., помимо обменной емкости в статич. и динамич. условиях, характеризуются влажностью, фракционным составом в набухшем состоянии, механич. прочностью, набухаемостью различных форм ионита, содержанием различных примесей, областью рабочих темп-р, интервалов pH и рядом др. показателей. Методы определения основных эксплуатационных показателей И. с. стандартизированы (полная и равновесная обменная емкость — ГОСТ 10897—64, влажность и набухаемость — ГОСТ 10898—64, фракционный состав — ГОСТ 10900—64).

Применение. Важнейшая и наиболее обширная область применения И. с.— водоподготовка. Пропуская воду через систему ионитовых фильтров (катионитовых и анионитовых), осуществляют практически полную ее деминерализацию. При использовании деминерализатора с так наз. смешанным слоем (т. е. состоящим из смеси сильнокислотного катионита и сильноосновного анионита) можно получить воду с уд. объемным электрич. сопротивлением выше 100 *ком·м* (10^7 *ом·см*). Умягчение воды путем замены ионов кальция и магния на натрий — наиболее распространенный случай промышленного использования И. с.

Широко используют И. с. в гидрометаллургии и других отраслях промышленности для извлечения металлов из разб. р-ров, разделения отдельных компонентов смеси, очистки сточных вод и др.

Очистка сахарных сиропов, антибиотиков, витаминов с помощью И. с. имеет большое значение в пищевой и фармацевтич. промышленности. В химич. технологии И. с. используют для очистки глицерина, формальдегида, применяют как катализаторы (см. *Катализаторы полимерные*) или носители. Ионообменная хроматография, обработка плазмы крови, опреснение сильно минерализованных вод — это лишь отдельные примеры практич. применения И. с. в науке, медицине и быту. Во всем мире известны сотни марок И. с. общего и специального назначения, выпускаемых под различными торговыми названиями.

Сводные таблицы важнейших свойств И. с. различных марок приведены в статьях *Анионообменные смолы* и *Катионообменные смолы*.

Лит. см. при ст. *Иониты* *Г. С. Колесников, А. С. Тевлина.*

ИСПЫТАНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ (testing of paint materials and coatings, Prüfungen von Anstrichstoffen und Anstrichen, essais des matériaux et revêtements de peinture et vernis).

Содержание:

Испытания лакокрасочных материалов 875
Вязкость 875
Время высыхания 877
Степень дисперсности пигмента 878
Укрывистость 878
Испытания лакокрасочных покрытий 879
Твердость 879
Толщина 879
Ударная прочность 879
Внутренние напряжения 880
Адгезия 880
Эластичность 881
Прочность при растяжении, удлинение при разрыве, модуль упругости 882
Износостойкость 882
Противокоррозионные свойства 883
Атмосферостойкость 883

Испытания лакокрасочных материалов

Вязкость. Динамическую вязкость непигментированных лакокрасочных материалов (ЛМ) определяют с помощью вискозиметров (капиллярных, шариковых, ротационных и др.). В лабораторной практике обычно применяют шариковый вискозиметр Гепплера (рис. 1), основными узлами к-рого являются калиброванная стеклянная трубка с внутренним диаметром 16 *мм* и длиной 200 *мм*, помещенная в водяную

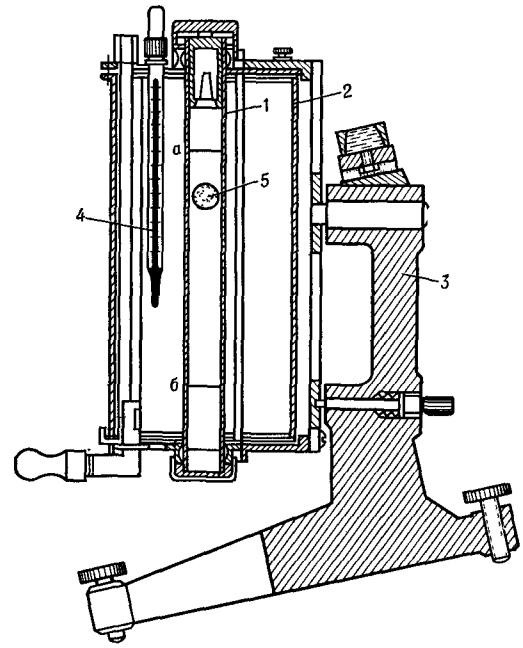


Рис 1. Вискозиметр Гепплера: *1* — калиброванная стеклянная трубка, *2* — водяная баня, *3* — станина, *4* — термометр, *5* — шарик, *а*, *б* — метки на трубке.

баню, и стальной шарик, диаметр к-рого выбирают в зависимости от вязкости ЛМ. Перед измерением прибор укрепляют на станине под углом 10° к вертикали. В стеклянную трубку наливают исследуемую жидкость и дают выдержку для ее термостатирования. Затем поворачивают прибор на 180° и отмечают время прохождения шарика между метками, нанесенными на трубке. Динамич. вязкость в *мн сек/м²* (или в *спз*) определяют по ф-ле

$$\eta = K(\rho_1 - \rho_2)\,t$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотности соответственно шарика и жидкости, *кг/м³* (или *г/см³*); K — постоянная шарика, определяемая градуировкой прибора по дистиллированной воде; t — время прохождения шарика между метками, *сек* (1 *мн сек/м²*=1 *спз*; 1 *г/см³*=1000 *кг/м³*). Метод определения динамич. вязкости с помощью вискозиметра Гепплера стандартизован в СССР (ГОСТ 8420—57) и в ФРГ (DIN 53015).

Динамич. вязкость структурированных (в том числе тиксотропных) ЛМ определяют с помощью ротационных вискозиметров с коаксиальными цилиндрами. При этом определяют угол отклонения в исследуемой среде внутреннего цилиндра, подвешенного на тонкой упругой стальной или вольфрамовой нити, при вращении внешнего цилиндра с различными скоростями. В США динамич. вязкость определяют с помощью ротационного вискозиметра Брукфилда (ASTM D 2196—63T). Разновидностью ротационного вискозиметра является плоско-конич. вискозиметр, применение к-рого стандартизовано в Англии (BS 3900). Динамич. вязкость структурированных систем определяют также, измеряя усилия, необходимые для смещения пластинки, погруженной в исследуемую систему (метод Вейлера — Ребиндера).

В заводских лабораториях определяют в основном условную вязкость по времени истечения

(в *сек*) определенного объема ЛМ через калиброванное сопло вискозиметра. В СССР (ГОСТ 8420—57) в зависимости от консистенции ЛМ применяют вискозиметры различных типов, наиболее часто — ВЗ-4 (рис. 2) и ВЗ-1. Последний отличается от ВЗ-4 наличием водяной рубашки и двух съемных сопел диаметром 2,5 и 5,4 *мм*.

В США условную вязкость определяют по воронкам Форда №№ 2, 3 и 4, имеющим соответственно диаметры сопел 2,5; 3,4; 4,1 *мм* (ASTM D 1200—58). Кроме того, в США стандартизован метод определения консистенции ЛМ с помощью вискозиметра Стормера (ASTM D 562—55). По этому методу консистенция ЛМ выражается нагрузкой в *н* (*гс*), к-рую нужно приложить к ротору в виде лопастей, чтобы его частота вращения в ЛМ равнялась 200 *об/мин* (см. также *Вискозиметрия*).

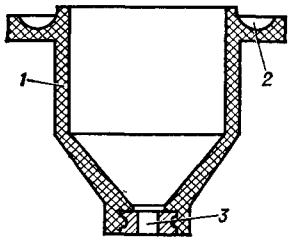


Рис. 2 Вискозиметр ВЗ-4: *1* — резервуар объемом 100 *мл*; *2* — желобок для приема избыточной жидкости, *3* — сопло диаметром 4 *мм*.

Время высыхания. В СССР (ОСТ 10086—39) выделяют две стадии высыхания ЛМ: высыхание «от пыли» (образовалась очень тонкая поверхностная пленка) и полное высыхание (образовалась пленка по всей толщине ЛМ). Для определения времени высыхания «от пыли» металлич. или стеклянную пластинку с нанесенным на нее ЛМ помещают в сушильный шкаф и, периодически вынимая, дышат на нее, держа пластинку на расстоянии 10 *см* от рта. Появление матового пятна свидетельствует об образовании тонкой поверхностной пленки. Время полного высыхания определяют обычно с помощью прибора ВИ-4, к-рый представляет собой стальной цилиндрик массой 200 *г*, нижняя часть к-рого переходит в конус с усеченной вершиной площадью 1 *см*². К основанию конуса приклеен кружок из мягкой гладкой резины толщиной 1,5—2 *мм*. При испытании поверх покрытия, нанесенного на стеклянную пластинку, помещают полоску копировальной бумаги (окрашенной стороной к покрытию), на к-рую устанавливают прибор основанием конуса вниз, и дают выдержку в 30 *сек*. Отсутствие на ЛМ краски копировальной бумаги после снятия прибора характеризует полное высыхание.

Согласно стандарту США (ASTM D 1640—65T), основные стадии высыхания ЛМ следующие: «от пыли», «на отлип» и «практическое». Высыхание «от пыли» характеризуется отсутствием волокон ваты на лакокрасочном покрытии (ЛП) при их сдувании с поверхности ЛП. Высыхание на «отлип» определяют наложением бумажной шайбы на окрашенную пластинку и выдержкой под давлением 14 *кн/м*² (140 *гс/см*²) в течение 5 *сек*. Высыхание достигнуто, если шайба после переворачивания пластинки удерживается на ней не более 10 *сек*. «Практическое» высыхание определяют по отсутствию отпечатка на покрытии при сильном нажатии на него пальцем.

В ФРГ определяют семь стадий высыхания ЛМ (DIN 53150). Первая стадия характеризуется полным удалением песка волосяной кистью через 10 *сек* после его нанесения на ЛП. Остальные стадии высыхания определяют наложением на покрытие бумажной шайбы диаметром 20 *мм* и выдержкой под нагрузкой от 20 *гс* до 20 *кгс* в течение 60 *сек*. Соответствующую степень высыхания считают достигнутой, если шайба отстает от ЛП при падении образца с высоты 2—3 *см*.

В Англии высыхание «на отлип» определяют след. образом (BS 3900): на окрашенную пластинку, расположенную горизонтально, с высоты 15 *см* сбрасывают 0,5 *г* стеклянных шариков («баллотин») диаметром 200—300 *мкм*. Через 1 *мин* их сметают кистью; пленку считают высохшей, если все шарики удалены без повреждения ЛП. Полное высыхание определяют при помощи пуансона с резиновым наконечником, на к-рый накладывают ткань. Пуансон под нагрузкой 18 *н* (1,8 *кгс*) опускается на образец и через 7,5 *сек* поднимается, совершив поворот на образце на 270°. ЛП считают полностью высохшим, если после испытания на образце не видны подложка или грунт.

Полное высыхание можно также определять по твердости покрытия на маятниковом приборе (см. ниже).

Степень дисперсности пигмента. Повышение степени дисперсности пигмента способствует увеличению укрывистости и стойкости покрытий к механич. воздействиям, уменьшению водопроницаемости, улучшению внешнего вида ЛП. Степень дисперсности определяется по наименьшей толщине слоя ЛМ, в к-ром не видны отдельные неперетертые скопления или крупные частицы пигмента. В СССР испытания проводят на приборе «клин» (рис. 3), представляющем собой полированную стальную плиту, в к-рой сделана клинообразная канавка шириной 12 *мм* и длиной 150 *мм* (ГОСТ 6589—57). Вдоль канавки нанесена шкала с делениями, указывающими (в *мкм*) глубину канавки в данном месте. ЛМ помещают в выемку канавки, а затем скребком распределяют его таким образом, чтобы ЛМ находился в канавке на уровне поверхности плиты. Степень дисперсности определяют по глубине канавки в том месте, где видно скопление пигментных частиц (для низковязких ЛМ) или начало штрихов, образуемых частицами пигмента на поверхности ЛМ при движении скребка (для высоковязких ЛМ). Аналогичные методы определения дисперсности пигмента применяют в США (ASTM D 1210—64) и ФРГ (DIN 53203).

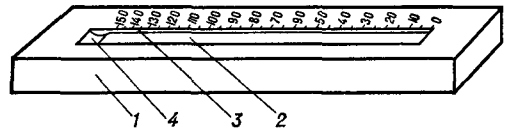


Рис. 3. Прибор «клин» для определения степени дисперсности пигмента *1* — полированная плита, *2* — канавка, *3* — шкала, *4* — выемка в канавке для лакокрасочного материала.

Укрывистость. Укрывистостью (кроющей способностью) наз. свойство ЛМ делать невидимым цвет окрашиваемой поверхности. Укрывистость пропорциональна разности показателей преломления пигмента и пленкообразующего. Чем выше кроющая способность ЛМ, тем меньше его расход на единицу окрашиваемой поверхности. В СССР стандартизованы визуальный и фотометрич. методы определения укрывистости (ГОСТ 8784—58).

При визуальном методе на одну сторону стеклянной пластинки толщиной 2—2,5 *мм* наносят нитроэмалью три полосы (две черные и белую между ними), а на другую — слой ЛМ такой толщины, чтобы полосы не просматривались в отраженном свете. Иногда укрывистость определяют, нанося ЛМ на стеклянную пластинку до исчезновения границы раздела между черными и белыми квадратами подложенной под нее «шахматной доски». Укрывистость количественно выражают в *г* материала на 1 *м*² окрашиваемой поверхности.

При фотометрич. методе определения укрывистости на пять стеклянных пластинок краскораспылителем наносят ЛМ так, чтобы на каждой последующей пластинке было на один слой краски больше, чем на предыдущей. Одну часть обратной стороны пластинки окрашивают черной, другую — белой нитроэмалью. Блескомером определяют коэфф. отражения ЛМ, нанесенного на черную и белую половины стекол, и по их соотношению вычисляют коэфф. контрастности.

После этого строят кривую зависимости коэфф. контрастности от массы сухой пленки ЛМ; укрывистость соответствует коэфф. контрастности 0,98.

Аналогичные фотометрические методы определения укрывистости применяют в США (ASTM D 1738—66) и ФРГ (DIN 53162).

Испытания лакокрасочных покрытий

Твердость. В СССР наиболее распространен метод, в к-ром используют маятниковый прибор МЭ-3 (ГОСТ 5233—67). Подвижный груз маятника, соприкасающегося с пластинкой из стекла, устанавливают так, чтобы уменьшение амплитуды колебания маятника от 5 до 2° происходило за 440±6 *сек* («стеклянное число»). После этого в соприкосновение с маятником вводят пластинку с нанесенным на нее ЛП, измеряют время затухания амплитуды и определяют твердость как отношение этого времени к «стеклянному числу». В ФРГ применяют маятниковый метод определения твердости по Кенигу (DIN 53157). По этому методу значение стеклянного числа составляет 250±10 *сек*, а амплитуда колебаний — от 6 до 3°.

Для определения твердости методом вдавливания применяют прибор ПМТ-3 — микроскоп с устройством для вдавливания индентора (алмазная пирамида с квадратным основанием и углом при вершине между гранями 136°) в испытуемый материал под нагрузкой от 0,02 до 2 *н* (от 2 до 200 *гс*). Твердость определяют по значению диагонали отпечатка индентора в материале с помощью окуляр-микрометра. В США твердость методом вдавливания (ASTM D 1474—62T) определяют двумя способами: 1) по Кнупу; 2) по Пфунду. В первом случае применяют индентор в виде алмазной пирамиды, во втором — сферич. кварцевый или сапфировый индентор. В ФРГ твердость определяют по методу Бухгольца, в к-ром используют стальной индентор (DIN 53153).

Твердость определяют также процарапыванием, напр. при помощи карандашей различной твердости, и выражают в этом случае номером карандаша, к-рый разрушил ЛП до подложки.

Толщина. При разрушающих методах используют простые и индикаторные микрометры, а также двойной микроскоп МИС-11. С помощью микрометров определяют либо непосредственно толщину пленки, отделенной от подложки, либо сначала измеряют толщину покрытия вместе с подложкой, а затем пленку удаляют и измеряют в том же месте толщину подложки. При использовании микроскопа МИС-11 оптич. методом измеряют глубину канавки, прорезанной на поверхности покрытия до подложки.

К неразрушающим методам определения толщины в СССР относят магнитный (прибор ИТП-1) и электромагнитный индукционный (прибор ТПН-1м) методы. Прибор ИТП-1 измеряет толщину покрытий (в пределах 10—500 *мкм*), нанесенных на ферромагнитный материал. Он представляет собой пружинный динамометр, снабженный магнитом.

Принцип действия прибора основан на зависимости силы притяжения магнита к ферромагнитной подложке от толщины ЛП. В США аналогичный метод стандартизован (ASTM D 1186—53).

Прибор ТПН-1м измеряет толщину ЛП (до 300 *мкм*), нанесенных на немагнитные металлы. Принцип работы прибора основан на зависимости резонансной частоты и добротности измерительного контура, в к-рый входит катушка индуктивности (расположенная в датчике), от расстояния катушки до металла. В США аналогичный метод стандартизован (ASTM D 1400—58).

Ударная прочность. В СССР для определения этого показателя применяют прибор У-1а (ГОСТ 4765—59). Прибор состоит из станины с наковальней, бойка, направляющей трубы, в к-рой может перемещаться груз массой 1 *кг*, и приспособления для его удерживания. При проведении испытаний пластинку помещают покрытием вверх между наковальней и бойком. Высоту падения груза увеличивают до тех пор, пока пленка не разрушится. Максимальная высота (в *см*), с к-рой падал груз, не вызывая разрушения, и определяет прочность ЛП к удару. В Англии этот метод стандартизован (BS 3900).

Внутренние напряжения. При образовании ЛП на твердой подложке в них возникают внутренние напряжения, обусловленные уменьшением объема формируемой пленки в результате испарения растворителей и протекания химич. реакций (усадочные напряжения), а при колебаниях темп-ры также и различием коэфф. линейного расширения пленки и подложки (термич. напряжения).

Оптический метод определения внутренних напряжений основан на измерениях (с помощью поляризационного микроскопа и поворотно-кальцитового компенсатора) *двойного лучепреломления*, возникающего в подложке (оптич. полированная призма) под влиянием усадки пленки при ее формировании и старении.

По консольному методу (ГОСТ 13036—67) для определения внутренних напряжений используют приспособление, представленное на рис. 4. При этом с помощью микроскопа измеряют расстояние между двумя пластинами непосредственно после нанесения ЛМ на пластину-подложку и после его высыхания.

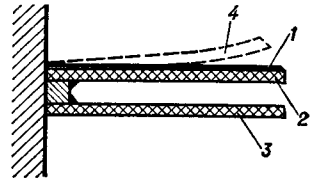


Рис. 4. Приспособление для определения внутренних напряжений в лакокрасочном покрытии *1* — покрытие, *2* — пластина-подложка, *3* — пластина-основание, *4* — пластина-подложка после высыхания лакокрасочного материала.

Внутренние напряжения $\sigma_в$ в *н/м*^{2} (*кгс/см*^{2}) рассчитывают по ф-ле:

$$\sigma_в = \frac{\Delta h\, E\delta^3}{3l^2(\delta+\Delta\delta)\,\Delta\delta}$$

где Δh — отклонение пластины-подложки от первоначального положения в *м* (соответственно в *см*); E — модуль упругости пластины-подложки, *н/м*^{2} (*кгс/см*^{2}); δ — толщина пластины-подложки, *м* (*см*); l — длина лакокрасочного покрытия, *м* (*см*); $\Delta\delta$ — толщина лакокрасочного покрытия, *м* (*см*).

Адгезия. При использовании метода отслаивания (ГОСТ 15140—69) применяют образец, состоящий из подложки (полоска мягкой металлич. фольги толщиной 50 *мкм* и шириной 10 *мм*), на к-рую наносят ЛП, армированное стеклотканью. Перед испытанием образец расслаивают вручную до середины его длины. Отслоенное покрытие укрепляют в верхнем зажиме разрывной машины, а оголенную подложку — в нижнем зажиме так, чтобы угол между ними составлял 180°. Скорость растяжения — 6—7 *см/мин*, максимальная нагрузка — 30 *н* (3 *кгс*). Адгезию выражают средним усилием отслаивания в *н* (*гс*), отнесенным к ширине образца в *м* (*см*) (1 *гс/см*$=10^{-4}$ *н/м*).

Определение адгезии методом срезания покрытия с подложки проводят на адгезиометре (рис. 5). Угол наклона резца к плоскости образца можно изменять в пределах 0—45°; давление резца на образец регулируют съемными грузами. Усилие срезания вызывает изгибание упругой пластины, деформация к-рой воспринимается индуктивным датчиком и записывается потенциометром. Адгезию выражают средним усилием срезания в *н* (*гс*), отнесенным к ширине режущей кромки в *м* (*см*).

Определение адгезии методом нормального отрыва (методом «грибков») проводят на *разрывной машине*. При этом два металлич. грибка склеивают

между собой «шляпками» с помощью испытуемого материала. Затем образец растягивают за «ножки» с постоянной скоростью до разрыва. Адгезию выражают частным от деления максимальной нагрузки на площадь контакта образцов.

Метод решетчатого надреза применяют для ориентировочного определения адгезии ЛП непосредственно на изделии (или на специально приготовленных металлич. пластинках). Для этого в покрытии делают надрезы (до подложки) в виде решетки со стороной квадратной клетки 1 *мм*. При хорошей адгезии ЛП нигде не отстает от подложки, при удовлетворительной — отстает от одной до нескольких клеток, при плохой — почти вся «решетка». В ФРГ метод решетчатого надреза стандартизован (DIN 53151).

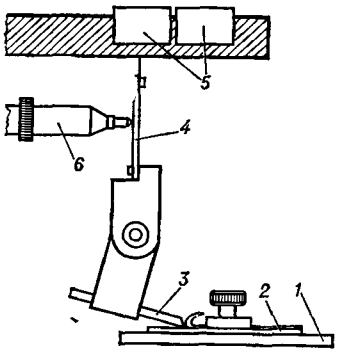


Рис. 5. Схема адгезиометра для испытания лакокрасочного покрытия. *1* — столик; *2* — образец, *3* — резец шириной 5 *мм*; *4* — упругая пластинка, *5* — грузы, *6* — индуктивный датчик.

Эластичность. Эластичность при изгибе («по шкале гибкости» — ГОСТ 6806—53) определяют с помощью набора из шести стальных стержней диаметром 20, 15, 10, 5, 3 и 1 *мм*. Испытуемый материал наносят на пластинку из жести толщиной 0,2—0,3 *мм*. После высыхания покрытия пластинку изгибают (пленкой наружу) вокруг стержней, начиная со стержня большего диаметра. Диаметр того стержня, изгибание вокруг которого еще не вызвало повреждения покрытия (трещины при рассмотрении в лупу), и определяет эластичность. Аналогичные методы применяют в США (ASTM D 1737—62), Англии (BS 3900), ФРГ (DIN 53152).

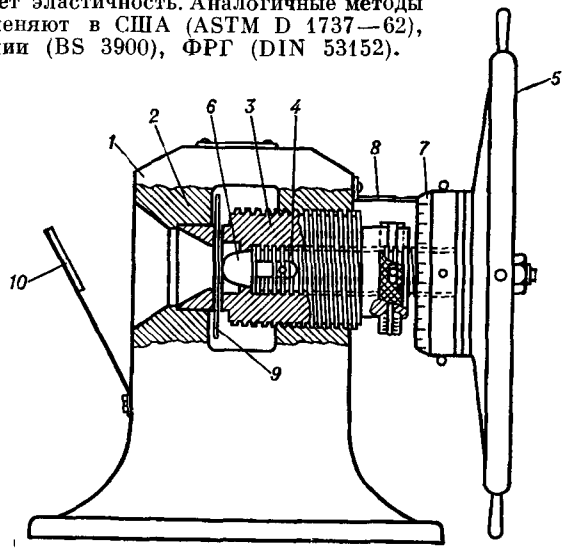


Рис. 6. Механический пресс типа «Э» для определения эластичности лакокрасочного покрытия: *1* — станина, *2* — матрица кольцевая, *3* — наружный винт, *4* — внутренний винт, *5* — штурвал, *6* — пуансон; *7* — нониусная шкала; *8* — линейная шкала; *9* — пластина с испытуемым покрытием; *10* — зеркало.

Эластичность при растяжении (ГОСТ 5628—51) определяют на механич. прессе типа «Э» (рис. 6). Металлич. пластинку толщиной 1 *мм* с нанесенным на нее ЛП слегка прижимают покрытием к матрице с помощью наружного винта. Затем внутренним винтом, к-рый заканчивается шарообразной насадкой (пуансоном), давят на пластинку до появления на ЛП первых трещин, различаемых с помощью увеличительного зеркала. Прогиб пластинки (путь пуансона) в *мм*, измеряемый с помощью нониусной и линейной шкал, и выражает эластичность ЛП при растяжении. Аналогичные методы применяют в Англии (BS 3900) и ФРГ (DIN 53156).

Прочность при растяжении, удлинение при разрыве, модуль упругости. Первые два показателя определяют на любом точном динамометре. В СССР и США этот метод стандартизован (ОСТ 10086—39; ASTM D 2370—65T). Модуль упругости измеряют на приборе, представленном на рис. 7. В зажимах этого прибора укрепляют образец лакокрасочной пленки в виде двусторонней лопатки. Вдоль оси прибора прикладывают (на 10—15 *сек*) растягивающую нагрузку. Удлинение образца фиксируется индуктивным датчиком и потенциометром. Затем нагрузку снимают и определяют изменение размеров образца. Попеременное нагружение и разгружение образца осуществляют несколько раз. По деформационной диаграмме, записанной потенциометром, определяют значение упругой деформации и рассчитывают модуль упругости E в *н/м*^{2} (*кгс/см*^{2}):

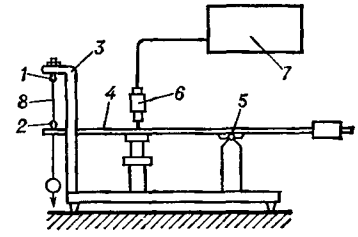


Рис. 7. Прибор для определения модуля упругости лакокрасочного покрытия: *1* — верхний зажим, *2* — нижний зажим; *3* — стойка, *4* — рычаг; *5* — ось рычага, *6* — индуктивный датчик, *7* — самопишущий прибор, *8* — испытуемый образец.

$$E = \frac{Pl}{b\Delta\delta M h}$$

где P — нагрузка в *н* (соответственно в *кгс*); l — исходная длина образца, *м* (*мм*); b — ширина образца, *м* (*см*); $\Delta\delta$ — толщина образца, *м* (*см*); M — масштаб деформации (расчетная величина); h — деформация, *м* (*мм*).

Износостойкость. Для определения этого показателя применяют прибор АПГи (ГДР), на к-ром образец ЛП истирается шлифовальной шкуркой, укрепленной на вращающемся валу. Образец ЛП (на стеклянной или металлич. подложке) помещают в кассету, к-рая прижимается к валу под действием собственной силы тяжести (покрытием к валу). Определяют число оборотов вала до того момента, когда ЛП в месте контакта с абразивом разрушится до подложки. Уд. износостойкость I в *кг/м*^{3} [*г/(см*^{2} *м)*] вычисляют по ф-ле

$$I = \frac{q}{S \cdot L}$$

где q — масса истертой части ЛП, *кг* (соответственно *г*); S — площадь истертой части ЛП, *м*^{2} (*см*^{2}); $L = 2\pi R n$, где n — число оборотов вала, R — радиус вала, *м*.

Коэфф. износа ЛП определяют как соотношение уд. износостойкостей ЛП и фотостекла.

В заводских лабораториях износостойкость иногда выражают (ОСТ 10086—39) количеством песка (в *кг*), израсходованного для истирания ЛП до подложки при свободном падении песка с высоты 1,8 *м*.

В США применяют два метода определения износостойкости. Первый аналогичен принятому в СССР, но высота падения песка составляет 0,94 *м* (ASTM D 968—51). По второму методу песок подается на образец с постоянной скоростью при избыточном давлении (ASTM D 658—44). В ФРГ износостойкость определяют при свободном падении на ЛП с высоты 0,4 *м* стальных шариков диаметром 10 *мм* (DIN 53154).

Противокоррозионные свойства. Испытания проводят в основном электрохимическими, «весовыми» и визуальными методами.

При электрохимических методах для выявления изолирующей способности ЛП определяют изменение электрич. сопротивления (R) и электрич. емкости (C) во времени. Уменьшение R характеризует диффузию воды или р-ра электролита через поры пленки, а увеличение C — ее набухание. Метод применяют в основном для толстых многослойных покрытий. Для оценки защитного действия тонких лакокрасочных пленок, обладающих небольшим омич. сопротивлением, определяют раздельно поляризационную и омич. составляющие электрич. сопротивления.

Для определения защитной способности ЛП в р-рах электролитов или в атмосферных условиях применяют метод т. наз. моделей локальных элементов, к-рый моделирует работу анодных и катодных микропар на корродирующей поверхности металла. При этом окрашенный стальной образец можно соединить в пару: 1) с неокрашенной стальной пластинкой, 2) с более электроотрицательной (цинковой) или 3) с более электроположительной (медной) пластинкой. Сила тока, возникающего при погружении пары в электролит, характеризует интенсивность коррозионного процесса на поверхности окрашенного металла, а следовательно и защитную способность покрытия.

Влияние ЛП на характер коррозионных процессов, протекающих в металле в данной среде, можно характеризовать потенциалом металла под лакокрасочной пленкой, а также с помощью анодных и катодных поляризационных кривых окрашенного металла.

О защитных свойствах ЛП можно судить также по скорости изменения электрич. сопротивления тонкого (3—4 *мм*) слоя металла, напыленного в вакууме на стекло, а затем покрытого лакокрасочным материалом и погруженного в агрессивную среду.

Т. наз. «весовые методы» применяют для определения степени набухания и влагопроницаемости ЛП. Степень набухания определяют по увеличению массы ЛП после пребывания его в жидкой среде в течение определенного времени. Для определения влагопроницаемости стеклянный стаканчик с водой заклеивают сверху испытуемой пленкой и помещают в эксикатор с $CaCl_2$ или силикагелем. Стаканчик периодически взвешивают, пока уменьшение его массы не будет постоянным по времени.

Влагопроницаемость P в *кг/(сек·м·н/м²)* [*г мм/(мин·см²·мм рт.ст.)*] определяют по ф-ле:

$$P = \frac{\Delta m \delta}{\Delta t p S}$$

где Δm — масса паров жидкости в *кг* (соответственно в *г*), прошедших через пленку (постоянная убыль массы) за время Δt, *сек* (*мин*); δ — толщина пленки, *м* (*мм*); S — площадь пленки (по внутреннему диаметру стаканчика), *м²* (*см²*); p — давление над пленкой (табличная величина), *н/м²* (*мм рт. ст.*).

При визуальных методах оценки защитных свойств покрытий металл с нанесенным на него ЛП подвергают в течение определенного времени воздействию агрессивных сред (вода, 3%-ный р-р NaCl, р-ры кислот и щелочей, солевой туман, сернистый газ и др.). После этого визуально оценивают (по восьмибалльной системе) состояние ЛП и поверхности металла под ним.

Атмосферостойкость. О методах определения этого показателя см. *Атмосферостойкость полимерных материалов.*

Лит., Якубович С. В., Испытания лакокрасочных материалов и покрытий, М., 1952. Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, 2 изд., Л., 1955, Лакокрасочные покрытия, под ред. Х. В. Четфилда, пер. с англ., М., 1968; Справочник по лакокрасочным покрытиям в машиностроении, под ред. М. М. Гольдберга, М., 1964. Розенфельд И. Л., Жигалова К. А., Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов, М., 1966. *Д. С. Якубович.*

ИСПЫТАНИЯ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС механические (testing of plastics, Prüfungen von Kunststoffen, essais des matières plastiques).

Содержание:

Зависимость «напряжение — деформация» 884
Твердость 888
Ударное разрушение 889
Хрупкость 890
Теплостойкость 890
Упруго-гистерезисные свойства и релаксация напряжений 891
Ползучесть и длительная прочность 892
Динамическая усталость 893
Фрикционные свойства 894

Механические испытания пластических масс — экспериментальные определения свойств пластмасс, позволяющие оценить поведение материала в поле механич. сил. В узком смысле под И. п. м. понимают проводимые по унифицированным методикам испытания, результаты к-рых позволяют сравнивать поведение различных пластмасс в одинаковых условиях. Именно этот аспект рассматривается в данной статье.

Подавляющее большинство механич. характеристик пластмасс, как и др. полимерных материалов, существенно зависит от условий опыта. Это связано с ярко выраженным релаксационным и активационно-кинетич. характером процессов, определяющих поведение полимеров во внешнем поле, приводящих к весьма заметной зависимости любой характеристики полимеров от времени, скорости нагружения и, в особенности, от темп-ры. Кроме того, пластмассы проявляют способность к вынужденной высокоэластичности (см. *Высокоэластичность вынужденная*), а их релаксационные характеристики сильно зависят от напряжения. Поэтому механические свойства пластмасс приходится оценивать множеством показателей, используя большое количество методов испытаний и разнообразную аппаратуру.

Полученные в результате И. п. м. характеристики применяют для различных целей: при разработке новых материалов, для технич. контроля материала при выпуске серийной продукции, его инженерной оценке (при выборе материала для создания изделия), а также для конструкторских расчетов изделий.

Широкий комплекс характеристик используют при инженерной оценке материала. К ним относятся: плотность, диаграмма «напряжение — деформация» при растяжении или сжатии, деформация при разрушении, прочность (разрушающее напряжение), твердость, модуль упругости (статический), динамич. модуль, зависимость деформации от времени (ползучесть) при растяжении или сжатии, релаксация напряжения при заданной деформации, остаточная деформация сжатия, показатель механич. потерь (декремент затухания или тангенс угла потерь), длительная прочность, усталостная прочность (или выносливость), сопротивление раздиру, ударная вязкость, коэфф. трения, износостойкость, теплостойкость (темп-ра стеклования, темп-ра размягчения), коэфф. морозостойкости, темп-ра хрупкости. Нек-рые из этих показателей применяют также для технич. контроля (напр., прочность, ударную вязкость, остаточную деформацию сжатия, темп-ру хрупкости) или для конструкторских расчетов (напр., модуль упругости, коэфф. трения).

Основные стандарты для различных методов И. п. м. приведены в таблице. Во многих случаях даже для одного показателя эти методы в различных странах отличаются качественно (по принципу испытания), что не дает возможности сопоставлять результаты испытаний.

Зависимость «напряжение — деформация». Испытания для определения вида зависимости «напряжение (нагрузка) — деформация» или отдельных показателей свойств, определяемых на основе этой зависимости, проводят при растяжении, сжатии, изгибе,

Стандарты различных стран и международных организаций на методы определения важнейших механических показателей полимерных материалов

Показатели	R	PC	ГОСТ (СССР)	ASTM (США)	DIN (ФРГ)
Прочность и деформируемость при растяжении					
для листовых и формовочных материалов	527—66	500—66	11 262—68	D638, D882	53 455
для пленок	1184—70	1519—68	14 236—69	D1923	
Прочность и деформируемость					
при сжатии	604—70, 844—68	400—65	4 651—68	D695, D1621	53 454
при изгибе	178—61	1007—67	4 648—71	D790	53 452
при срезе	—	—	17 302—71	D732	—
Сопротивление раскалыванию слоистых материалов	—	—	13 537—68	D229	53 463
Модуль упругости					
при растяжении, сжатии или изгибе	527—66, 604—67, 178—61	—	9 550—71	D638, D747, D790	53 455
при сдвиге (динамический, статический)	537—66, DR—469	—	—	D2236	—
Твердость по Бринеллю					
при заданной нагрузке	—	501—66	4 670—67	—	53 456
при заданной глубине	—	—	13 323—67	—	—
по Роквеллу	—	—	—	D785	—
по Шору	868—68	—	—	D2240	—
Ударная вязкость					
по Шарпи	179—61	498—66	4 647—69	D256	53 453
по Динстату	—	499—66	14 235—69	—	53 453
по Изоду	180—61	—	—	D256	—
при растяжении	—	—	—	D1822	53 448
при ударе падающим шаром (для пленок и листов)	—	—	—	D1709	—
Теплостойкость					
по Мартенсу	—	497—66	15 089—69	—	53 458
по Вика	306—68	1005—67	15 065—69, 15 088—69	D1525	53 460
по ASTM	75—58	1006—67	12 021—66	D648	53 461
Темп-ра хрупкости при изгибе	974—69	—	16 782—71, 16 783—71	D746	—
Ползучесть	899—68	2489—70	—	D674	—
Износостойкость по закрепленному абразиву	—	494—66	11 012—69	D1044, D1242	53 516
Коэфф. трения по стали	—	—	11 629—65	D1894	—
Общие требования к испытаниям	—	—	14 359—69	—	—

Примечание: R — рекомендации ИСО (Международной Организации по Стандартизации), DR — проект рекомендации, одобренный большинством членов ИСО, PC — рекомендация Постоянной Комиссии СЭВ по стандартизации.

сдвиге, срезе, кручении, раскалывании и других видах нагружения.

При испытании на растяжение образец в виде двойной лопатки или прямоугольной полоски закрепляют в плоских зажимах или специальных захватах *разрывной машины* и растягивают при постоянной скорости взаимного перемещения захватов; отношение

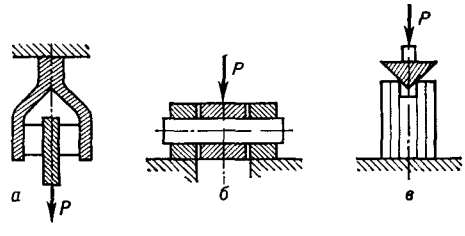


Рис 1. Схема нагружения образца при его испытании *а* — на сдвиг, *б* — на срез; *в* — на раскалывание слоистых пластиков (стрелкой указано направление нагружения, штриховкой — рабочие органы машины).

длины равномерной рабочей части образца к ее максимальному поперечному размеру составляет, как правило, не менее 5. В стандартах предусматривается обычно несколько типов образцов различных размеров для испытания материалов, различающихся по эластичности.

Испытания на сжатие осуществляют, помещая образец в форме параллелепипеда или цилиндра между двумя сближающимися при постоянной скорости параллельными плитами из закаленной стали; отношение высоты параллелепипеда к минимальному размеру основания составляет 1,5 или 2,9.

Испытания на изгиб проводят, нагружая образец, свободно лежащий на двух опорах, по середине с помощью нагружающего наконечника, движущегося с постоянной скоростью относительно опор; отношение расстояния между опорами к толщине образца равняется 16 (ГОСТ 4648—71).

Испытание на сдвиг (рис. 1, *а*) и срез (рис. 1, *б*) проводят по схемам, приведенным на этих рисунках. Испытание на раскалывание (рис. 1, *в*) проводят, как показано на рисунке, а также путем внедрения клина прямо в торцовую поверхность слоистого пластика, так что действующее ребро клина устанавливается параллельно слоям. Испытания на сдвиг требуют сложного крепления образцов, поэтому для снятия диаграммы «напряжение сдвига — деформация» вплоть до разрушения часто используют кручение тонкостенных труб, а для определения модуля сдвига — кручение тонких полосок.

Наиболее полно свойства пластмасс при таких испытаниях выражаются зависимостями «напряжение — дефор-

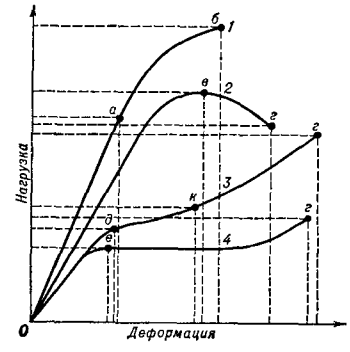


Рис. 2 Типичные кривые «нагрузка — деформация», иллюстрирующие разрушение *1* — при малых деформациях без текучести, *2* — при малых деформациях с текучестью или максимальным напряжением, *3* — при больших деформациях с реализацией условного (смещенного) предела текучести, *4* — при больших деформациях с реализацией текучести, *а* — точка, ограничивающая пропорциональность между усилием и деформацией, *б*, *г* — точки, соответствующие моменту разделения образца на части, *в* — точка, соответствующая максимальной нагрузке при деформировании или пределу текучести; *д* — точка, соответствующая условному (смещенному) пределу текучести, *е* — точка, соответствующая пределу текучести, *к* — точка, отвечающая нагрузке при произвольно заданной деформации (кривые выполнены в различных масштабах).

мация», к-рые определяют по экспериментальным кривым «нагрузка — деформация». Во многих случаях при различных видах деформации наблюдаются сходные

кривые этого типа, наиболее характерные из к-рых представлены на рис. 2. На основании этих кривых определяют основные показатели материала. Напряжения и деформации рассчитывают, как правило, по отношению к исходным размерам образца. При обычных испытаниях не анализируют всю совокупность точек на кривой, позволяющую выразить аналитически связь между напряжением и деформацией, а рассчитывают показатели по значениям напряжений и деформаций, соответствующим характерным участкам или точкам, выделенным на кривых.

Кривая *1* (см. рис. 2) встречается практически при всех видах деформирования когда материал ведет себя хрупко и разрушается, сразу разделяясь на части, уже при малых деформациях. На кривой такого вида определяют разрушающую (максимальную) нагрузку в точке *б*, по к-рой рассчитывают прочность при растяжении, сжатии и изгибе. Площадь под кривой позволяет определить работу разрушения, а положение точки *а* — напряжение и деформацию, соответствующие пределу пропорциональности. По тангенсу угла наклона прямой *Оа* к оси деформации определяют модуль упругости. Поскольку форма кривой *1* повторяет начальные участки всех остальных кривых, модуль упругости и предел пропорциональности м. б. определены аналогично по начальным участкам др. кривых. Модуль упругости можно определить, когда удается рассчитать напряжения и соответствующие им деформации, напр. при растяжении, сжатии и изгибе, в диапазоне деформаций 0,1—0,3%.

Кривая *2* также встречается при всех видах деформирования. Причиной спада нагрузки между точками *в* и *г* может быть частичное разрушение образца или возникновение текучести с образованием шейки и разрушением. В первом случае, к-рый наиболее типичен при изгибе, срезе, раскалывании и встречается при сжатии, показатели разрушения (прочность при изгибе, временное сопротивление срезу, разрушающие напряжения при сжатии и сопротивление раскалыванию) рассчитывают по нагрузке, соответствующей точке *в*. Во втором случае, к-рый наиболее типичен для растяжения термопластов, по нагрузке в точке *в* рассчитывают напряжение предела текучести, а по нагрузке в точке *г* — разрушающее напряжение при растяжении. В этом случае максимальное напряжение совпадает с пределом текучести.

Кривая *3* характерна для растяжения нек-рых термопластов, а также материалов, не разрушающихся при сжатии. На ней обычно выделяют напряжение, соответствующее условному (смещенному) пределу текучести, определяемому точкой *д*, и напряжение при заданной деформации при растяжении, сжатии и изгибе в точке *к*. Разрушающее напряжение при растяжении или сжатии определяют в точке *г*.

Кривая *4* наблюдается в большинстве случаев при растяжении материалов, образующих локальное сужение — *шейку*. Предел текучести определяют по нагрузке, соответствующей точке *е*, а разрушающее напряжение — по нагрузке в точке *г*. Если большая деформация развивается после образования шейки, то участок кривой *4 Ое* повторяет по форме кривую *2*.

Показатели, выражающиеся через напряжение (σ) при растяжении, сжатии, сдвиге и срезе, вычисляют по ф-ле:

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

где F — сила, S — исходная площадь сечения, на к-рое действует сила. Деформацию (ε,%) определяют по ф-ле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$$

где Δl — приращение расстояния между проекциями точек, ограничивающих базу, на направление деформации; l_0 — исходная длина базы, на к-рой измеряется деформация. Напряжения при изгибе определяют по ф-ле:

$$\sigma = \frac{3Pl}{2bh^2}$$

где P — изгибающее усилие, l — расстояние между опорами, b и h — соответственно ширина и толщина образца. Расчеты напряжения по этой ф-ле позволяют судить о значении напряжений только в пределах пропорциональности между напряжением и деформацией. Сопротивление раскалыванию рассчитывают по ф-ле

$$S_р = \frac{P}{a}$$

где P — нагрузка, при к-рой появились первые признаки разрушения образца, a — ширина образца.

Учитывая релаксационный характер механич. свойств полимерных материалов, необходимо достаточно строго соблюдать временной режим испытаний. Обычно постоянную скорость взаимного перемещения рабочих органов испытательной машины выбирают так, чтобы продолжительность испытания составляла 0,5—2 *мин*. Поскольку различные виды пластмасс сильно отличаются по максимально возможным деформациям, что особенно проявляется при растяжении, устанавливают несколько постоянных скоростей испытания, напр. 1, 5, 25, 50, 100, 500 *мм/мин* при растяжении, чтобы охватить весь диапазон материалов — от хрупких до эластичных.

В связи с большой общностью в методике определений этих характеристик испытания при разных видах деформации, как правило, выполняют на универсальных испытательных машинах, к-рые путем замены рабочих органов приспосабливают для разнотипных испытаний. Для этого современные разрывные и универсальные испытательные машины (см. *Разрывные машины*) имеют привод с широкой вариацией (1 : 500) скоростей движения рабочих органов, большой набор силоизмерителей с различными диапазонами нагрузок [от долей *н* (*кгс*) до нескольких *кн* (*тс*)]. В практике массовых испытаний успешно используют испытательные машины и с меньшей универсальностью, рассчитанные на один — два вида испытаний. Так, широко распространены машины, позволяющие испытывать материалы только на сжатие и изгиб, т. к. эти испытания не связаны с большим ходом рабочего органа, необходимым для испытания на растяжение. Распространены машины с двумя типами силоизмерителя: маятниковым (нежестким) и жестким. Первый из них дает несколько бо́льшую динамич. погрешность и часто не позволяет точно установить режим испытания. Поэтому он постепенно вытесняется жестким силоизмерителем.

Твердость. Под твердостью пластмасс обычно подразумевают их способность сопротивляться внедрению др. тел. Ее оценивают, относя силу, под действием к-рой внедряется индентор, к размеру отпечатка, образовавшегося при внедрении. Размеры отпечатка определяют обычно, когда образец находится под нагрузкой. При определении твердости вначале дают небольшую предварительную нагрузку для установления начального положения индентора на образце; затем прилагается основная нагрузка, образец выдерживают под ее действием, измеряется глубина внедрения, после чего основная нагрузка снимается. При одинаковой общей схеме многочисленные методы определения твердости пластмасс различаются по значениям нагрузок и глубин внедрения, времени приложения нагрузки и форме индентора.

В СССР и большинстве европейских стран определяют твердость по Бринеллю (H_B) по ф-ле

$$H_B = P/\pi Dh$$

где P — сила, приложенная к шарику, D — диаметр шарика, h — глубина внедрения шарика в поверхность материала. Стандарты обычно регламентируют максимально и минимально допустимые глубины внедрения шарика. В этом случае для внедрения шарика можно использовать ряд последовательных нагрузок, в к-ром соотношение последующей и предыдущей нагрузок равно отношению максимальной глубины внедрения к минимальной. Это обеспечивает перекрытие всего диапазона твердостей без дублирования. В стандарте СССР это отношение равно ~2,7; нагрузки составляют 5; 13,5; 36,5; 98,0 *кгс* (49, 127, 358, 961 *н*), а глубины внедрения — от 0,13 до 0,35 *мм*. Хорошую сопоставимость данных для различных материалов обеспечивает метод определения твердости по Бринеллю при одинаковой для всех материалов глубине внедрения, равной,

согласно ГОСТ, 0,3 *мм*. В методике ИСО объединены метод с одним шариком и разными нагрузками и метод с применением разных шариков, а также дана формула вычисления твердости, не зависящей от нагрузки.

В США и нек-рых др. странах определяют твердость по Роквеллу — непосредственно по глубине отпечатка после снятия нагрузки, что позволяет оценивать твердость прямо по шкале прибора. Поскольку для сопоставления твердостей необходимо знать диаметр внедряющегося шарика и силу, вызывающую внедрение, их кодируют, указывая рядом с показателем твердости наименование шкалы. Шкалы *R* и *D* обозначают, что твердость определялась при переходе от предварительной нагрузки 10 *кгс* (≈100 *н*) к общей 60 *кгс* (≈600 *н*) на шариках с диаметрами 12,7 *мм* и 6,35 *мм* соответственно; шкалы *M* и *E* обозначают переход нагрузок от 10 *кгс* (≈100 *н*) к 400 *кгс* (≈4 *кн*) на шариках с диаметрами 6,35 *мм* и 3,17 *мм* соответственно. Поскольку чем больше твердость, тем меньше глубина внедрения, показатель твердости определяют как разность между числом 150 и числом делений шкалы (цена деления 0,002 *мм*), на к-рое произошло углубление шарика при приложении основной нагрузки.

При экспресс-испытаниях, не требующих большой точности, определяют твердость по Шору с помощью затупленной иглы (усеченный конус). Показатель твердости в этом методе определяют по условной шкале (из 90 делений) в зависимости от глубины проникновения иглы в материал под действием силы, создаваемой стандартной пружиной. Среди методов определения микротвердости в СССР наиболее разработано и распространено определение твердости на приборе ПМТ-3, где в качестве индентора используется алмазная пирамида.

Ударное разрушение. Существует большая группа испытаний, позволяющих оценить механич. свойства материалов при ударном воздействии со скоростью 2—4 *м/сек*. Эти испытания проводят на маятниковых копрах (рис. 3). Образец, расположенный на опорах, разрушается под действием свободно падающего маятника, вращающегося вокруг горизонтальной оси. Т. к. измерение усилий и деформаций при этих скоростях усложняет испытания, обычно определяют работу, затраченную на разрушение (по разности энергий маятника до и после удара по образцу).

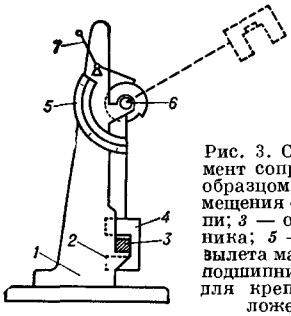


Рис. 3. Схема маятникового копра (в момент соприкосновения падающего молота с образцом): *1* — станина; *2* — опоры для помещения образцов при испытании по Шарпи; *3* — образец; *4* — ударный молот маятника; *5* — шкала для определения угла вылета маятника после удара; *6* — опорные подшипники оси маятника, *7* — защелка для крепления маятника в исходном положении (показано пунктиром).

В СССР и др. странах это испытание проводят при ударном изгибе образца, свободно лежащего на двух опорах, ударом молота по середине образца (по Шарпи). При этом определяют ударную вязкость по ф-ле

$$a = \frac{A}{F}$$

где A — работа, затраченная на разрушение образца, F — площадь поперечного сечения образца в месте надреза.

Испытания при очень малой энергии разрушения ведут при скорости движения маятника ок. 2 *м/сек* (не стандартизована); наиболее часто используется скорость 2,9 *м/сек*, при большой ударной прочности материала — 3,8—4,0 *м/сек*. Для определения влияния концентраторов напряжения на разрушение эластичных материалов испытывают образцы с надрезом на $^1/_3$ толщины.

В США, Англии и др. странах используют испытания на ударный изгиб консольно закрепленного образца с надрезом (по Изоду, рис. 4). Достаточно широко проводят специальные испытания на удар: по Динстату (для малых образцов); на ударное растяжение образцов, не разрушающихся при изгибе; на ударный прорыв пленки падающим шаром. Испытание на удар по Динстату состоит в определении работы разрушения при ударе молотом по пластине размером 10×15 *мм* (толщина 1,5—4,5 *мм*) вдоль линии ее закрепления в зажиме. На нек-рых копрах, помимо устройств для регистрации работы разрушения, устанавливают датчики и электронные регистраторы для измерения деформации образца при ударе и записи кривой «усилие — время».

Хрупкость. Этот показатель характеризует способность материала разрушаться под действием нагрузки без существенной деформации (см. также *Хрупкость*). При испытаниях на хрупкость образец нагружают с постоянной скоростью при различных темп-рах и определяют, при каких темп-рах материал начнет разрушаться, не достигнув заданной деформации (ГОСТ 10995—64). Учитывая эластичность материалов и размеры образцов, выбирают такую деформацию, к-рая обеспечивает наилучшую воспроизводимость результатов.

Затемпературу хрупкости принимают темп-ру, при к-рой разрушается 50% образцов. Критерием разрушения служит разделение образца на две части или появление на нем трещин. Темп-ра хрупкости зависит от вида деформации. Большинство методов определения темп-ры хрупкости основано на проведении испытаний при изгибе. В различных стандартах эти определения проводят: 1) сжатием петли; 2) обматыванием вокруг стержня по винтовой линии (британский стандарт); 3) смятием цилиндра из пленки вдоль продольной оси. Наиболее часто применяют консольный изгиб. При изгибе на одной из поверхностей удается получить в малом объеме образца большие деформации растяжения, к-рые приводят к его разрушению. Однако размеры деформаций на поверхности образца сильно зависят от его толщины. Для испытания образцов разной толщины используют растяжение. Образцы пленочных материалов, где важно определить хрупкость в разных направлениях, вырезают с различной ориентацией относительно осей анизотропии и определяют показатель для каждого направления. При повышении скорости деформации повышается темп-ра хрупкости. Стандарты ASTM и ИСО рекомендуют испытания при сравнительно высокой скорости (2 *м/сек*), английский стандарт — при малой. ГОСТ предусматривает две скорости (0,075 и 2 *м/сек*), с тем чтобы можно было определить не только темп-ру хрупкости, но и тенденцию ее изменения с изменением скорости (разница между двумя вариантами, предусмотренными ГОСТ, достигает 15—20 °С). Испытания проводят в жидкой или воздушной среде.

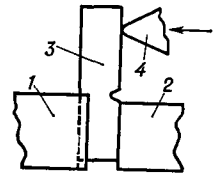


Рис. 4. Схема закрепления образца и нанесения удара при испытании на ударный изгиб по Изоду: *1* — неподвижная опора с пазом для помещения образца; *2* — подвижная опора для крепления образца в пазу неподвижной опоры, *3* — образец, *4* — ребро ударного молота маятника в момент соприкосновения с образцом (стрелкой показано направление удара).

Теплостойкость. Этот показатель характеризует способность пластмасс сохранять свои механич. свойства при непрерывном повышении температуры и выражается темп-рой, при к-рой под действием заданной нагрузки деформация достигает определенного значения. Мето-

дика определения теплостойкости состоит в следующем. Образец, находящийся под деформирующей нагрузкой, непрерывно нагревают со скоростью ок. 1 °С/*мин*. Темп-ра, при к-рой деформация достигает заданного значения, характеризует теплостойкость. Кривые «деформация — температура», как правило, не строят.

Наиболее распространены след. методы определения теплостойкости: 1) по Мартенсу (ГОСТ 15089-69) — консольный изгиб при напряжении ок. 5 *Мн/м*^{2} (50 *кгс/см*^{2}); 2) по Вика — вдавливанием цилиндра сечением 1 *мм*^{2} под действием нагрузки ок. 10 или ок. 50 *н* (1 или 5 *кгс*) на глубину 1 *мм*; 3) двухопорный изгиб при одном из нескольких стандартизованных напряжений (ГОСТ 12021—66, ASTM, ИСО). Теплостойкость существенно зависит от нагрузки: чем больше нагрузка, тем ниже теплостойкость. Поэтому часто оценивают поведение материалов при различных нагрузках. Предусмотренные ГОСТ 12021—66 три нагрузки позволяют оценить не только теплостойкость, но и характер ее падения с увеличением нагрузки. Теплостойкость широко применяют при контрольных испытаниях, когда надо следить за изменением темп-рных границ стабильности материала, т. е. при отверждении, пластификации и т. п.

Упруго-гистерезисные свойства и релаксация напряжений. Для определения динамич. модуля и механич. потерь в пластмассах широко применяют методы, основанные на возбуждении в образце резонансных механич. колебаний малой амплитуды.

Наиболее распространен метод определения динамического модуля сдвига при свободных крутильных колебаниях образца (в виде полоски или цилиндра) на крутильном маятнике, а также испытания при изгибных колебаниях свободно лежащего или закрепленного в зажиме образца или образца с системой подвешенных на нем маятников для определения динамич. модуля упругости и потерь. Модуль определяют, измеряя резонансные частоты и размеры образца. Определения механич. потерь пластмасс при больших амплитудах высокоскоростного ударного воздействия не получили широкого распространения.

Испытания на релаксацию напряжений наиболее часто проводят при постоянной деформации растяжения или сжатия (последний вид нагружения нередко оказывается предпочтительным, т. к. в этом случае можно исследовать малые количества материала и избежать методич. трудностей, связанных с креплением образцов).

Для исследования релаксационных свойств образец деформируют на заданное значение, к-рое затем поддерживают строго постоянным; падение напряжения регистрируют во времени. Релаксационные свойства материала наиболее полно характеризуются семейством кривых «напряжение — время», полученных при разных значениях деформаций и темп-ры. Кривые «напряжение — время» выражают аналитически и графически.

Аппаратура для испытаний на релаксацию напряжений должна отвечать след. требованиям: силоизмеритель должен обладать максимальной жесткостью, чтобы не искажать кривую релаксации напряжений, а нагружающее устройство должно обеспечивать максимально быстрое приложение нагрузки, свободное от инерционных перегрузок (для определения релаксации напряжений при малых временах). Образцы для испытания, рабочие органы испытательных машин и условия испытания обычно выбирают в зависимости от вида деформации, как при определении вида зависимости «напряжение — деформация». Из серийных приборов, выпускаемых в СССР для испытания на релаксацию напряжения, для И. п. м. используют релаксометр осевого сжатия и универсальные испытательные машины с электронным силоизмерителем.

Хотя испытания на релаксацию напряжений пока не стандартизованы, их широко применяют как при разработке пластмасс, так и при инженерной оценке (напр., при испытании уплотняющих материалов).

Ползучесть и длительная прочность. Под ползучестью понимают увеличение деформации материала со временем под действием постоянной нагрузки или напряжения. Ползучесть проявляется как частный случай общей зависимости деформации ε от напряжения σ, темп-ры T и времени t при условии, когда σ и T постоянны (см. также *Ползучесть*). Для оценки ползучести используют: 1) деформацию, накопленную за данное время

$$\varepsilon = \frac{l_1 - l_0}{l_0}$$

где l_1— длина образца в данный момент, l_0—его начальная длина; 2) среднюю скорость ползучести

$$v = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{t_2 - t_1}$$

где ε_1 и ε_2— деформация соответственно за время t_1 и t_2; 3) коэфф. ползучести

$$k = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1}$$

Кроме того, результаты испытания на ползучесть представляют в виде графиков ε — lg t или lg ε — lg t, причем во многих случаях при сжатии или растяжении в тех или других координатах получается прямолинейная зависимость, что удобно для экстраполяции и прогнозирования.

Для общей характеристики материалов обычно ограничиваются определением ползучести при растяжении и сжатии. Ползучесть при растяжении и постоянной нагрузке используют для оценки жестких материалов, а при постоянном напряжении — для оценки материалов, сильно деформирующихся (более чем на 10%) при нагружении. Постоянство напряжений поддерживают приспособлениями, автоматически уменьшающими нагрузку пропорционально уменьшению поперечного сечения образца. Испытательная нагрузка при исследовании ползучести составляет 10—90% (наиболее часто 25—40%) от значения прочности, полученного при кратковременных испытаниях на растяжение. Испытания при растяжении производят на таких же образцах, какие используют при кратковременных статич. испытаниях.

В связи с сильной зависимостью ползучести от температуры, колебания последней должны быть минимальными (иногда ±0,5 °С). Для испытания пластмасс на ползучесть можно использовать серийные приборы РПУ-1 (01) [растяжение при темп-рах до 300 °С при максимальных постоянных нагрузках соответственно 10 и 1 *кн* (1000 и 100 *кгс*)] и установки с изменяющейся в ходе опыта нагрузкой для испытаний при программируемом нагружении.

Под длительной прочностью понимают напряжение σ_τ, к-рое вызывает разрушение материала за данное время τ, наз. *долговечностью*. Длительную прочность обычно определяют одновременно с ползучестью (если последняя представляет интерес). Требования к условиям испытаний и к образцам в обоих случаях одинаковы. Отличие состоит: 1) в размере нагрузки, к-рая обычно несколько выше, чем при определении ползучести (т. к. требуется разрушить материал); 2) в необходимости фиксировать момент разрушения; 3) в количестве образцов: их требуется больше, чем при испытании на ползучесть, вследствие большего разброса данных.

Для определения значения долговечности экспериментальные данные удобно отложить в координатах lg τ — σ. Из этого же графика определяют и длительную прочность как значение σ_τ при данном времени нагру-

жения τ. Усреднение результатов производят для логарифма времени.

Динамическая усталость. Этот показатель характеризует изменение свойств при многократном воздействии знакопеременных или меняющихся по значению однозначных нагрузок, в частности вибрационных. При этом фиксируют усталостную прочность σ_y и выносливость N (число циклов нагрузки до разрушения). Первый показатель аналогичен длительной прочности, второй—долговечности при статич. нагружении. Испытания на динамич. усталость сводятся к установлению связи между σ_y и N. Графич. выражение зависимости σ_y— N

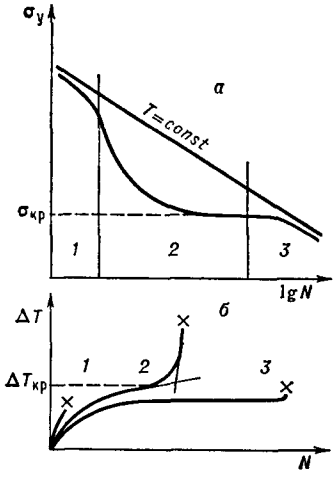


Рис. 5. Связь усталостной прочности (*а*) и прироста темп-ры (*б*) с числом циклов нагружения (наклонная прямая на верхнем графике отвечает крайнему случаю; между ней и нарисованной кривой расположены промежуточные кривые без горизонтального участка, отвечающие разной роли разогрева и релаксации).

(предпочтительно σ_y— $\ln N$) наз. усталостной кривой (рис. 5, *а*). Она может состоять из трех участков, отвечающих разным типам кинетики разогрева (рис. 5, *б*), происходящего при многократном нагружении вследствие гистерезиса. В зависимости от условий испытания (напряжение, частота нагружения, размеры образца, темп-ра окружающей среды, коэфф. теплоотдачи и др.) нарастание темп-ры образца происходит с различной интенсивностью, что может приводить не только к разрушению вследствие утомления (при стационарном разогреве — кривая *3*, при нестационарном — кривая *1*), но и вследствие самоускоряющегося (взрывоподобного) разогрева (кривая *2*). В последнем случае появляется квазипредел усталостной прочности $\sigma_{кр}$, к-рый может быть определен по высоте горизонтального участка усталостной кривой.

Граница теплового режима для вибрирующего тела, при к-ром оно работает еще стабильно, определяется, в отличие от статич. нагружения, не темп-рой размягчения (см. выше), а величиной недопустимого (критического) разогрева $\Delta T_{кр}$. Эта предельная величина прироста темп-ры (в результате саморазогрева), достигнув к-рой материал разрушается независимо от его первоначальной темп-ры, м. б. определена из кривой *2* на рис. 5, *б*; она равна ординате точки пересечения касательных, проведенных к возрастающей и пологой ветвям кривой. $\Delta T_{кр}$ является характеристикой материала, почти не зависящей, подобно темп-ре стеклования, от условий нагружения.

Поскольку в большинстве случаев усталостная кривая не имеет горизонтального участка (отсутствует зона *2*, предел усталости и зона *1* смыкается с зоной *3*, что отвечает случаям, промежуточным между изотермой и кривой на рис. 5, *а*), то определяют напряжение, вызывающее разрушение при заданном числе циклов, наз. базой испытания. Обычная база составляет 10^6— 10^7 циклов. При ограничении испытаний базой $N=10^6$ циклов в целях выявления тенденции изменения усталостной прочности вне этой базы следует дополнительно найти 1—2 значения усталостной прочности в интервале $N=10^4$— 10^5 циклов. При испытаниях нельзя делать перерыв, т. к. это влияет на выносливость. Для ускорения испытаний можно применять повышенную частоту нагружения, если выносливость не зависит от частоты. При построении усталостных кривых и определении численного значения σ_y или N опытные данные для выносливости усредняют логарифмически, как и при определении статич. долговечности τ.

Методы испытаний на динамич. усталость различают по след. признакам: 1) по виду деформации (растяжение — сжатие, изгиб, кручение и т. д.); 2) по режиму нагружения, когда при испытаниях поддерживают постоянными амплитуду напряжения, амплитуду деформации, максимальное усилие в цикле или работу цикла; 3) по характеру цикла, т. е. по закону изменения нагрузки (или деформации) в пределах одного цикла — гармонический (синусоидальный), импульсный (ударные нагрузки) и др. Кроме того, цикл характеризуется периодом (или частотой нагружения), наибольшим и наименьшим напряжениями σ_{max} и σ_{min} или амплитудой $\sigma_0=1/2\ \sigma_{max}-\sigma_{min}$ и коэфф. асимметрии цикла $r=\sigma_{max}/\sigma_{min}$. На практике встречаются след. циклы: знакопеременный симметричный, т. е. $\sigma_{max}=-\sigma_{min}=\sigma_0$, знакопеременный асимметричный, знакопеременный пульсирующий (нагрузка меняется от нуля до максимума), знакопостоянный ($r>0$ и $\sigma_{ср}>\sigma_0$). Наиболее распространен изгиб в режиме $\sigma_0=const$ (изотропные материалы) и $\varepsilon_0=const$ (анизотропные и слоистые материалы) при симметричном синусоидальном цикле.

При плоском изгибе можно определять связь числа двойных перегибов N с углом перегиба или с амплитудой деформации; в этих случаях результаты также оформляют в виде графиков, подобных усталостной кривой.

Для усталостных испытаний пластмасс можно использовать машины, предназначенные для металлов, однако в случае не очень жестких пластмасс следует реконструировать узел нагружения машины, уменьшив минимальную нагрузку. Наибольшее распространение получили машины для изгиба вращающегося образца в режиме $\sigma_0=const$ (УКИ-10М, системы Велера — консольный изгиб, МУИ-6000, системы Шенка — чистый изгиб и МУП-1Т с термокамерой — плоский изгиб в режиме $\varepsilon_0=const$). Для слоистых пластиков широко распространены машины плоского изгиба типа Боксберга, работающие в режиме $\varepsilon_0=const$, и ИПР-5000, осуществляющая консольный и чистый изгиб вращающихся образцов в режиме $\sigma_0=const$. Применяют также гидропульсаторы типа ПДМ ПУ-10 (WPM), осуществляющие растяжение — сжатие в режиме $\sigma_0=const$.

Фрикционные свойства. Под фрикционными понимают свойства материала, проявляющиеся при трении и характеризуемые коэфф. трения и показателем износостойкости (см. *Истирание*, *Трение*). Эти же показатели характеризуют и антифрикционные свойства (см. *Антифрикционные полимерные материалы*). Износ тесно связан с характером трения и с противоусталостными свойствами материала. Интенсивность трения определяет не только скорость разрушения соприкасающихся поверхностей при их взаимном перемещении, но и силу, необходимую для этого перемещения, связанного с преодолением адгезионных связей и с многократной деформацией пластмасс в области контакта их с микровыступами (шероховатостью) контртела.

Коэффициент трения μ характеризует сопротивление двух тел, соприкасающихся под воздействием нормальной силы, перемещению друг относительно друга под воздействием тангенциальной силы $\mu=F/P$, где F и P — соответственно тангенциальная и нормальная силы. При испытании на трение унифицируют не только внешние условия (нормальную нагрузку, температуру), но и опорную поверхность (контртело), условия ее контакта с испытуемым телом (шероховатость, смазку), кинетику (время покоя или скорость движения) и кинематику (скольжение, качение, а также качение

с заданным проскальзыванием). В СССР стандартизовано определение коэфф. трения пластмасс при скольжении по стали со скоростью 30 *см/сек*. Испытание можно производить на машине типа Грассели, используемой для испытания резин (ГОСТ 426—66). Кроме того, имеется стандартный метод для испытания тормозных материалов, в том числе пластмасс, на фрикционную теплостойкость (ГОСТ 10851—64). При этом определяют коэфф. трения при вариации скоростей и нагрузок в диапазоне, характерном для работы тормозов.

Истирание (износ) характеризует интенсивность разрушения поверхностного слоя пластмасс при трении. Поэтому при испытании на этот показатель унифицируют те же факторы, что и при трении. Истирание I выражают убылью линейных размеров Δh или объема ΔV образца на единице длины пути трения ΔL или за счет единицы работы трения W:

$$I_h = \frac{\Delta h}{\Delta L};\ I_m = \frac{\Delta V}{\Delta L};\ I_w = \frac{\Delta V}{W}$$

Широко распространены разнообразные специальные методы И. п. м. на сопротивление истиранию (износостойкость), проводимые с учетом условий работы материала в том или ином виде изделий (в зубчатых передачах, землеройных машинах, транспортных механизмах горнорудного оборудования, тормозах, подшипниках, покрытиях полов и др.). Нек-рые из этих методов стандартизованы. Износостойкость пластмасс оценивают по истиранию на поверхностях с острыми (абразивные зерна) и тупыми (металлич. сетка) выступами.

В СССР стандартизовано испытание на абразивное истирание пластмасс при их скольжении по шлифовальной шкурке со скоростью 30 *см/сек*. Это испытание м. б. проведено на серийных машинах типа Шоппер, АПГи или МПИ-2. Кроме того, пластмассы можно испытывать на истирание при их скольжении по стали и чугуну при разных скоростях и нагрузках (ГОСТ 10851—64), а также при качении с 25%-ным (ГОСТ 11529—65) и с 12%-ным (ГОСТ 11225—65) проскальзыванием.

В США для испытаний пластмасс на истирание применяют след. стандартные методы: 1) истирание абразивным полотном с закрепленными абразивными частицами; 2) истирание с незакрепленным абразивом, насыпанным на чугунный диск (ASTM D 1242); 3) истирание на машине (колесо Табера), где износ осуществляется двумя абразивными дисками (ASTM D 1044); мера износа — потеря объема, а для прозрачных пластиков — изменение доли рассеиваемого света после истирания; 4) истирание струей абразива (ASTM D 673) для пластмасс с глянцевой поверхностью.

Все эти стандартные методы (кроме ГОСТ 10851—64) основаны на использовании абразивных частиц, к-рые вызывают микрорезание пластмасс. Стандартные испытания, выявляющие тенденцию к усталостному истиранию, можно производить по методике (ГОСТ 426—66), согласно к-рой истирание материала характеризуют величинами I_1 и α, входящими в ф-лу $I = I_1 p^{\alpha}$. Эта ф-ла связывает износ I с давлением p (I_1 — значение износа при давлении, принятом за единицу, α характеризует влияние давления на истирание). При усталостном истирании $\alpha > 1$, при абразивном истирании $\alpha = 1$; в последнем случае износ можно определять при любой нагрузке, не вызывающей существенного разогрева.

Лит Пластические массы. Методы испытаний, М., 1967. Book of ASTM standards, pt 27, 1971. Testing of polymers. ed. J. Schmitz, v. 1—2, N. Y., 1956—66, DIN, Taschenbuch 21, Kunststoffnormen, № 15, B., 1971; Hugo J. [a. j.], Konstrukční plasticke hmoty jejich vlastnosti a využiti ve strojirenstoi, Praha, 1965; Зав. лаб., **26**, № 12, 1388 (1960); Ратнер С. Б., Пласт. массы, № 8, 53 (1960); Малинский Ю. М. [и др.], Стандартизация, №8, 23 (1964), Ратнер С. Б., Коврига В. В., в кн.: Всесоюзное научно-техническое совещание по технико-экономической эффективности применения пластмасс в основных отраслях народного хозяйства и улучшению качества изделий из них. Тезисы докладов III и IV секции, М., 1966.

В. В. Коврига, С. Б. Ратнер.

ИСПЫТАНИЯ РЕЗИН механические (testing of rubbers, Prüfungen von Gummi, essais des caoutchoucs).

Содержание:

Введение 896
Статические испытания 896
Деформационные и прочностные свойства при заданной скорости деформации 896
Теплостойкость 897
Долговечность 897
Прочностные свойства в условиях концентрации напряжений 898
Упруго-релаксационные свойства 898
Динамические испытания 900
Упруго-гистерезисные свойства 900
Усталостно-прочностные свойства 901
Специальные виды испытаний 903
Прочность связи между резиной и резиной, резиной и др. материалами 903
Свойства резин при пониженных темп-рах 903
Износостойкость 904
Сопротивление старению 905
Испытание губчатых резин и эбонитов 905

Введение

Испытания резин механические — определение механич. свойств образцов резин, проводимое унифицированными методами. Цель И. р. — контроль качества сырья, полуфабрикатов и готовых изделий резинового производства. К И. р. относят также определение условных показателей, к-рые косвенно характеризуют поведение материалов при эксплуатации и проводятся специальными методами, имитирующими соответствующие условия нагружения. Показатели, определяемые с помощью специальных методов, пригодны лишь для сравнительной оценки материалов, предназначенных для конкретных условий эксплуатации. Если в результате исследований механич. свойств установлены общие закономерности механич. поведения резин, описываемые аналитически, то физич. константы найденных ур-ний, являющиеся абсолютными характеристиками испытуемого материала, определяют так наз. общими (или физическими) методами. Показатели физич. методов характеризуют свойства материалов независимо от конструкции образца для испытания.

Требования к методам и приборам для механич. испытаний резин (ГОСТ 269—66) обусловлены спецификой механич. свойств этих материалов: большими деформациями при сравнительно низких напряжениях; существенной зависимостью соотношения между напряжением и деформацией от предыстории деформации, времени нагружения и темп-ры испытания; чувствительностью к воздействию различных немеханич. факторов, т. е. к свету, теплу, озону, кислороду и др. агрессивным средам.

Методы механич. испытаний резин условно разделяют на статические и динамические. К первым относят испытания, проводимые либо при постоянных нагрузках или деформациях, либо при относительно небольших скоростях нагружения. К динамич. испытаниям относят испытания при ударных или циклических (гармонических или импульсных) нагрузках. Как в статических, так и в динамич. испытаниях определяют либо взаимосвязь между напряжением и деформацией (деформационные свойства, наз. упруго-релаксационными при статич. испытаниях, проводимых в неравновесных условиях нагружения, и упруго-гистерезисными — при динамич. испытаниях), либо характеристики сопротивления механич. разрушению (усталостно-прочностные свойства — прочность, долговечность, выносливость).

Статические испытания

Деформационные и прочностные свойства при заданной скорости деформации. Эти свойства определяют на *разрывных машинах* (по ГОСТ 270—64 и стандартам др. стран при скорости растяжения образцов 500 *мм/мин*). Образцы имеют форму двусторонних лопаток (рис. 1).

Однородной и наибольшей деформации подвергается центральная часть образца (т. наз. рабочий участок, ограничиваемый метками $a'a'$ и $c'c'$, наносимыми краской на поверхность образца). В процессе растяжения определяют зависимость «нагрузка — деформация» вплоть до разрыва образца. В результате испытания находят: 1) напряжения f_ε в *н/м²* (*кгс/см²*) при заданных относительных удлинениях ε (отношения напряжений к удлинениям, или модули, зависят от значения удлинения): $f_\varepsilon = Q/S_0$, где Q — нагрузка в *н* (*кгс*) при удлинении $\varepsilon = 100(l - l_0)/l_0$ в %, l, l_0 — соответственно длина рабочего участка при нагрузке Q и начальная длина (до деформации образца) в *м* (*см*), $S_0 = b_0 h_0$ — площадь поперечного сечения недеформированного рабочего участка в *м²* (*см²*), b_0, h_0 — соответственно ширина и толщина рабочего участка до деформации в *м* (*см*); 2) прочность при растяжении (сопротивление разрыву) $f_z = Q_z/S_0$ в *н/м²* (*кгс/см²*), где Q_z — разрывная нагрузка в *н* (*кгс*); 3) относительное удлинение при разрыве $\varepsilon_z = 100(l_z - l_0)/l_0$ в %, где l_z — длина рабочего участка при разрыве; 4) истинные напряжения σ_ε и σ_z (нагрузки, отнесенные к площади $S = bh$ образца при деформациях ε и ε_z, вычисленных в предположении о неизменности объема образца при деформации):

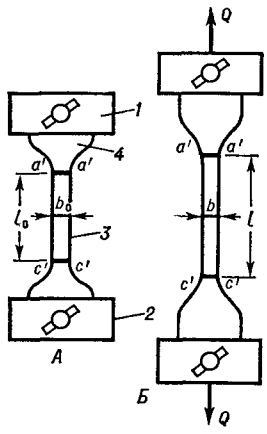


Рис. 1. Образец для испытаний резин на прочность при растяжении *А* — до растяжения; *Б* — при растяжении, *1*, *2* — зажимы; *3* — рабочий участок образца, *4* — уширенные концы образца, *b* — ширина рабочего участка при растяжении, $a'a'$, $c'c'$ — метки рабочего участка.

$$\sigma_\varepsilon = f_\varepsilon\left(\frac{\varepsilon}{100}+1\right), \quad \sigma_z = f_z\left(\frac{\varepsilon_z}{100}+1\right)$$

Для испытания выбирают образцы различных размеров в зависимости от возможностей их изготовления, используемых шкал силоизмерителя, рецептуры резин. Так, для испытания резин на основе кристаллизующихся каучуков выбирают образцы с резко различным соотношением между шириной рабочего участка и шириной концов образцов, закрепленных в зажимах. Повышенные напряжения на рабочем участке вызывают более интенсивную кристаллизацию, чем на уширенных концах. Если разница между шириной рабочего участка и уширенных концов образца недостаточно велика, разрыв образца может произойти вне рабочего участка.

Поскольку прочность резин зависит от масштабного фактора, результаты испытаний образцов различных размеров и формы несопоставимы. Показатели f_ε, f_z, ε_z — функции темп-ры испытания. На нетермостатированных разрывных машинах (ГОСТ 269—66) резины испытывают в так. наз. нормальных условиях (при темп-ре 22±2°С и влажности воздуха 60—70%).

Теплостойкость. Испытания при повышенных темп-рах проводят на образцах, прогретых не более 15 *мин* во избежание необратимых изменений механич. свойств резин. Теплостойкость резин характеризуется коэфф. теплостойкости, т. е. отношением значений прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и др. показателей при повышенных темп-рах к соответствующим значениям при нормальных условиях.

Долговечность. Этот показатель характеризует время до разрушения образца при постоянной темп-ре и заданной растягивающей нагрузке Q (условном напряжении $f = Q/S_0$, где S_0 — площадь поперечного сечения недеформированного образца) или постоянном напряжении $\sigma = (Q/S_0)\cdot[(\varepsilon/100)+1]$, поддерживаемом с помощью корректировочных устройств в соответствии с развивающейся в процессе ползучести деформацией ε. Напряжение называют долговременной прочностью. Без указания долговременной прочности долговечность не может служить самостоятельной характеристикой усталостно-прочностных свойств резин: для одной и той же резины чем больше напряжение (долговременная прочность), тем меньше при прочих равных условиях время до разрушения (долговечность); для различных резин долговечности должны сопоставляться при одинаковых напряжениях и темп-рах.

Прочностные свойства в условиях концентрации напряжений. Сопротивление раздиру σ_z (ГОСТ 262—53) находят при растяжении на разрывной машине в нормальных условиях серповидных образцов с пятью надрезами: $\sigma_z = P_k/h_0$, где P_k — нагрузка в *н* (*кгс*), вызывающая раздир образца (разрушение вследствие прорастания надрезов), h_0 — первоначальная толщина образца в *м* (*см*). Аналогичные сопротивлению раздиру условные характеристики получают при испытаниях серповидных образцов с одним надрезом (рекомендация ИСО R-37, ASTM D 624—54) или «угловых» образцов без надреза (DIN 53515; ASTM D 624—54).

Удельная энергия раздира H (ГОСТ 12014—66) — работа образования единицы площади поверхности образцов (рис. 2) в *н/м* (*кгс/см*), к-рые для исключения сопутствующей раздиру работы растяжения резины привулканизовывают к малорастяжимой тканевой подложке. Поэтому при действии раздирающей нагрузки длина участка образца l в области растяжения практически не изменяется ($l \approx l_0$). $H = Q_{ср}/h$, где $Q_{ср}$ — средняя нагрузка, определяемая по диаграмме, приведенной на рис. 3, в *н* (*кгс*), h — толщина образца в *м* (*см*).

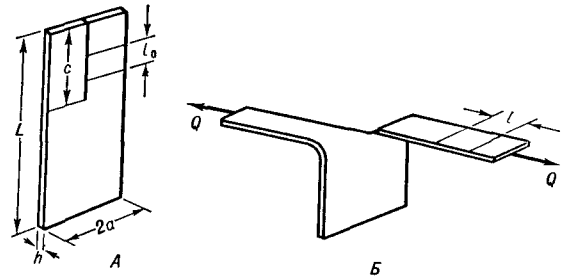


Рис. 2. Образцы для испытания на уд. энергию раздира (ГОСТ 12014 — 66) *А* — до деформации ($L \gg c \gg a \gg h$); *Б* — при раздире (l — длина участка образца в области растяжения, c — длина надреза).

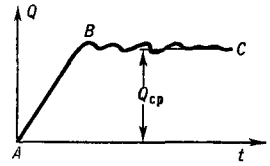


Рис. 3. Диаграмма «нагрузка Q — время t», записываемая при определении уд. энергии раздира (ГОСТ 12014—66): AB — участок, на к-ром раздир не происходит; BC — участок раздира; $Q_{ср}$ — средняя раздирающая нагрузка на участке BC.

Упруго-релаксационные свойства. 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.

Статич. испытания резин на физич. релаксацию и ползучесть (процессы, происходящие обратимо, без накопления остаточных деформаций) не нашли широкого распространения. Обычно статич. испытания на релаксацию и ползучесть проводят при повышенных темп-рах и длительном воздействии нагрузок. При этом в резине развиваются необратимые (остаточные) деформации (происходит старение, или необратимое изменение свойств в напряженном состоянии), т. е. протекают так наз. химич. релаксация и ползучесть. Мерой химич. релаксации (по ГОСТ 9982—62 при постоянной деформации сжатия) служит скорость релаксации напряжения:

$$K=\frac{\sigma_{t_1}-\sigma_{t_2}}{\sigma_3\,(\lg t_2-\lg t_1)}$$

где σ_3, σ_{t_1}, σ_{t_2} — напряжения через 3, t_1 и t_2 *мин* после начала сжатия. Мерой химич. ползучести (испытания проводят при постоянном растягивающем условном напряжении) служит относительная деформация ползучести ε в % за время испытания t (ГОСТ 10269—62):

$$\varepsilon=\frac{l_t-l_1}{l_1-l_0}\cdot 100$$

где l_0, l_1, l_t — отсчеты по шкале удлинений в начале испытания, через 1 и t *мин* соответственно.

Равновесный модуль E_∞ — отношение напряжения к деформации, устанавливаемое при достижении равновесия и не зависящее от времени нагружения. На практике E_∞ определить трудно как вследствие длительности достижения равновесия, так и из-за возможного протекания необратимого процесса старения резины в напряженном состоянии (химич. релаксации или ползучести). Обычно, ограничивая время воздействия, находят условно-равновесный модуль E в *н/м²*(*кгс/см²*), определяемый как $E=(Q/S_0)\,[l_0/(l-l_0)]$ после 1 *ч* растяжения при 70° С на 25% для наполненных резин и на 50% — для ненаполненных (ГОСТ 11053—64). Q — растягивающая нагрузка в *н* (*кгс*), S_0 — площадь поперечного сечения недеформированного рабочего участка образца в *м²*(*см²*), l, l_0 — длины рабочего участка в *м* (*см*).

Деформационные свойства резин оценивают также условными показателями неравновесного модуля, проводя статич. 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 размеров и формы индентора, режима и времени воздействия; кроме того, на него влияют силы трения между резиной и индентором, жесткость опоры под образцом и др. факторы. Если задана вдавливающая нагрузка, то измеряют глубину погружения индентора, и наоборот. В отличие от испытаний металлов, при испытании резин (как и пластмасс) глубину погружения измеряют не после снятия нагрузки (по глубине отпечатка индентора, т. е. по остаточной деформации), а во время действия нагрузки. При этом нагрузки и длительность их воздействия выбирают сравнительно небольшими, чтобы остаточные деформации не развивались. Существует полуэмпирич. зависимость $P=0{,}00051\,GR^{0,65}h^{1,35}$, связывающая модуль сдвига резины при малых деформациях G в *кгс/см²* с нагрузкой P в *кгс*, вдавливающей индентор радиусом R в *см* на глубину h, выражаемую в сотых долях *мм* (1 *кгс* ≈ 9, 81 *н*; 1 *кгс/см²* ≈ 98,1 × $\times 10^3$ *н/м²*). Значения h определяют при заданных P и R, рекомендованных ИСО. Эти значения переводят в международные единицы твердости (рекомендация ИСО *R*-48, ГОСТ 13331—67), к-рые близки к условным единицам твердости по Шору. Последние определяют (ГОСТ 263—53) на твердомере ТМ-2.

Твердость по Шору косвенно характеризуется деформацией пружины, подпирающей индентор (конусную иглу с затупленной вершиной) при вдавливании его в образец, в условиях равновесия сил вдавливания и выталкивания иглы из образца испытуемой резины. Твердость 0 соответствует полной глубине погружения иглы, твердость 100 — силе выталкивания иглы из резины, равной 8,06 *н* (822 *гс*) и более (пружина предельно сжата, и игла не погружается в образец). Определение твердости резины — экспрессный метод, который м. б. применен и для испытания микрообразцов, в том числе и для малогабаритных изделий. При сохранении соотношений P и R в соответствии с зависимостью, приведенной выше, получают одинаковые результаты испытаний на макро- и микрообразцах.

Динамические испытания

Упруго-гистерезисные свойства. Измерения проводят: 1) при ударном нагружении (на маятниковых упругометрах, или эластометрах); 2) в условиях затухающих свободных колебаний (на так наз. 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*). Наиболее распространены 1-я и 3-я группы испытаний. В США (ASTM D 945—59) и ФРГ (DIN 53445) стандартизованы также методы 2-й группы.

Эластичность по отскоку определяют при ударном нагружении (ГОСТ 6950—54, ASTM D 1054—55, DIN 53512, ГОСТ 10827—64) и характеризуют отношением высоты h_1 (рис. 4) отскока маятника *1* от образца резины *2* после удара по образцу бойка маятника к высоте h, на к-рую был поднят маятник:

$$Э=\frac{h_1}{h}\cdot 100=\frac{1-\cos\alpha_2}{1-\cos\alpha_1}\cdot 100$$

Эта величина представляет выраженное в % отношение работы подъема маятника после удара по образцу (возвращенной образцом работы) к работе удара (затраченной работе). Значение Э зависит от соотношения упругих и гистерезисных свойств резины. Приближенно $Э\approx\exp(-K/E')$, где K — модуль внутреннего трения (характеристика гистерезисных свойств), E' — вещественная составляющая комплексного динамич. модуля E (характеристика упругих свойств). Если на маятниковом приборе, помимо углов падения и отскока, измерять деформацию образца при ударе (ударное растяжение по ГОСТ 10827—64), наряду с эластичностью по отскоку можно вычислить раздельно E и K.

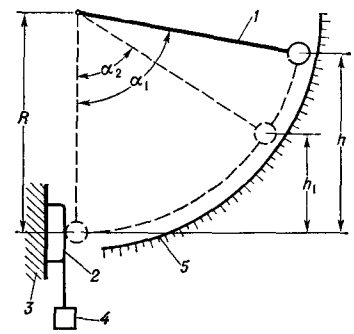


Рис. 4. Схема работы маятникового упругометра *1* — маятник; *2* — образец, *3* — неподвижная опора (подложка), *4* — индикатор глубины погружения, *5* — шкала отсчета углов падения α_1 и отскока α_2 маятника, h, h_1 — высоты падения и отскока, соответственно.

Динамический модуль E представляет собой отношение амплитуды напряжения f_0 к амплитуде деформации ε_0.

Динамич. модуль равен:

$$|E^*| = E = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2}$$

где E'' — мнимая составляющая E^*.

Модуль внутреннего трения K представляет собой удвоенное значение удельных механических потерь за цикл деформации q при значении амплитуды деформации ε_0, равном единице:

$$K = \frac{2q}{\varepsilon_0^2} = 2\pi E''$$

Механич. потери возникают вследствие внутреннего трения в резине. Они рассеиваются в виде тепла и приводят к разогреву резины (поэтому их называют также потерями на теплообразование). При вынужденных гармонич. колебаниях в отсутствие резонанса вследствие механич. потерь между амплитудами напряжения f_0 и деформации ε_0 во времени происходит сдвиг фаз, характеризуемый углом φ; $\sin\varphi = K/2\pi E = q/\varepsilon_0^2\pi E$. Механич. потери q за цикл деформации составляют:

$$q = \pi f_0 \varepsilon_0 \cdot \sin\varphi$$

Они определяются площадью петли динамич. гистерезиса (рис. 5) и называются поэтому гистерезисными потерями, а угол φ — углом механических, или гистерезисных, потерь. Относительный гистерезис Γ — это отношение механич. потерь к условной энергии цикла:

$$\Gamma = 2q/E\varepsilon_0^2 = K/E$$

Динамич. упруго-гистерезисные свойства (E, K и их производные q, φ, Γ) в условиях вынужденных нерезонансных колебаний определяют на ротаторах при гармонич. симметричном знакопеременном изгибе (ГОСТ 10828—64), при импульсном нагружении в режиме качения кольцевых образцов, характерном для шинных резин (ГОСТ 10953—64). Для определения динамич. упруго-гистерезисных свойств по стандартам др. стран (DIN 53513, ASTM D 2231—63T) применяют вибраторы различных конструкций. Используют также вынужденные резонансные колебания (ASTM D 2231—63T). Во всех видах динамич. испытаний при различных частотах и темп-рах находят взаимосвязь между напряжениями и деформациями типа изображенной на рис. 5.

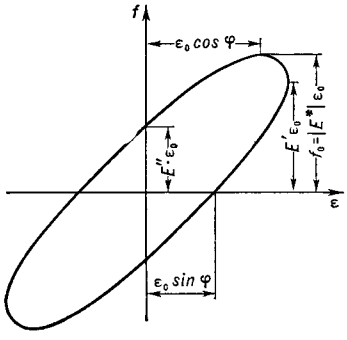


Рис 5. Петля динамич. гистерезиса (связь между напряжением f и деформацией ε в цикле гармонич. деформации) и параметры петли, $E = |E^*|$ — комплексный динамич. модуль, E' и E'' — вещественная и мнимая составляющие комплексного модуля, ε_0, f_0 — амплитудные значения деформации и напряжения, φ — угол сдвига фаз.

Для описания температурно-частотной зависимости E и K (или E' и E'') в широких пределах частот и темп-р можно ограничиться измерениями в достаточно большом диапазоне темп-р (от −60 до 100 °С), но при узком наборе частот (изменяющихся всего лишь на 3—4 порядка); пользуясь принципом температурно-временной суперпозиции, можно рассчитать недостающие частотные зависимости. Это позволяет применить при испытании один прибор и вид нагружения (см. *Суперпозиции принцип температурно-временной*).

Усталостно-прочностные динамич. свойства резин определяют гл. обр. при гармонич. нагружении, для к-рого различают симметричные и асимметричные циклы нагружения (при асимметричном цикле наибольшие и наименьшие напряжения неодинаковы по числовому значению, а при симметричном — одинаковы, но противоположны по знаку). При асимметричном цикле существуют средние деформации $\bar{\varepsilon}$ и напряжения $\bar{f}$ (алгебраич. полусуммы наибольшего и наименьшего значений деформации ε и напряжения f), отличные от нуля; при симметричном цикле $\bar{\varepsilon}=0$, $\bar{f}=0$. Поскольку соотношение между ε и f зависит от времени t, при асимметричном цикле условия нагружения (а с ними и результаты испытания) зависят от режима деформации, т. е. от задаваемых параметров испытания.

Из четырех параметров (амплитудная и средняя деформации ε_0 и $\bar{\varepsilon}$; амплитудное и среднее напряжения f_0 и $\bar{f}$) независимо м. б. заданы только два; поэтому реализуются следующие четыре основных режима испытания (указаны задаваемые параметры): 1) $\bar{\varepsilon}$ и ε_0, 2) $\bar{f}$ и f_0, 3) $\bar{f}$ и ε_0, 4) $\bar{\varepsilon}$ и f_0.

Зависимые параметры устанавливаются в соответствии с упругими свойствами, а их изменение во времени обусловлено гистерезисными свойствами испытуемой резины. Для симметричного цикла режимы 1 и 3, 2 и 4 совпадают, являясь режимами

$$\varepsilon_0 = \text{const} \text{ и } f_0 = \text{const}$$

Испытания заключаются в определении числа циклов нагружения до разрушения образца при разных значениях заданных параметров. Распространены испытания на многократное растяжение (ГОСТ 261—67) в режиме 1 и на симметричный знакопеременный изгиб (ГОСТ 10952—64) в режиме 1 или 3. Реже испытывают до разрушения образцы при многократном сжатии (ГОСТ 266—67). Обычно при многократном сжатии измеряют темп-ру, развивающуюся в образце вследствие внутреннего трения (теплообразования).

Характеристиками динамич. усталостно-прочностных свойств являются выносливость и коэфф. динамич. выносливости.

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

Коэфф. динамич. выносливости β_f и β_ε определяют из степенного закона усталости резин при симметричном цикле нагружения (ГОСТ 10952—64):

$$N \cong \left(\frac{f_z}{f_0}\right)^{\beta_f} \text{ при } f_0 = \text{const} \text{ или } N \cong \left(\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_0}\right)^{\beta_\varepsilon} \text{ при } \varepsilon_0 = \text{const},$$

где f_z — прочность при растяжении, ε_z — относительное удлинение при разрыве. Эти коэфф. характеризуют сопротивляемость резины повторному нагружению (β_f — в режиме f_0=const, β_ε — в режиме ε_0=const).

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

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

Все виды испытаний на определение сопротивления образованию и разрастанию трещин проводят гл. обр. при многократном изгибе образцов с участками концентрации напряжений в виде выемок или канавок. Проколы или надрезы в этих выемках или канавках наносят специальными «копьями» (ASTM D 430—59; ASTM D 813—59; DIN 53522; рекомендации ИСО R-132 и R-133). 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 из шин на многократный сдвиг (ГОСТ 9981—62), при котором имитируют нагружение брекера в покрышке и определяют выносливость образцов.

Специальные виды испытаний

Прочность связи между резиной и резиной, резиной и другими материалами. Из статич. методов определения прочности связи резины с другими материалами наиболее распространены отрыв (рис. 6 *А*) и расслоение (рис. 6 *Б*). Первый используют при испытании на прочность связи резины с металлом (ГОСТ 209—62); второй — для испытания многослойных резино-тканевых образцов (ГОСТ 6768—53 и 12255—66). Прочность связи при отрыве (см. рис. 6*А*) характеризуют показателем $\sigma_р = Q/S_0$ в *н/м²* (*кгс/см²*), где Q — нагрузка отрыва в *н*(*кгс*), S_0 — площадь контакта в *м²*(*см²*). При расслоении вычисляют отношение работы средней расслаивающей нагрузки $Q_{ср}$ на пути l к площади расслоения bl (см. рис. 6*Б*). Диаграмма «нагрузка — время» при расслоении имеет вид, показанный на рис. 3; нагрузку $Q_{ср}$ определяют на участке *BC*.

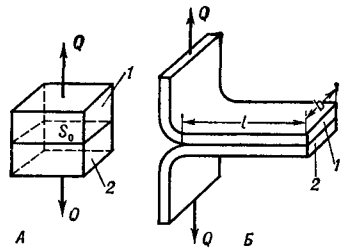


Рис. 6. Схема нагружения при испытании на прочность связи методом: *А* — отрыва, *Б* — расслоения, *1*, *2* — контактирующие тела.

Прочность связи резины с единичной нитью чаще всего находят по нагрузке Q, необходимой для выдергивания нити *3* (рис. 7*А*, *Б*) из резинового блока *2*. Распространен Н-метод выдергивания (образец по форме напоминает букву *Н* — рис. 7*Б*).

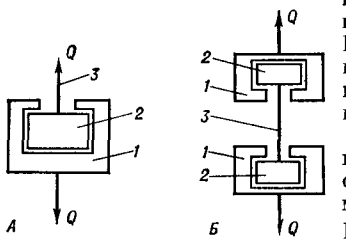


Рис. 7. Схема нагружения при испытании на прочность связи методами выдергивания нити *А* — из одного резинового блока, *Б* — Н-методом, *1* — держатель блока, *2* — резиновый блок, *3* — нить.

Усталостно-прочностные свойства граничных слоев, образованных в многослойной системе разнородными материалами (для определения прочности связи необходимо обеспечить разрушение граничных слоев), при динамич. симметричном нагружении подчиняются тем же закономерностям, к-рые установлены для резин: отношения выносливостей N_1 и N_2 граничных слоев при амплитудах напряжений f_{01} и f_{02} или деформаций ε_{01} и ε_{02} на граничных слоях равны:

$$\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{f_{02}}{f_{01}}\right)^{\beta_f} \quad \text{в режиме } f_0 = \text{const}$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{\varepsilon_{02}}{\varepsilon_{01}}\right)^{\beta_\varepsilon} \quad \text{в режиме } \varepsilon_0 = \text{const}$$

Динамич. прочность связи, следовательно, характеризуется выносливостью N граничного слоя при заданной амплитуде напряжения f_0 или деформации ε_0 на граничном слое и соответствующим коэффициентом динамической выносливости β_f или β_ε граничного слоя.

Свойства резин при пониженных температурах. Морозостойкость резины определяет ее способность сохранять при пониженных темп-рах высокоэластич. деформации. Коэфф. морозостойкости K_3 при растяжении (ГОСТ 408—66) — отношение деформации образца при пониженной темп-ре к деформации под той же нагрузкой P при нормальных условиях. Обычно выбирают P, вызывающую при нормальных условиях растяжение образца на 100%. Коэфф. возрастания жесткости $K_{вж}$ оценивают отношением нагрузки P_3, вызывающей растяжение образца на 100% при пониженной температуре, к нагрузке P. Очевидно, что $K_3 \leqslant 1$, а $K_{вж} \geqslant 1$.

Изменение деформационных свойств зависит не только от темп-ры, но и от временнóго режима нагружения. Коэфф. морозостойкости K_t (ГОСТ 10672—63) находят как при статич., так и при гармонич. сжатии с частотой 24 *гц* при заданной амплитуде нагрузки. Кроме того, находят темп-ру T_{01}, при к-рой $K_t = 0{,}1$. В США для испытаний при пониженных темп-рах используют изгиб или кручение замороженных образцов (ASTM D 1043—61T). В ФРГ стандартизован метод свободных затухающих колебаний (DIN 53445).

Температура механич. стеклования T_g — темп-ра перехода резины в стеклообразное состояние, сопровождающегося потерей способности к высокоэластич. деформации. Температура механического стеклования зависит от временнóго режима нагружения.

Стандартизовано (ГОСТ 12254—66) определение T_g при статич. сжатии. Замороженный при темп-рах ниже темп-ры стеклования образец нагружают и нагревают со скоростью ок. 1 °С/*мин*. Темп-ру, при к-рой в этих условиях начинается систематич. прирост деформации, принимают за T_g.

Температура хрупкости $T_{хр}$ — наивысшая темп-ра, при к-рой замороженный, консольно закрепленный образец дает трещину или излом при ударе (ГОСТ 7912—56). Ниже $T_{хр}$ резины разрушаются без заметных деформаций. В методе США (ASTM D 746—64T), как и в методе испытания пластмасс по ГОСТ 10995—64, при определении $T_{хр}$ учтено вероятностное распределение показателей испытания.

Износостойкость. Испытание резин на истирание (изнашивание, износ) производят в условиях трения скольжения (рис. 8 *А*) или качения с проскальзыванием (рис. 8*Б*). Сила трения F — сила сопротивления тангенциальному перемещению, возникающая в плоскости касания двух тел, сжимаемых нормальной нагрузкой Q. Коэфф. трения μ представляет отношение F/Q и является функцией скорости скольжения U. Вследствие этого испытание на истирание можно проводить в трех режимах при следующих заданных параметрах: 1) Q и U (зависимая F); 2) F и U (зависимая Q) и 3) F и Q (зависимая U). Интенсивность истирания I, определяемая потерей объема ΔV в единицу времени в *м³/сек* (*см³/мин*) или скоростью истирания dV/dt, оказывается пропорциональной μ в режиме 1, не зависящей от μ в режиме 2 и, при определенных условиях, обратно пропорциональной μ в режиме 3. Относительная скорость перемещения трущихся тел в контакте δ (в %) наз. проскальзыванием:

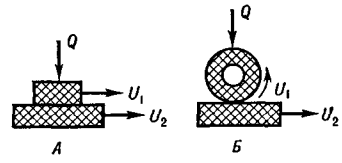


Рис. 8. Схема истирания поверхности образца *А* — при трении скольжения; *Б* — при трении качения; U_1, U_2 — скорости резинового образца и контртела (абразива).

$$\delta = \frac{|U_1 - U_2|}{U_1} \cdot 100 = \frac{U}{U_1} \cdot 100$$

Широко распространены испытания в режиме 100% проскальзывания (ГОСТ 426—66; ASTM D 394—59; ASTM D 1630—61; DIN 53516).

Сопротивление истиранию β (ГОСТ 426—66 и 12251—66) определяют отношением работы трения к уменьшению объема образца при истирании. Обратная величина α — истираемость, к-рая выражается в *м³/дж* [*см³/(квт·ч)*]. По ГОСТ 426—66 испытания проводят в режиме 1 при $U_2 = 0$ ($U = U_1$) или проскальзывании $\delta = 100\%$ (чистое скольжение). Абразивом служит шлифовальная шкурка монокорунд или металлич. сетка. На шкурке осуществляется преимущественно

абразивный износ резин, на сетке — усталостный. Помимо показателей α, β и I, определяют коэфф. трения μ. Сопротивление истиранию кольцевых образцов при качении определяют (ГОСТ 12251—66) в условиях проскальзывания по обновляемой поверхности абразива на машинах типа ИМИ-3 и МИР-1. Такой вид нагружения имитирует условия износа протекторов шин, поэтому испытание относят к группе специальных. На приборах ИМИ-3 и МИР-1 могут реализоваться режимы 1, 2 и 3. Протекторные и эталонные резины испытывают в режиме 2 при $\delta=12\pm1\%$.

Сопротивление старению. Старение — необратимое изменение механич. свойств резин под воздействием немеханич. факторов (тепла, света, озона, кислорода, др. агрессивных сред). Старение активируется действием механич. нагрузок (одновременное действие механич. и немеханич. факторов — старение резин в напряженном состоянии). При испытании на старение резины выдерживают в различных условиях — естественных (атмосферное старение на открытом воздухе, ГОСТ 11140—65) или искусственных. Хранение резин в затемненных шкафах (ГОСТ 271—53) имитирует естественные условия хранения изделий. Искусственное старение проводят в среде кислорода (ГОСТ 271—53, ASTM D 572 — 61), под воздействием повышенных темп-р (ГОСТ 271—67, рекомендация ИСО R-188, DIN 53508, ASTM D 865—62, ASTM E 95—58T, тепловое старение), в среде озона при статических (ГОСТ 6949—63, DIN 53509, ASTM D 1149—64) и динамич. (ГОСТ 11805—66) деформациях, при комбинированном воздействии света и озона на растянутые образцы (ГОСТ 11054—64), под воздействием повышенных температур при статич. деформациях в условиях релаксации напряжений (химич. релаксация, ГОСТ 9982—62, 11099—64) и при ползучести (химич. ползучесть, ГОСТ 10269—62).

Результаты естественного и теплового старения оценивают коэффициентом старения — отношением показателей каких-либо механич. свойств резин после старения к тем же показателям до старения. Стойкость резин к озонному и светоозонному растрескиванию характеризуется временем до появления трещин и до полного разрушения (время может определяться при различных концентрациях озона и экстраполироваться на атмосферные концентрации), а также визуально по балльной системе (количеством и глубиной трещин). При химич. ползучести вычисляют показатель старения как отношение остаточной деформации к общей деформации ползучести. При химич. релаксации определяют коэфф. старения по падению напряжения в образце $K_\sigma=\sigma_\tau/\sigma_0$, где σ_0, σ_τ — напряжения в образце соответственно до и после старения, а также находят относительную остаточную деформацию $\varepsilon_{ост}=\frac{h_0-h_2}{h_0-h_1}$, где h_0, h_1, h_2 — высоты образца соответственно до старения, сжатого (при старении) и после старения (отдохнувшего). Чем больше остаточные деформации, тем глубже степень старения.

Сопротивление действию различных сред (к-т, масел, щелочей и др.) также оценивают изменением (после воздействия среды) механич. свойств резины: прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве (ГОСТ 424—63). По ГОСТ 11596—65 стойкость к действию агрессивных сред определяют по скорости ползучести и долговечности резин.

Испытания губчатых резин и эбонитов

Специфика испытания *губчатых резин* связана с особенностями их структуры. Наличие пор в резине косвенно оценивают кажущейся плотностью образцов губчатых резин (ГОСТ 409—68), к-рая тем меньше, чем больше относительный объем пор.

Деформационные свойства губчатых резин определяют (ГОСТ 11139—65) гл. обр. при статич. сжатии по так наз. твердости H [отношению нагрузки P в *н* (*кгс*), вызывающей за 1 *мин* сжатие образца на 60%, к площади основания образца S_0 в *м*^{2}(*см*^{2})]. Характеристика динамич. свойств — эластичность по отскоку, определяется (ГОСТ 425—41) при ударном сжатии на маятниковом упругометре по принципу, изображенному на рис. 4.

Усталостно-прочностные свойства оценивают в основном при сжатии. По ГОСТ 11721—66 прочность находят при растяжении цилиндрич. образцов, к-рые легче изготовить из губчатых резин без искажения их размеров, чем образцы в виде двусторонних лопаток.

Результаты теплового старения губчатых резин (проводимого 96 *ч* при 70° С) оценивают коэффициентом старения по твердости (ГОСТ 12534—67):

$$K_T=H_2/H_1$$

где H_1, H_2 — твердость образца до и после старения соответственно. Результаты старения в напряженном состоянии (после различной степени сжатия в течение 24 *ч* при 70° С) оценивают по эластич. восстановлению $\Delta\varepsilon$ в % (ГОСТ 11722—66):

$$\Delta\varepsilon=\frac{h_2-h_1}{h_0-h_1}\cdot100$$

где h_0, h_1, h_2 — высоты образца до старения, сжатого (при старении) и после старения (отдохнувшего). Чем меньше эластич. восстановление, тем глубже степень старения.

Специфично определение всхожести губчатых резин, характеризуемое давлением, развиваемым порообразователем при нагревании образца губчатой резиновой смеси в темп-рных условиях, имитирующих вулканизацию материала. Показатель всхожести определяют по ф-ле

$$B=\frac{h-h_0}{h_0}$$

где h_0 и h — высота образца соответственно до и после нагрева.

Эбониты испытывают аналогично пластмассам (ГОСТ 211—41, 255—41, 258—41, 272—41). Об испытаниях резиновых смесей см. *Пласто-эластические свойства*.

Лит.: Резниковский М. М., Лукомская А. И., Механические испытания каучука и резины, 2 изд., М., 1968; Лукомская А. И., Механические испытания каучука и резины, М., 1968, Израелит Г. Ш., Механические испытания резины и каучука, М., 1949; Скотт Дж. Р., Физические испытания каучука и резины, пер. с англ., М., 1968.

А. И. Лукомская.

ИСПЫТАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН (testing of chemical fibres, Prüfungen von Chemiefasern, essais des fibres chimiques).

Содержание:

Введение . . . 906
Условия проведения испытаний . . . 907
Сводные характеристики результатов испытаний . . 907
Влажность . . . 908
Длина штапельных волокон . . . 908
Линейная плотность, номер и поперечник . . . 908
Неравномерность нитей по толщине . . . 909
Прочность и растяжимость . . . 909
Жесткость . . . 911
Компоненты общей деформации . . . 911
Усадка . . . 912
Выносливость . . . 912
Фрикционные свойства . . . 912
Устойчивость к истиранию . . . 913
Устойчивость к разным воздействиям . . . 913
Строение (структура) . . . 913

Введение. И. х. в. заключается в определении свойств, размеров и строения штапельных волокон и нитей. Иногда к И. х. в. относят также технологич. пробы, по к-рым проверяют поведение волокон и нитей при переработке (обрывность при перемотке нитей или при прядении штапельных волокон и др.). И. х. в. бывают общими для разных видов волокон и нитей, а также специфическими для отдельных видов — штапельных волокон, мононитей, элементарных нитей, комплексных

Номера основных стандартов различных стран и международных организаций на методы испытаний химических волокон и нитей

Перечень характеристик	R*	ПРС**	ГОСТ (СССР)	ASTM (США)	DIN (ФРГ)
Штапельные волокна					
Длина, толщина, прочность и удлинение, влажность, кондиционная масса	270	B2/1	16836—71, 10213—62	D 540	53808, 53812, 53942
Волокна и нити					
Линейная плотность	271	—	10878—70	D 861 D 577	60905
Распознавание вида	—	—	—	D 276	—
Искусственные и синтетические нити					
Отбор образцов	—	—	6611 0—69	D 2258	53803
Условия испытаний и подсчет результатов	139	A2, A4	6611 1—69	D 2264	53804
Толщина	138	—	6611 2—69	D 1907	53830
Прочность и удлинение	—	A6	6611 3—69	D 2256	53834
Крутка и укрутка	2	—	6611 4—69	D 1423	53832
Влажность	—	A7	6611 5—69	D 2654	53800
Кондиционная масса	—	A8	6611 6—69	D 1380	53821, 53822

* R — рекомендация ИСО (Международной Организации Стандартов)
** ПРС — проект рекомевдации Постоянной Комиссии по стандартизации СЭВ

(филаментных) нитей (ГОСТ 13784—70), кордных нитей и др. Наиболее часто используемые методы испытаний стандартизованы в СССР и за рубежом (табл.).

Унификация условий и методов испытаний в национальных стандартах отдельных стран и в международных стандартах ИСО позволяет сравнивать числовые показатели свойств, измеренных в одинаковых условиях. При И. х. в. применяют способы отбора таких образцов, результаты испытаний к-рых могут быть распространены на всю, обычно большую массу (партию) материала. При этом каждому объекту (волокнам, участкам нитей) должна быть обеспечена одинаковая возможность попадания в образец.

Условия проведения испытаний. Свойства волокон и нитей зависят от их влажности, к-рая в свою очередь определяется относительной влажностью φ и темп-рой t воздуха. Поэтому И. х. в. должны проводиться после выдерживания их в течение определенного времени (до 24 *ч*) при нормальных атмосферных условиях ($\varphi = 65 \pm 2\%$ и $t = 20 \pm 2°$ С). При выдерживании образцов в этих условиях должно происходить увеличение их влажности. Для этого перед выдерживанием образцы подсушивают 1 *ч* при $t = 50—55°$ С.

Сводные характеристики результатов испытаний. Свойства волокон и нитей определяют несколько раз и получают n результатов: $M_1, M_2, \ldots M_n$. Далее первичные результаты обычно заменяют немногими (чаще двумя) сводными характеристиками — средним $\overline{M}_в$ (определяется сложением всех полученных однородных показателей и делением их суммы на число испытаний) или модальным (наиболее часто встречающийся показатель измерений) значением, а также разными значениями его неравномерности (изменчивости).

Для определения характеристик неравномерности (коэфф. неровноты $H_в$ в %, дисперсии $\sigma_в^2$, среднего квадратичного отклонения $\sigma_в$, коэфф. вариации $C_в$ в %) вначале определяют отклонения x отдельных результатов M_i от среднего значения $\overline{M}_в$: $x_1 = \overline{M}_1 - \overline{M}_в$, $x_2 = M_2 - \overline{M}_в$, $\ldots x_n = M_n - \overline{M}_в$. Затем вычисляют эти характеристики для n испытаний:

$$H_в = \frac{(|x_1| + |x_2| + \ldots + |x_n|)\,100}{n\overline{M}_в} \quad (1)$$

$$\sigma_в^2 = \frac{x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_n^2}{n} \quad (2)$$

$$\sigma_в = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_n^2}{n}} \quad (3)$$

$$C_в = \frac{\sigma_в}{\overline{M}_в} \quad (4)$$

Индекс «в» показывает, что характеристики относятся к «выборке», т. е. к отобранному образцу. При распространении выборочных сводных характеристик на всю партию материала необходимо учитывать ошибки выборки.

Влажность. Ее обычно определяют высушиванием образца с начальной массой m до постоянной массы $m_с$. Для высушивания малых образцов применяют сушильные шкафы без продувки воздуха, а для больших — сушильные (кондиционные) аппараты, в к-рых материал высушивают в потоке горячего воздуха. Сушку считают законченной, когда результаты двух смежных взвешиваний через интервал 10—15 *мин* практически не различаются. Массу, измеренную при последнем взвешивании, считают постоянной массой $m_с$ сухого материала. Влажность в % вычисляют по формуле:

$$W = \frac{m - m_с}{m_с}\,100 \quad (5)$$

Это значение влажности соответствует влажности в момент определения начальной массы образца или в момент отбора образца, если он сразу закладывался в герметически закрытый сосуд.

Фактич. влажность и масса материала увеличиваются с понижением темп-ры и повышением влажности воздуха. Поэтому при сдаче и приемке волокон и нитей подсчитывают их постоянную кондиционную массу. Эта масса соответствует постоянной кондиционной влажности, нормируемой в стандартах (ГОСТ 6611.6—69; ASTM D 1380 и D 2494; DIN 53821—61 и др.).

Длина штапельных волокон. Наиболее распространенным в отечественной и зарубежной практике методом является промер миллиметровой линейкой одиночных распрямленных волокон. По ГОСТ 10213—62 промеряют около 100 волокон и вычисляют среднее и модальное значения, а также штапельную длину, т. е. среднюю длину волокон, бо́льших модальной длины. Для характеристики равномерности волокон по длине определяют базу, показывающую долю (в %) группы наиболее часто встречающихся смежных длин волокон (с разницей в длине 5 *мм*) от общего числа промеренных волокон. В СССР для определения длины штапельных волокон, используемых в хлопкопрядильном производстве, применяют также прибор Жукова, а в США — гребенной анализатор (ASTM D 540—64).

Линейная плотность, номер и поперечник. Косвенной характеристикой толщины волокна является линейная плотность. Ее единицы измерения — текс (масса 1 *км* волокна или нити в *г*) или денье (масса 9000 *м* волокна или нити в *г*). Линейная плотность, выраженная в *денье*, обычно наз. титром. Таким образом, $T = 1/9\,Ti$, где T — линейная плотность волокна в *текс*, а Ti — титр волокна в *денье*.

Тонину волокна иногда косвенно характеризуют номером — длиной волокна в *м*, приходящейся на 1 *г*. Для сопоставления этой величины N с линейной плотностью T в *текс* используют ф-лу: $NT = 1000\left[\frac{м}{км}\right]$.

В СССР и других странах осуществляется переход от ранее принятой оценки толщины волокон и нитей номером N на оценку толщины линейной плотностью T в *текс* (ГОСТ 10878—70; R 138—61, R271—62; ASTM D 861; DIN 60905—64).

Для определения линейной плотности штапельных волокон из отдельных пересчитанных пучков волокон набирают общий пучок, в к-ром не менее $n=1000$ волокон. Из него вычесывают короткие волокна, а затем вырезают часть длиной $L=10$ *мм*. Если масса этой вырезки m (в *мг*), то линейная плотность T (в *текс*) составит:

$$T=\frac{1000\,m}{Ln} \qquad (6)$$

Иногда небольшую массу m волокон промеряют по одному для определения их суммарной длины и вычисления T. При определении T длину нитей обычно измеряют с помощью мотовила с периметром 1 *м*, а массу определяют на технич. весах или так называемых «весовых» квадрантах.

Размеры среднего поперечника волокон и нитей d измеряют с помощью микроскопа, микропроектора, а также подсчитывают d в *мм* по ф-ле:

$$d=0{,}0357\sqrt{\frac{T}{\delta}}=\frac{2}{\sqrt{\pi\delta N}} \qquad (7)$$

где δ — объемная масса в *мг/мм*^{3}, т. е. масса единицы объема волокон или нитей, измеренного по их внешнему контуру. Для моноволокон δ равна плотности составляющего их вещества. Линейную плотность таких волокон иногда определяют по воздухопроницаемости слоя постоянного объема и массы. Чем грубее волокна, тем выше воздухопроницаемость.

Виброскопич. косвенный метод определения линейной плотности основан на том, что частота колебаний f поперечных упругих волн в волокне со свободной длиной L, находящемся под натяжением Q, связана с T соотношением:

$$T=\frac{Q}{4L^2f^2} \qquad (8)$$

Натяжение Q изменяют до получения максимальной амплитуды колебаний волокна. В США виброскопич. метод стандартизован (ASTM D 1577—66).

Неравномерность нитей по толщине. Эту характеристику чаще всего оценивают по массе отрезков постоянной длины — 1 *м*, 0,5 *м* и др., вычисляя затем коэфф. неровноты или вариации по ф-лам (1) или (4).

Коэфф. неровноты и вариации можно определить с помощью электроемкостных приборов Устер, Фэм и др., где движущаяся нить проходит через конденсатор, емкость к-рого и, следовательно, сила тока в цепи зависят от толщины нити. Изменение силы тока фиксируется гальванометром с записывающим устройством. Для подсчета коэфф. неровноты или вариации к прибору подключают электрич. счетно-решающее устройство «интегратор».

Прочность и растяжимость. Обычно эти показатели определяют одновременно в момент разрушения испытываемого образца.

Прочность — свойство противостоять разрушению от однократно приложенной силы. Для оценки прочности используют абсолютные характеристики (разрывную нагрузку, абсолютную работу разрыва), а также относительные — предел прочности, относительную прочность, разрывную длину и относительную работу разрыва. Последние характеризуют прочность вещества, составляющего волокно; абсолютные характеристики зависят не только от прочности (качества) вещества, но и от его количества. Т. к. волокна имеют малые поперечные размеры и значительную длину, в них чаще всего возникают деформации продольного растяжения, к-рым их и подвергают при испытании. При этом растяжимость оценивают по удлинению при разрыве.

Разрывная нагрузка — минимальное усилие, разрушающее волокно или нить. Ее определяют разрывом отдельных волокон или нитей ($P_р$), пучков из m волокон ($q_р$) или мотков (пасм) из n однометровых витков или $2n$ разрываемых нитей ($Q_р$). Измерение $q_р$ и $Q_р$ вместо $P_р$ позволяет испытывать в единицу времени большее количество материала. Необходимо учитывать, что вследствие неравномерности материала $q_р<P_рm$ и $Q_р<P_р2n$. В большинстве стандартов (ГОСТ 6611—55, 6611.3—69, 10213—62; ASTM D 2256—64, D 1380—62; DIN 53834 и др.) допускаются измерения $P_р$ и $q_р$ или $Q_р$, но предпочтителен метод разрыва одиночных волокон и нитей. Иногда определяют разрывную нагрузку $P_п$ для волокон с «петлей», для чего два образца в виде входящих одна в другую петель закрепляют в зажимах и разрывают. С увеличением хрупкости материала отношение $P_п/P_р$ уменьшается. В ФРГ стандартизован также метод определения разрывной нагрузки нити с завязанным узлом (DIN 53842—62).

Относительное удлинение при разрыве — наибольшая деформация растяжения в момент разрыва образца, обычно вычисляемая в % от начальной длины образца.

Для определения разрывной нагрузки, удлинения и др. механич. свойств используют разрывные машины трех основных типов: 1) с маятниковым силоизмерителем, 2) с наклонной плоскостью и 3) с тензодатчиком. В промышленности чаще всего применяют машины первого типа, как наиболее простые.

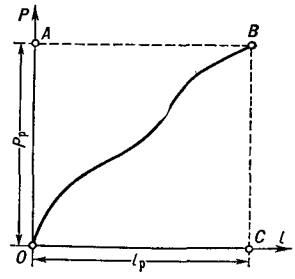


Рис. 1. Зависимость между нагрузкой P и удлинением l при растяжении образца до разрыва.

Разрывную нагрузку и удлинение определяют не только для сухих, но и для смоченных в воде волокон.

Абсолютная работа разрыва — минимальная работа, необходимая для разрушения образца. Ее определяют, пользуясь диаграммой растяжения (рис. 1) и ф-лой:

$$R_а=P_р\,l_р\,\eta \qquad (9)$$

где $P_р$ — разрывная нагрузка, *н* (*кгс*); $l_р$ — удлинение при разрыве, *м* (*см*); $\eta=\frac{\text{площадь } OBC}{\text{площадь } OABC}$ — коэфф. полноты диаграммы растяжения (см. рис. 1); $R_а$ — абсолютная работа разрыва в *дж* (*кгс·см*). Точка B на диаграмме соответствует разрыву образца.

Относительная прочность P_0 в *н/текс* (*гс/текс*) и разрывная длина $L_р$ в *км·н/г* (*км·гс/г*) вычисляются по ф-лам:

$$P_0=\frac{P_р}{T} \qquad (10)$$

$$L_р=P_р\cdot N\cdot 10^{-3} \qquad (11)$$

где $P_р$ — разрывная нагрузка, *н*(*гс*); T — линейная плотность волокна или нити, *текс*; N — номер волокна или нити, *м/г*.

Значения P_0 и $L_р$ равны. Иногда при ошибочном сокращении единиц силы (*гс*) и массы (*г*) в обозначении единицы разрывной длины (*гс·км/г*) разрывную длину дают в *км* (1 *н/текс*=1 *км·н/г* ≈100 *гс/текс* ≈100 *км·гс/г*, 1 *гс/текс* = 1 *км·гс/г* ≈ 0,01 *н/текс* = 0,01 *км·н/г*).

Предел прочности определяют по ф-ле

$$\sigma_р=\frac{P_р}{S} \qquad (12)$$

где $P_р$ — разрывная нагрузка, *н* (*кгс*), S — площадь поперечного сечения волокна или нити, *м*^{2} (*мм*^{2}); $\sigma_р$ —

предел прочности, *н/м²* (*кгс/мм²*). В настоящем издании σ_p именуется обычно просто прочностью.

Удельная работа разрыва r_m в *дж/кг* (*кгс·см/г*) вычисляется из ур-ния:

$$r_m = \frac{R_a}{m} = L_p\ \varepsilon_p\ \eta \qquad (13)$$

где m — масса образца, *кг* (*г*); ε_p— относит. удлинение при разрыве, %; R_a— работа разрыва, *дж* (*кгс·см*).

Жесткость. Этот показатель характеризует сопротивляемость волокон изменению размеров или формы. Его определяют преимущественно при растяжении, кручении или скручивании.

Начальный модуль относительной жесткости E_1 при растяжении определяют по диаграмме растяжения (рис. 2). Модуль E_1 показывает напряжение, необходимое для удлинения образца на 1%. Если модуль определяют отношением $E=\sigma/\varepsilon$, взятым для предела упругости, то его наз. модулем Юнга. При этом ε выражают не в %, а в долях единицы. Жесткость в любой момент растяжения оценивают по текущему модулю, а в момент разрушения — по модулю конечной жесткости.

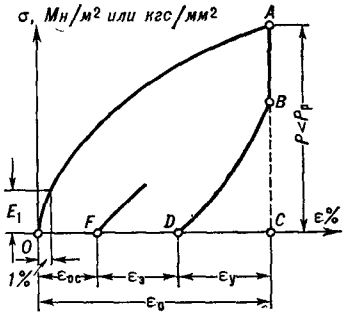


Рис. 2. Диаграмма растяжения, разгрузки и отдыха для определения начального модуля и компонентов деформации. *OAB*— нагрузка, *BD* — разгрузка, *DO*— отдых, *F* — начало второго нагружения (1 *кгс/мм²*≈10 *Мн/м²*).

Жесткость при кручении характеризуют коэфф. пропорциональности между крутящим моментом и относительным углом закручивания. Ее определяют на крутильном маятнике. Нить складывают вдвое петлей, закрепляют в зажиме одним концом, а на другой подвешивают груз в виде диска. Вращая диск 20 раз, закручивают нить, к-рая затем вследствие упругости раскручивается и вращает диск в обратную сторону. Затем нить по инерции повторно закручивается и раскручивается. Длительность второго, а по ГОСТ 8871—58 первого полупериода t *сек* замеряют по секундомеру. Коэфф. жесткости определяют по ф-ле:

$$K = \frac{10^4}{t^2} \qquad (14)$$

Коэффициент жесткости K выражают в условных единицах, соответствующих жесткости нити с полупериодом колебания 100 *сек*.

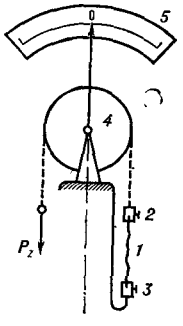


Рис. 3. Схема релаксометра: *1* — волокно; *2*, *3* — зажимы, *4* — блок, *5* — шкала.

Компоненты общей деформации при растяжении определяют на релаксометре (рис. 3). Волокно *1* закрепляют между зажимами *2* и *3*. Зажим *2* через блок *4* нагружают (P_z=const) или дают постоянную заданную деформацию ε_z=const. Затем записывают показания релаксометра по шкале *5*. Через определенные промежутки времени по полученным значениям строят график зависимости деформации ε от времени t при нагрузке и отдыхе после снятия усилия P_z (рис. 4). Время нагружения $t_н$ и отдыха t_0 при испытании принимают от нескольких *мин* до нескольких *ч*. После снятия нагрузки через малый промежуток времени Δt=3—30 *сек* определяют быстроисчезающую деформацию $\varepsilon_у$, иногда наз. упругой (в действительности упругая деформация $_i\varepsilon_у$ при очень малых Δt меньше $\varepsilon_у$). Медленно исчезающая деформация $\varepsilon_э$, наз. эластической, определяется по истечении времени отдыха t_0. Остаточная деформация $\varepsilon_{ос}$, не исчезнувшая за время отдыха t_0, иногда наз. необратимой; ее действительное значение $\varepsilon_н$ должно определяться при $t_0\to\infty$. Поскольку $\varepsilon_н<\varepsilon_{ос}$ и $_i\varepsilon_у<\varepsilon_у$, то $_i\varepsilon_э>\varepsilon_э$. Возможно определение компонентов общей деформации по диаграмме растяжения *OAB*, разгрузки *BD* и отдыха *DO*, записанной на разрывной машине при $t_н=t_0$=2—5 *мин* (рис. 2). Для определения остаточной деформации $\varepsilon_{ос}=OF$ после отдыха образца дают 2-й неполный цикл нагружения и отмечают точку *F*, в к-рой волокно распрямится на значение $\varepsilon_{ос}$ от 1-го цикла. Быстро исчезающая деформация $\varepsilon_у=DC$ соответствует деформации, исчезнувшей за время разгрузки образца,

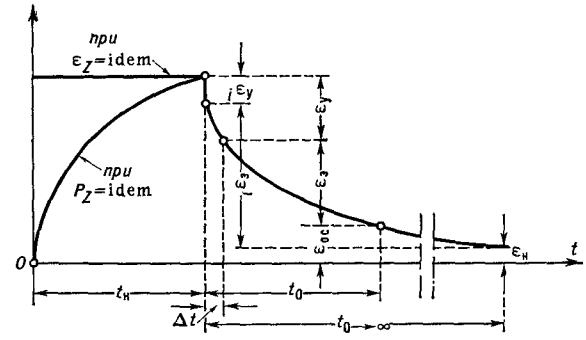


Рис. 4. Зависимость деформации растяжения ε от времени t под напряжением и при отдыхе.

а медленно исчезающая деформация $\varepsilon_э=\varepsilon_0-\varepsilon_у-\varepsilon_{ос}=FD$. В США этот метод стандартизован (ASTM D 1774—64).

Усадка. Для определения на релаксометре (рис. 3) усадки (укорачивания) волокон зажимы *2* и *3* с образцом *1* погружают в сосуд с жидкостью, к-рую можно подогревать. Уменьшение длины образца фиксируют по правой половине шкалы *6* и выражают в % от начальной длины. См. также ГОСТ 13481—68.

Выносливость характеризует сопротивляемость волокон или нитей разрушению при многократном деформировании, чаще всего при растяжении и изгибе с помощью пульсаторов и изгибателей. Испытания чаще всего ведут при разных заданных постоянных деформациях ε_z. Помимо записываемой на бумаге кривой $\varepsilon_c=f(n)$, где ε_c— остаточная циклич. деформация, n — число циклов, результаты испытания до разрушения образца позволяют определить выносливость n_p— число циклов до разрушения или долговечность t_p— время от начала испытания до разрушения образца. Если испытания проводились при разных заданных деформациях ε_z, то, помимо кривых выносливости $n_p=f(\varepsilon_z)$, можно определить предел выносливости $\varepsilon_в$— наибольшую деформацию, при к-рой образец выдерживает, не разрушаясь, заданное большое число циклов.

И. х. в. на многократный изгиб осуществляют с помощью изгибателей, в к-рых образец, находящийся под нагрузкой q, закрепляют в зажимах. Один из них совершает колебания в одну или обе стороны от вертикальной оси на угол β. При разных заданных нагрузках q определяют число циклов n_i до разрушения образца, что позволяет построить кривую выносливости $n_i=f(q)$.

Фрикционные свойства. Трение нити, скользящей по цилиндрич. поверхности, выражают: 1) силой трения $T=T_2-T_1$, где T_2 и T_1— натяжения нити соответствен-

но после прохождения по цилиндру и до взаимодействия с ним; 2) натяжением T_2 при постоянном значении T_1; 3) соотношением натяжений T_2/T_1 и 4) коэфф. трения

$$f=\frac{1}{\varphi}\ln\frac{T_2}{T_1} \qquad (15)$$

где φ — угол обхвата цилиндра нитью в *рад*.

Натяжения T_2 и T_1 измеряют с помощью разных тензодатчиков.

Для определения фрикционных свойств используют также разрывную машину с особым нижним зажимом. Пучок волокон или нитей закрепляют в верхнем зажиме, а нижний конец пучка закладывают между двумя прижимающимися деталями нижнего зажима. Груз создает между деталями давление F и обусловливает силу трения T с двух сторон пучка. При опускании нижнего зажима маятниковый силоизмеритель отклоняется на угол φ, при к-ром пучок волокон выскальзывает из нижнего зажима, преодолевая силу трения $2T=P$. Коэфф. трения (тангенциального сопротивления) вычисляют по ф-ле:

$$f=\frac{P}{2F}=\frac{T}{F} \qquad (16)$$

где F — нормальное усилие, определяемое весом груза и соотношением плеч рычага на разрывной машине.

Устойчивость к истиранию. Изнашивание — процесс, вызывающий ухудшение свойств или постепенное разрушение материала под действием различных факторов. Истирание — это изнашивание волокон и нитей в результате внешнего трения. Оно возникает при их контакте с истирающими материалами (абразивами) и сопровождается уменьшением массы изнашиваемого материала. Устойчивость волокон к истиранию обычно оценивают числом циклов, вызывающих их разрушение. На основании экспериментов разных авторов можно считать, что высокой устойчивостью к истиранию обладают волокна и нити, имеющие бо́льшие прочность на разрыв и долю обратимой деформации, но низкие модуль жесткости и коэфф. трения. Для истирания химич. волокон используют приборы с вращающимся или с качающимся абразивом.

Относительную устойчивость к истиранию волокон и нитей разных видов и толщины необходимо определять при одинаковых абсолютных нагрузках на образец и выражать числом циклов, приходящимся на 1 *текс* или на единицу площади поперечного сечения. Ф. Винклером рекомендована эмпирич. ф-ла для подсчета числа циклов истирания до разрушения при нулевой нагрузке на образец. Кроме того, износостойкость иногда характеризуется длиной пути истирания, отнесенной к толщине истертого волокна.

Устойчивость к разным воздействиям. Ее оценивают по изменению прочности, выносливости, устойчивости к истиранию и других свойств волокон при воздействии на образец света, повышенной или пониженной темп-ры, радиоактивных излучений и др. Для ускорения испытаний это изменение определяют только при одной, постоянной для сравниваемых образцов продолжительности воздействия. Однако более полной является кинетич. характеристика изменения исследуемого свойства в зависимости от длительности или числа циклов воздействий.

Строение (структура). Помимо молекулярной и надмолекулярной структуры волокон, в производственных условиях часто оценивают так называемую «текстильную структуру» нитей, к-рую характеризуют: видом первичных элементов (элементарных нитей или волокон) и их числом в поперечном сечении комплексной нити или штапельной пряжи, взаимным расположением элементов и характером связи между ними. Последние две характеристики структуры обычно оценивают косвенно — по крутке, коэфф. крутки и углу кручения нитей. Дополнительно указывают также направление крутки.

Крутка (К) — число кручений (витков) элементарных нитей или волокон на 1 *м* нити. Этот показатель позволяет сравнивать степень скрученности нитей только одинаковой толщины и плотности (объемной массы). Для определения крутки нить длиной L *мм* заправляют в два зажима круткомера. Вращением одного зажима раскручивают нить до параллелизации первичных элементов и по счетчику фиксируют необходимое для этого число оборотов m. Величину К в $м^{-1}$ вычисляют по ф-ле:

$$К=\frac{1000\,m}{L} \qquad (17)$$

Коэффициент крутки α характеризует скрученность нитей разной толщины, но одинаковой плотности:

$$\alpha=\frac{К}{\sqrt{N}}=\frac{К}{31{,}6}\sqrt{T} \qquad (18)$$

где N — номер нити, *м/г*; T — линейная плотность нити, *текс*.

Угол кручения β — универсальная характеристика скрученности нитей любой толщины и плотности (рис. 5). Его определяют на микроскопах с вращающимся угломерным столиком.

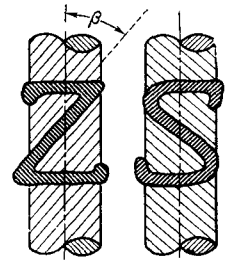


Рис. 5. Условные обозначения направления крутки (β— угол кручения).

Взаимосвязь перечисленных характеристик скрученности выражается ур-нием

$$К=282\,\mathrm{tg}\,\beta\sqrt{\delta N}=\alpha\sqrt{N}=8911\,\mathrm{tg}\,\beta\sqrt{\frac{\delta}{T}} \qquad (19)$$

где δ — объемная масса (плотность) нити, *мг/мм*^{3}.

Направление крутки условно обозначают буквами Z и S (см. рис. 5).

При условном обозначении текстильной структуры нитей обычно указывают толщину первичной нити, число сложенных вместе нитей при последовательных процессах скручивания, а также полученные при этом направления крутки.

Лит.: Кукин Г. Н., Соловьев А. Н., Текстильное материаловедение, ч. 2, М., 1964, Соловьев А. Н., Измерения и оценка свойств текстильных материалов, М., 1966, Sommer H., Winkler F., Die Prüfung der Textilen, Handbuch der Werkstoffprüfung, 2 Aufl., Bd 5, B.— [u. a.], 1960, Демина Н. В. [и др.], Методы физико-механических испытаний химических волокон, нитей и пленок, М., 1969; Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон, под ред. А. Б. Пакшвера, А. А. Конкина, Г. Н. Кукина, М., 1957, Morton W. E., Hearle J. W. S., Physical properties of textile fibres, L., 1962, Кукин Г. Н., Носов М. П., Приборы для испытания текстильных материалов на усталость, М., 1959, Валькoвский Н. В., Трение текстильных нитей, М., 1966.

А. Н. Соловьев.

ИСТИРАНИЕ полимерных материалов, износ полимерных материалов (wear, Abrieb, usure) — разрушение поверхностного слоя полимерных материалов при трении. Истирание полимерных материалов определяет *долговечность* широкого ассортимента изделий из резин, пластмасс, волокон, а также полимерных покрытий, работающих в условиях трения: шин, подшипников, тормозов, фрикционных и зубчатых передач, транспортерных лент, уплотнений, полов, деталей насосов, грохотов, различных элементов одежды, обуви и др.

В процессе И. происходит отделение материала с поверхности трения. Интенсивность линейного износа при заданных внешних условиях оценивают безразмерной величиной $I_h=\Delta h/\Delta L=\Delta V/A\Delta L$, где Δh — толщина истертого слоя; ΔV — его объем; ΔL — путь трения; A — номинальная площадь поверхности трения. Износ характеризуется также энергетич. показателем

$I_w = \Delta V/W$ (где W — работа трения), к-рый учитывает интенсивность внешнего воздействия.

Механизм износа. Износ — сложный вид разрушения материала, связанный со спецификой как поверхностных слоев, так и процессов, происходящих в местах контакта с истирающим контртелом. Износ полимерных материалов осложняется спецификой их поведения при механич. нагружении, ролью физич. состояния и его связью с режимом нагружения, механизмом деформирования, процессами деструкции и т. д. Материал изнашивается вследствие неровностей, всегда имеющихся на поверхности трения. В местах контакта неровностей возникают местные напряжения и деформации. При скольжении происходит многократное нагружение зон контакта и их усталостное разрушение. Число актов нагружения, необходимых для разрушения, зависит от исходной прочности материала, его сопротивления утомлению и от условий нагружения и может достигать миллиона. При этом износ идет как фрикционно-контактный усталостный процесс. В частном случае, когда контактные напряжения достигают исходной прочности материала (либо материал непрочен, либо велико воздействие), разрушение происходит за один или несколько актов воздействия. При этом наблюдаются наиболее интенсивные виды износа, различающиеся способом отделения частиц: абразивный, когда велико внедрение выступов контртела (микрорезание), и когезионный, когда уд. силы трения достигают прочности («схватывание» — для твердых тел, «скатывание» — для резин). Различные виды износа характеризуются разной картиной поверхности истираемого полимера (рис. 1).

Один вид износа может переходить в другой. Поэтому важно знать критич. значения параметров процесса, отвечающих переходу к опасным видам износа. Эта проблема еще не решена.

Представления об износе как об усталостном процессе выражается соотношением $I \sim V/n$, где V — деформированный объем; n — число актов нагружения, необходимое для разрушения. Величина n определяется усталостной кривой, к-рая описывается ур-нием

$$n \sim \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right)^t \sim \left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)^t \sim \left(\frac{\sigma_0}{fp_ф}\right)^t$$

где σ_0 и σ — соответственно исходная прочность и прочность после n циклов; ε_0 и ε — соответственно деформации при разрушении (аналогичные удлинению при разрыве); t — характеристика, связывающая усталостную выносливость с напряжением или деформацией; f — коэфф. трения; $p_ф$ — фактич. контактное давление. Приближенные соотношения таковы: для упругих и высокоэластич. контактных деформаций

$$I \sim p^{1+\beta t} E^{t(1-\beta)-1} \left(\frac{f}{\sigma_0}\right)^t \sim \left(\frac{p}{E}\right)^{1+\beta t} \left(\frac{f}{\varepsilon_0}\right)^t \quad (1)$$

для пластич. и вынужденно-эластич. контактных деформаций

$$I \sim \left(\frac{p}{H}\right)^{1+\beta t} \left(\frac{ef}{c\varepsilon_0}\right)^t \quad (2)$$

где p — номинальное удельное давление; E — динамич. модуль упругости полимера; H — его твердость; β — безразмерная характеристика гладкости контакта. Эти формулы справедливы при скольжении. При качении с проскальзыванием следует учесть, что износ возрастает также с ростом степени скольжения S, причем $I \sim S^{2(1+\beta t)}$.

При эрозионном износе (в струе): для упругого контакта

$$I \sim (v_0 \sin\alpha)^{2+\frac{2}{5}t} E^{\frac{4}{5}t-1} \left(\frac{f_c}{\sigma_0}\right)^t (\operatorname{ctg}\alpha - f_c) \quad (3)$$

для пластического контакта

$$I \sim \left(\frac{v_0 \sin\alpha}{\sqrt{H}}\right)^{\frac{t+5}{2}} \left(\frac{2}{\varepsilon_0} ef_c\right)^t (\operatorname{ctg}\alpha_0 - f_c) \quad (4)$$

где v_0 — скорость частиц в струе; α_0 — угол атаки; f_c — коэффициент трения при соударении:

$$f_c = \frac{v_0 \cos\alpha_0 - v_к \cos\alpha_к}{v_0 \sin\alpha_0 + v_к \sin\alpha_к} \quad (5)$$

где $v_к$ и $\alpha_к$ — скорость и угол соответственно после отскока.

При абразивном износе $I \sim p$, что подтверждается опытными данными для резин, пластмасс и др. твердых тел.

Износ — кинетический (временной) процесс. Поэтому износостойкость $1/I$ пропорциональна механич. *долговечности* τ, т. е. времени разрушения поверхностного

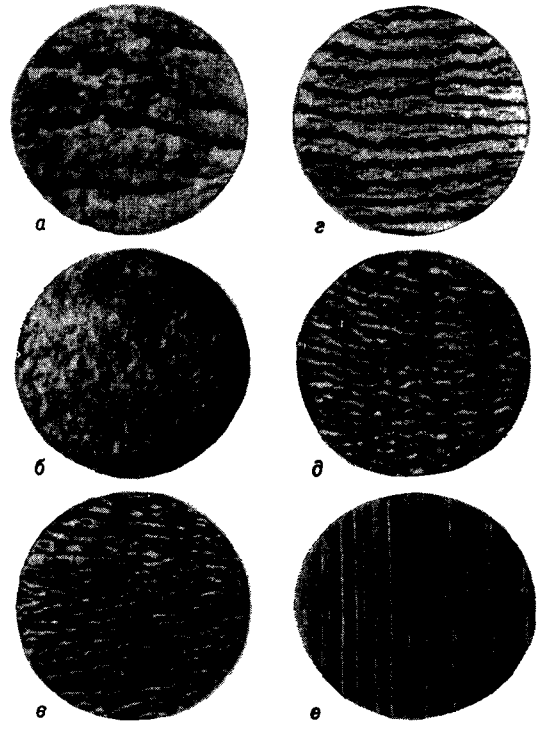


Рис. 1 Микрофотографии (×20) поверхности резин и пластмасс после истирания (движение по вертикали) *а* — пластикат поливинилхлорида по гладкой стали (× 100, скольжение), *б* — протекторная резина по бетонному дорожному покрытию (качение), *в* — то же, скольжение, *г* — протекторная резина по шкурке (скольжение), *д* — полиамид по сетке (скольжение), *е* — то же, по шкурке.

слоя в поле механич. сил. Согласно термофлуктуационной теории прочности $\tau \sim \exp[(U_0 - \gamma\sigma)/RT]$, где U_0 — энергия активации разрыва химич. связей в полимерах, RT — энергия теплового движения, флуктуации к-рой разрушают химич. связи, ослабленные механич. полем $\gamma\sigma$ (γ — структурно-чувствительный коэффициент, определяющий эффективность действия разрушающего напряжения σ, см. *Долговечность*). При износе нагружение дискретно, но принцип суммирования повреждений позволяет считать износостойкость, аналогично усталостной выносливости n, пропорциональной статич. долговечности τ. Отсюда

$$I \sim \exp[-(U_0 - \lambda f p_ф)/RT] \quad (6)$$

причем λ — структурно-чувствительный коэффициент, эквивалентный γ; в частности, λ растет при пластифика-

ции вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия. Для ряда эластичных пластиков экспериментально показано, что значение U_0 такое же, как при простом разрыве и термохимич. деструкции. Ф-ла (6) справедлива, когда неизменны физич. состояние и механич. поведение полимера; в противном случае нужно пользоваться выражением (7) (см. ниже). При абразивном износе значения механич. напряжения так велики, что износ уже не носит термофлуктуационного характера и является безбарьерным и одноактным процессом.

При износе полимер подвергается механохимич. деструкции в тем большей степени, чем больше актов деформации (утомления) необходимо для разрушения. Стабилизаторы, увеличивающие стойкость полимера к термохимич. воздействию и утомлению, часто повышают износостойкость при усталостном истирании.

Зависимость износа от внешних условий. Экспериментально наиболее изучено влияние нагрузки (давления), к-рое описывается соотношением $I \sim p^{\alpha}$, вытекающим из ф-л (1) и (2). Для абразивного износа α равно 1, для усталостного — 2—4 (иногда и выше), что согласуется с ф-лами (1) и (2), т. к. $\alpha = 1 + \beta t$ (рис. 2).

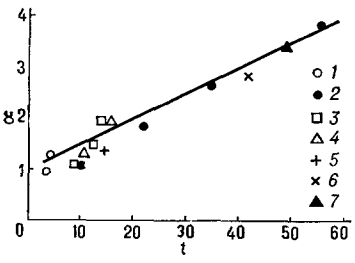


Рис. 2. Сопоставление значений α и t для резин: *1* — ненаполненные каучуки СКБ, СКН-18, *2* — саженаполненные каучуки СКБ, СКН-18, СКН-26, СКН-40, *3* — ненаполненный каучук СКН-26, *4* — ненаполненный хлоропреновый каучук с дибутилфталатом, *5* — саженаполненный каучук СКБ с противоутомителем 4010 (N-фенил-N'-циклогексил-*n*-фенилендиамин); *6* — саженаполненный каучук СКН-26 с противоутомителем 4010, *7* — саженаполненный каучук СКН-26 с противоутомителем N, N'-дифенилэтилендиамином

От скорости скольжения интенсивность износа зависит лишь в той мере, в какой скорость нагружения влияет на упруго-прочностные характеристики материалов и на темп-ру трения. С одной стороны, для полимеров характерна временна́я зависимость свойств, а следовательно, износа. С другой — со скоростью связан саморазогрев, и соответственно сказывается темп-рная зависимость свойств. Первое должно быть характерно для малых скоростей, когда саморазогрев мал; второе — для высоких скоростей, т. к. темп-рная зависимость свойств полимеров значительно сильнее, чем временна́я.

Что касается влияния скорости v на износ через изменение коэфф. трения ($f = A + B \lg v$), то оно, согласно ф-ле (6), приводит к соотношению $I \sim v$, к-рое означает инвариантность I_h.

Температура определяет упруго-прочностные свойства полимеров и тем самым сильно влияет на износ. Зная зависимости показателей этих свойств от темп-ры, можно объяснить темп-рные зависимости износа. Качественно эта связь выражается соотношением

$$I \sim \frac{f(T)}{H(T)\,\sigma_0(T)\,\varepsilon_0(T)} \qquad (7)$$

Особенно существенно для полимеров влияние темп-ры в областях перехода от хрупкого поведения к вынужденноэластическому и далее — к вязкотекучему. Ниже темп-ры хрупкости износ с ростом темп-ры увеличивается из-за уменьшения прочности. Между темп-рами хрупкости и стеклования (область вынужденной высокоэластичности) износ с ростом темп-ры может уменьшаться, т. к. растет разрушающая деформация. Выше темп-ры стеклования влияние темп-ры м. б. различным в зависимости от степени изменения упруго-прочностных свойств и коэфф. трения. Если сохраняется физич. структура полимера, влияние темп-ры на износ объясняется [см. ф-лу (6)] и с позиций термофлуктуационной теории прочности. При рассмотрении влияния темп-ры необходимо учитывать как внешнюю темп-ру, так и разогрев вследствие трения.

Роль коэффициента трения сводится к тому, что сила трения определяет размер контактных напряжений и деформаций, а следовательно, и число циклов до разрушения. Поэтому коэфф. трения сильно влияет на износ [см. ур-ния (1—4)]. Этот факт, играющий большую роль в технике, но не находивший объяснения до появления усталостной теории износа, трудно было выявить однозначно, т. к. нельзя варьировать коэфф. трения, сохраняя неизменными др. свойства пары трения.

Микрогеометрия контртела, совместно с нагрузкой и коэфф. трения, определяет значения контактных напряжений и деформаций и тем самым — механизм и интенсивность износа. Чем острее выступы контртела, тем вероятнее абразивный износ и больше значение I. Изменение размеров зерен абразива при сохранении их подобия не меняет относительной износостойкости различных материалов.

Роль инертной смазки сводится к уменьшению силы трения и шероховатости. Если же смазка агрессивна, износ определяется также изменением свойств одного или обоих членов пары трения.

Влияние газовой среды имеет аналогичную природу. Кислород воздуха, вызывая термоокислительные процессы, облегчает износ. Напротив, инертная атмосфера повышает износостойкость, уменьшая интенсивность термохимич. деструкции.

Связь износостойкости с другими свойствами полимерных материалов. Пути регулирования износостойкости. Наличие связи между износостойкостью и др. свойствами полимерных материалов [см. ф-лы (1) — (7)] позволяет влиять на их износостойкость (путем изменения деформационных и прочностных свойств), варьируя состав и структуру полимера. Связь износостойкости с каждым из показателей этих свойств неоднозначна, и, меняя один из показателей, невозможно оставить неизменными другие. Но при прочих равных условиях чем выше прочность, тем больше износостойкость. Эффективность активных наполнителей для повышения износостойкости резин и в нек-рых случаях пластмасс связана именно с этим обстоятельством.

Крайне важным свойством, определяющим износостойкость полимеров, является их высокоэластичность, к-рая м. б. охарактеризована способностью к большим деформациям. Поэтому столь износостойки резины и полиуретаны. Весьма износостойки и способные к вынужденноэластич. деформациям полимеры: полиамиды, полиформальдегид, поликарбонаты и др. Такие полимеры, кроме того, достаточно прочны (и тверды), что обусловливает протекание И. по усталостному механизму. Сопротивление усталости характеризуется параметром t, с к-рым линейно связано α (см. рис. 2). Чем выше t, тем больше число циклов до разрушения при данном значении контактных напряжений и соответственно выше износостойкость. Это проявляется в тенденции роста последней с увеличением α.

Сопротивление деформированию определяется модулем упругости или твердостью; их повышение уменьшает как объем материала V, участвующего в процессе трения, так и значение коэфф. трения, а это должно уменьшать износ. Однако чрезмерное повышение твердости нецелесообразно вследствие появления хрупкости. Кроме того, с повышением E (или H) растут контактные напряжения, уменьшается n. Поэтому при небольшом наполнении полимеров износ падает, т. к. E (и H), а также σ_0 растут, а ε_0 меняется

мало. При большом наполнении износ растет (даже если σ_0 сохраняется постоянным) из-за падения ε_0, хотя E (и H) повышаются.

Роль каждого из показателей определяется тем, насколько он лимитирует сопротивление материала разрушению: если материал хрупок, следует повышать его эластичность, если мягок — повышать твердость и прочность. Каждый из этих показателей для всего ассортимента полимерных материалов варьирует в десятки раз. Поэтому абразивная износостойкость полимеров может различаться не более чем в десятки раз. Усталостный же износ может меняться в тысячи и даже в миллионы раз, т. к. даже небольшое изменение σ_0, ε_0, f и t приводит к очень большому изменению n, а значит и износа [см. ф-лы (1) — (4)]. Поэтому резкое повышение износостойкости возможно только при переходе от абразивного износа к усталостному — путем уменьшения контактного напряжения (гладкое контртело, малое трение) и увеличения усталостной прочности материала, а также при помощи конструктивных мероприятий и особенно перехода от скольжения к качению.

Износ при качении происходит вследствие проскальзывания. Анализ этого процесса, определяющего работу шин, подошвы обуви, ременных передач, полов и т. д., сводится к определению величины (доли) проскальзывания S.

В случае эрозии зависимость износа от угла атаки струи имеет максимум. Это связано с тем, что при малых углах частицы слабо внедряются в полимер, а при больших малы их касательные перемещения. Угол атаки, при к-ром износ максимален, связан с коэфф. трения, к-рый зависит от эластичности полимера; он уменьшается с увеличением эластичности материала — при повышении темп-ры, введении пластификаторов и др.

Оценка износостойкости. Для расчета износостойкости исходя из деформационных и прочностных свойств материала и условий трения требуется решить две задачи: определить объем материала, участвующего в процессе трения (зная микрогеометрию и деформационные свойства контактирующих тел), и оценить интенсивность разрушения в этом объеме (зная механизм износа, действующие напряжения или деформации, прочностные свойства материала). Этот путь пока только намечен.

При испытаниях материала на износостойкость специфику его работы в конкретных изделиях учитывают разнообразными методами. При этом для фрикционных полимерных материалов определяют фрикционную теплостойкость; протекторные резины и полимерные покрытия для полов испытывают в условиях качения с проскальзыванием (табл. 1) и т. д. Для сравнительной характеристики материала безотносительно к работе изделий И. производят при небольших скоростях (до 0,5 *м/сек*) и нагрузках [до 1 *Мн/м²* (10 *кгс/см²*)], чтобы предотвратить существенный разогрев. Износ форсируют, увеличивая шероховатость контртела. При этом применяют два типа контртел, осуществляющих усталостный и абразивный износ. В первом случае производят трение по поверхности с тупыми выступами (металлич. сетка), во втором — по поверхности с острыми выступами (корундовое полотно). Расположение материалов по износостойкости различно для этих методов (табл. 2). Надо учитывать, что и при одинаковом способе испытаний соотношение износостойкости разных материалов зависит от режима испытаний. Так, при режиме заданной нагрузки результаты отличаются от данных, полученных в режиме заданной силы (мощности) трения, из-за различия в коэфф. трения.

Таблица 1. Износ протекторных резин при качении с проскальзыванием

Каучук	I_w, *см³/(квт·ч)*	
	по бетону	по корундовому полотну
Бутадиеновый стереорегулярный (СКД)	20	145
Карбоксилатный бутадиеновый (СКД-1)	80	260
Бутадиен-нитрильный (СКН-26)	100	260
Карбоксилатный бутадиен-стирольный (СКС-30-1)	160	300
Хлоропреновый	240	260
Натуральный	260	270
Маслонаполненный бутадиен-стирольный	270	280
Бутилкаучук	310	270
Натрий-бутадиеновый (СКБ)	340	350

Таблица 2. Износ различных полимерных материалов при скольжении

Материал	По корундовому полотну	По металлич. сетке	
	I_h^* 10^5	I_h^* 10^5	α
Резины			
Натуральный каучук+50 мас. ч. канальной сажи	2,4	0,23	1,0
Хлоропреновый каучук+40 мас ч канальной сажи	1,4	0,37	2,0
Натрий-бутадиеновый каучук (СКБ)+40 мас ч. канальной сажи	2,8	0,80	1,2
Бутадиен-нитрильный каучук (СКН-26):			
ненаполненный	1,6	20	2,0
с канальной сажей (40 мас ч.)	1,1	0,033	2,7
с мелом (50 мас. ч)	3,5	4,6	1,5
Маслонаполненный бутадиен-стирольный каучук:			
с канальной сажей (50 мас ч)	1,5	0,69	2,2
с термич. сажей (50 мас. ч.)	2,7	0,98	1,5
Пластмассы			
Полиамид-68	0,9	0,0001	1,8
Капролон	0,8	0,0009	1,2
Капрон	0,6	0,00015	2,0
Капрон+10% MoS_2	0,9	0,0005	2,2
Полиэтилен высокого давления	1,0	0,007	2,3
Полиэтилен низкого давления	0,7	0,004	1,8
Полипропилен	1,5	0,003	1,5
Полипропилен+10% талька	1,0	0,0008	2,9
Фторопласт-4	5,0	0,0065	1,1
Полистирол	4,5	0,40	1,1
Полистирол ударопрочный	5,0	0,06	1,2
Полиметилметакрилат	3,5	0,005	1,1
Поликарбонат	2,6	0,02	1,7
Эпоксидная смола ЭД-5	7,5	0,03	2,2
Баббит (для сравнения)	2,7	0,004	1,0

* При $p=0{,}1$ *Мн/м²* (1 *кгс/см²*).

Проблема сопротивления полимерных материалов И. связана с их широким применением в узлах трения (особенно без смазки); преимущества таких материалов основаны на их эластич. и амортизационных свойствах.

Лит Фрикционный износ резин, под ред. В. Ф. Евстратова, М., 1964, Ратнер С. Б., Лурье Е. Г., Механика полимеров, № 5,867 (1966); Высокомол. соед., №1, 88 (1966); ДАН СССР, 166, №4,909 (1966); 169,№6,1370(1966), Grosch K. A., Schallamach A., Trans. and Proc. Inst. Rubber Ind, 41, № 2, 80 (1965), Клитеник Г. С., Ратнер С. Б., Кауч. и рез., № 4 (1967), № 4 (1968), № 5 (1969), Кукин Г Н., Соловьев А. Н., Текстильное материаловедение, ч. 3, М., 1967; Ратнер С. Б. [и др.], Пластмассы, № 1, № 4, № 5, № 7 (1967); № 6 (1968); Abrasion of rubber, L.— N Y., 1967, Крагельский И. В., Непомнящий Е. Ф., Харач Г. М., в сб.: Обработка пластмасс в машиностроении», М., 1968, с. 42.

С. Б. Ратнер, Е. Ф. Непомнящий.

К

КАЗЕИНОВЫЕ КРАСКИ — см. *Клеевые краски.*

КАЛАНДР для полимерных материалов (calender, Kalander, calandre) — машина, главной рабочей частью к-рой являются параллельно расположенные и вращающиеся навстречу друг другу полые цилиндры (валки). К. предназначен в основном для непрерывного формования (*каландрования*) тонкой ленты полимерного материала. По числу валков К. подразделяют на двух-, трех-, четырех- и пятивалковые (рис. 1). Для изготовления листов и пленок с высокой точностью поперечного сечения применяют четырех- и пятивалковые К., в к-рых каландруемый материал последовательно пропускается через несколько зазоров.

В резиновой пром-сти применяют след. К.: а) универсальные (выполняемые по схемам, приведенным на рис. 1, *б*, *в*); б) профильные (рис. 1, *а*, *б*, *к*) — для

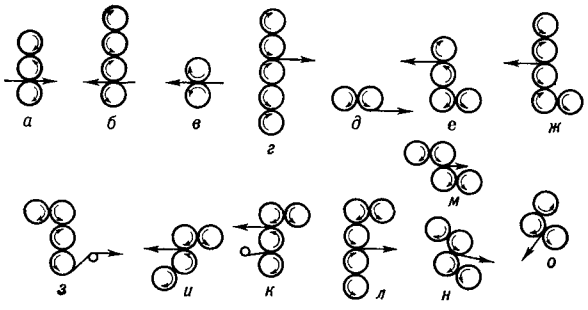


Рис 1 Наиболее распространенные схемы расположения валков каландров: *а*, *б*, *в*, *г* — вертикально в линию; *д* — горизонтально в линию, *е*, *ж* — прямое L-образное; *з* — перевернутое L-образное, *и* — косое Г-образное, *к*, *л* — Г-образное; *м*, *н* — Z-образное, *о* — треугольное (прямыми стрелками показано направление выхода материала с каландра).

выпуска профилированной ленты; в) промазочные (фрикционные) (рис. 1, *а*, *в*, *е*, *и*) — для промазки и втирания резиновой смеси в ткань; г) обкладочные и дублировочные (рис. 1, *в*).

В пром-сти переработки пластмасс применяют К.: а) листовальные (рис. 1, *б*, *е*, *ж*, *з*, *и*, *м*, *н*) — для получения тонких листов и пленок; б) тиснильные (рис. 1, *в*, *д*) — для тиснения поверхности пленок или листов; в) дублировочные (рис. 1, *а*, *з*, *е*, *м*, *н*) — для дублирования пропитанной ткани или листов термопластичного материала; г) гладильные (рис. 1, *в*, *д*) — для обработки поверхности жестких материалов; д) отжимные (рис. 1, *в*, *д*, *а*) — для удаления избыточной жидкой фазы из ленты жестких материалов (картоны, пропитанные синтетич. смолами). Основные типы и размеры К., выпускаемых в СССР, приведены в таблице.

Современный четырехвалковый К. (рис. 2) состоит из двух чугунных станин, установленных на фундаментной плите и соединенных чугунной траверсой. В пазах станины установлены подшипники валков. Гладкие валки обычно изготовляют из высококачественного чугуна, рабочую поверхность валков тщательно шлифуют и полируют.

Во внутреннюю полость валков подается пар или пароводяная смесь. В валках К. новейших моделей теплоноситель циркулирует по просверленным непосредственно у поверхности валка каналам диаметром 38—50 *мм*. Центральная полость в таких валках служит только для подвода и отвода теплоносителя. Валки профильных и тиснильных К. имеют поверхностную гравировку и изготовляются из стальных поковок или стального литья. Иногда наружную оболочку делают съемной — цельной или разъемной. Длина профильных валков обычно не превышает 1 *м* из-за трудности смены валка (или его оболочки) при необходимости перейти на производство изделий с др. рисунком поверхности.

Среднее давление в зазоре в зависимости от материала и толщины изделия колеблется в пределах 7—70 $Мн/м^2$ (70—700 $кгс/см^2$). Валки обычно устанавливают на подшипниках скольжения. Однако на нек-рых современных К. для этой цели применяют сферич. роликовые подшипники. В К. с расположением валков в линию для уменьшения влияния «игры» подшипников на точность поперечного размера изделия валки предварительно нагружают при помощи специальных гидроцилиндров. Зазор между валками регулируется перемещением подшипников внешних валков; для этого на К. имеется специальный механизм (см. рис. 2), обеспечивающий синхронное смещение обоих подшипников валка.

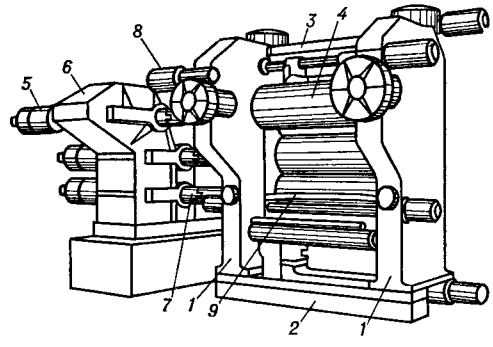


Рис. 2. Принципиальная схема каландра *1* — станина; *2* — фундаментная плита, *3* — траверса; *4* — валок, *5* — электродвигатель, *6* — блок-редуктор, *7* — карданный вал, *8* — механизм для синхронного смещения подшипников валка, *9* — ширительный валок.

Валки К. современной конструкции приводятся в движение от индивидуальных электродвигателей постоянного тока, к-рые устанавливают на общем блок-редукторе. Валок соединяется с выходным валом редуктора при помощи карданного вала. При таком приводе возможный диапазон изменения фрикции ограничивается регулировочными характеристиками двигателей. Обычно удается изменять окружную скорость валков в диапазоне 1 : 10. Существующие системы электронного регулирования скорости обеспечивают постоянство заданной скорости с точностью ±0,2%.

Расчет мощности, необходимой для привода каждого валка, а также определение кинематики движения материала, распорных усилий, крутящих моментов и производительности описаны в литературе. Поскольку

Основные типы каландров для переработки резиновых смесей и пластмасс, выпускаемые в СССР

Наименование, обозначение и размеры валков *	Схема расположения валков (см рис 1)	Рабочая скорость, *м/мин*	Фрикция (сверху вниз)	Мощность привода, *квт*	Габариты (длина×ширина×высота), *мм*	Масса, *т*	Максимальная темп-ра валков, °С	Распорное усилие, *кн/м*, или *кгс/см*
Двухвалковые								
Вертикальный ** КП2 710×1800В	*в*	3—10	от 1:1 до 1:1,5	75	7000×3800×3700	45,8	180	600
Трехвалковые								
Прослоечный 3КР500×1250	*о*	4—40	1.1,2, 1:1,1	75	5655×3390×2605	33,45	—	—
Протекторный 3КР500×1250	*о*	26	1,1:1, 1,2 1	42	5655×3390×2605	35,2	—	—
Универсальный 3КР500×1250	*о*	4—40	1·1 или 1 1,35	75	—	—	—	—
Универсальный 3КР710×1800	*о*	9—90	1·1,041 или 1 1,5	250	8670×3900×3420	73,8	—	—
Треугольный ** КП3500×1250А	*о*	4—40	от 1:1 до 1:1,5	80	5000×3000×2600	30,0	180	600
Треугольный**КП3710×1800А	*о*	4—40	от 1 1 до 1.1,5	125	8000×4000×35000	85,0	180	600
Четырехвалковые								
Универсальный 4КР500×1250ГУ	*к*	5—50	1.1 или 1.1,38	125	14500×7300×3000	52,4	—	—
Кабельный 4КР500×1250ГКБ	*к*	10—20	1 1,38, 1 1; 1.1	38/76	—	—	—	—
Кордный 4КР710×1800	*н*	9—90	1.1,5, 1 1, 1·1,5	350	9400×6300×4700	98,9	—	—
Z-Образный, лабораторный ** КПЛ4 225×450S	*н*	2,5—25	от 1 1 до 1 1,5	16	4000×1500×18000	8,2	200—300	300
Z-Образный ** КП4 500×1250S	*н*	6—60	от 1 1 до 1·1,5	125	7500×2700×3500	60,0	190	600
L-Образный ** КП4 500×1250L	*е*	3—30	от 1:1 до 1 1,5	168	7070×3820×34550	54,0	220	1200
Г-Образный ** КП4 710×1800Г	*к*	3—30 6—60	1:1	300	9490×4400×4696	115,5	190	600
Z-Образный ** КП4 710×1800S	*н*	6—60	от 1:1 до 1 1,5	350	10000×4500×5000	170,0	190	700
Z-Образный ** КП4 950×2800S	*н*	4—40 10—100	от 1.1 до 1·1,5	500	9200×10500×7400	306,95	190	700
Пятивалковые								
Универсальный 5КР 200×600	—	5,42 15,88	1:1, 1,06 1; 1,06 1 или 1,5 1, 1 0,945	II	2055×1040×1690	3,37	—	—

* Цифры указывают размеры валков в *мм:* первая — диаметр, вторая — рабочую длину, напр. КП2 710×1800 — двухвалковый каландр, диаметр к-рого 710 *мм*, рабочая длина 1800 *мм* ** Каландры для переработки пластмасс

внешние валки контактируют только с одной поверхностью зазора, а внутренние — с двумя, и, кроме того, ширина листа на внешних валках меньше, мощность, необходимая для привода центральных валков, примерно в 2—2,5 раза превышает мощность, необходимую для внешних валков.

Если валки имеют цилиндрич. форму, толщина каландруемого изделия в результате прогиба валков будет по ширине переменна: в центре больше, чем на краях. Для получения изделия с высокой точностью поперечного сечения необходима полная компенсация прогиба валков. Для этого применяют три основных метода:

а) Бомбировка валков (рис. 3, *а*), при к-рой диаметр средней части внешнего калибрующего валка делают несколько бо́льшим, чем на краях, а профиль поверхности выполняют по параболе. Бомбировка позволяет полностью компенсировать прогиб валка только для одного определенного значения распорного усилия, соответствующего для каждого материала определенным значениям параметров процесса. Изменение любого из этих параметров (скорость, размер зазора, темп-ра, эффективная вязкость материала) и, прежде всего, толщины каландруемого изделия сопровождается изменением распорного усилия и, следовательно, изменением прогиба валка. Поэтому бомбировка не полностью компенсирует прогиб валка при всех рабочих режимах.

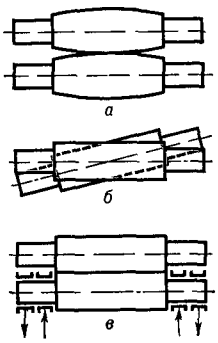


Рис 3. Схема методов компенсации прогиба валков каландра *а* — бомбировка, *б* — перекрещивание, *в* — контризгиб

б) Перекрещивание валков (рис. 3, *б*), к-рое состоит в том, что внешний калибрующий валок поворачивается в горизонтальной плоскости вокруг вертикальной оси, проходящей через середину валка. Вследствие этого зазор на краях валка оказывается больше, чем в середине.

в) Контризгиб валков (рис. 3, *в*), при к-ром к концам внешнего калибрующего валка прикладывают усилия, создающие изгибающий момент, противоположный по знаку изгибающему моменту от распорного усилия.

Большинство современных К. оснащается как бомбированными валками, так и устройствами для перекрещивания или контризгиба валков. Комбинируя эти методы, удается добиться компенсации прогиба, при к-рой максимальные отклонения толщины пленки от номинального значения не превышают 1—2 *мкм*. Для обеспечения безопасной работы К. снабжают аварийным выключателем и предохранительной сеткой, препятствующей свободному доступу рук в межвалковое пространство. Для распределения материала перед намоткой применяют ширительные валки различных конструкций.

Толщину каландруемого листа измеряют контактным и бесконтактным методами. При контактном методе лента проходит между опорными роликами механич. или электрич. толщиномера, точность к-рых обычно составляет 10—25 *мкм*. Бесконтактные толщиномеры подразделяют на пневматические, емкостные и радиоизотопные. Принцип действия пневматич. толщиномеров основан на зависимости сопротивления потоку воздуха, вытекающего из тарированного сопла, от расстояния между соплом и поверхностью ленты. При этом

измеряют не абсолютную толщину листа, а ее отклонение от нек-рого номинального значения.

В толщиномерах емкостного типа лента каландруемого материала, пропускаемая между двумя изолированными электродами, образует конденсатор, емкость к-рого зависит от толщины слоя диэлектрика. Эти изменения емкости определяют компенсационным методом. Результаты измерений позволяют судить о толщине каландруемого материала с точностью 10—20 *мкм*. В радиоизотопных толщиномерах обычно применяют источник β-излучения. Об изменениях толщины судят по изменению интенсивности потока излучения, измеряемого, как правило, с помощью ионизационной камеры. В современных К. толщиномер соединен с механизмом регулирования зазора между валками системой обратной связи. Механизм автоматически регулирует размер зазора, необходимый для поддержания заданной толщины каландруемого материала.

Лит.: Карпачев П. С. [и др.], Машины и аппараты производств искусственной кожи и пленочных материалов, М., 1964; Козулин Н. А., Шапиро А. Я., Гавурина П. К., Оборудование заводов для производства и переработки пластических масс, Л., 1963; Meineke E., в кн.: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 2, N. Y., 1966, p. 802, Machinery and equipment for rubber and plastics, N. Y., 1963, Бернхардт Э., Переработка термопластичных материалов, пер. с англ., М., 1965, Мак-Келви Д. М., Переработка полимеров, пер. с англ., М., 1966, Торнер Р. В., Гудкова Л. Ф., Журн. ВХО, 10, № 2, 122 (1965).

Р. В. Торнер.

КАЛАНДРОВАНИЕ полимерных материалов (calendering, Kalandrieren, calandrage) — обработка материалов на *каландрах*. К. осуществляют с целью: 1) непрерывного формирования ленты полимерного материала, 2) нанесения слоя полимерного материала на ткань и 3) дублирования предварительно отформованных лент. В отличие от *вальцевания*, при К. 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.

К. производят на специальных агрегатах (рис. 1), главной частью к-рых является *каландр*. Полимер и др.

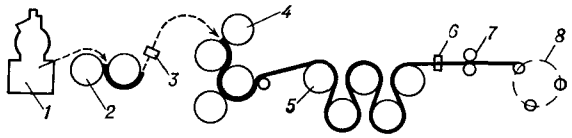


Рис. 1. Схема каландрового агрегата *1* — смеситель, *2* — вальцы, *3* — детектор металла, *4* — S-образный каландр (наклонный), *5* — охлаждающие барабаны, *6* — толщиномер, *7* — устройство для обрезания кромок, *8* — закаточное устройство.

ингредиенты (пластификатор, краситель, стабилизатор, наполнитель и др.) загружают в смеситель *1*, откуда смесь поступает на питательные вальцы *2*, с к-рых в виде непрерывной ленты подается в питающий зазор каландра *4*. В резиновой пром-сти наряду с непрерывным смешением и К. применяют прерывное К. В этом случае резиновую смесь перед К. разогревают на подогревательных вальцах и одновременно вводят в нее ускорители и вулканизирующие агенты. По пути к каландру смесь проходит под головкой детектора металла *3*. Если в подаваемой массе содержатся крупные включения металла, к-рые могут повредить валки, детектор останавливает транспортер. При переработке пластмасс иногда вместо питательных вальцов применяют *экструдеры* с фильтрующей головкой; в этом случае необходимость в детекторе металла отпадает.

Сформованный в каландре лист поступает на охлаждающие барабаны *5*, проходит через толщиномер *6*, затем через приспособление для обрезания кромок *7* и поступает на приемную бобину закаточного устройства *8*.

В каландровых агрегатах, предназначенных для изготовления ориентированных пленок, устанавливают специальные приспособления для одно- и двухосной вытяжки пленки, ее отжига и др.

Каландрование в резиновой промышленности. В этой отрасли К. применяют в следующих технологических процессах:

1. Листование резиновых смесей для получения бесконечных листов толщиной 0,5—1,5 *мм*; обычно эту операцию производят на каландрах с 3, 4 или 5 валками. Нек-рые валки этих каландров вращаются с небольшой фрикцией (1 : 1,1); валки, образующие последний (формующий) зазор, вращаются с одинаковой скоростью.

2. Изготовление профилированных заготовок, напр. выпуск на профильных каландрах подошвенной пластины с рельефным рисунком с одной стороны.

3. Дублирование (сдваивание) листов для получения полотна толщиной более 1,5 *мм* (обычно при К. через зазор, превышающий 1,5 *мм*, в листе образуются воздушные пузыри). Различают несколько

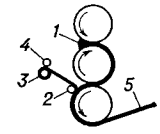
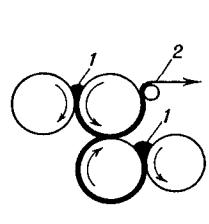


Рис. 2. Схема дублирования с гуммированным дублирующим роликом *1* — смесь, *2* — дублирующий ролик, *3* — бобина с листованной смесью, *4* — ролик для приема прокладочного холста, *5* — дублированный лист.

способов дублирования: а) с помощью гуммированного ролика, устанавливаемого на каландре (рис. 2). Предварительно листованную смесь подают из раскаточного устройства (или с другого каландра) в зазор между дублировочным валиком и нижним валком каландра, где она прижимается давлением грузов (или пружин) и прикатывается к поверхности выходящей из последнего зазора каландра листованной смеси; б) с применением специального барабана диаметром ~1 *м*, располагаемого непосредственно возле каландра. К поверхности барабана, нагретого до 40—60 °С, прикатывают поступающий с каландра лист до достижения заданной толщины (до 40 *мм*). Готовый лист разрезают по образующей и снимают с барабана. На четырех- и пятивалковых каландрах одновременно листуют два полотна и дублируют их в одном из зазоров каландра (рис. 3). Прорезиненные ткани дублируют на двухвалковых каландрах, через к-рые одновременно пропускают до 5 слоев ткани.

4. Прорезинивание (промазка) ткани, при к-рой



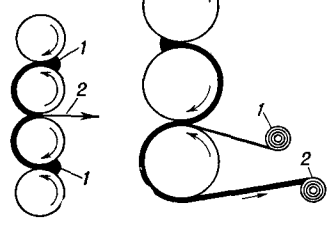


Рис. 3 (слева). Схема дублирования с одновременным листованием: *1* — смесь; *2* — дублированный лист.

Рис. 4 (справа). Схема прорезинивания ткани на трехвалковом промазочном каландре: *1*, *2* — ролики, направляющие ткань.

резиновая смесь вдавливается между нитями ткани. Обычно эта операция производится на трехвалковых промазочных каландрах (рис. 4). Если ткань промазывается с двух сторон или имеет очень редкую текстуру, для предотвращения слипания прорезиненную ткань перед закаткой опудривают тальком или опрыски-

вают водной суспензией опудривающего материала (мела, стеарата цинка и др.); кроме того, при этом обязательно применяют прокладочную ткань. Толстые ткани перед промазкой подсушивают на барабанных сушилках или на сушильных каландрах до остаточной влажности 2—2,5%. Для промазки применяют резиновые смеси с повышенной пластичностью. Расход резиновой смеси составляет 0,1—1 *кг* на 1 $м^2$ ткани. При двухсторонней промазке ткань дважды пропускают через каландр, промазывая сначала одну сторону, затем другую.

5. Обкладка ткани тонким слоем резиновой смеси; производится на каландрах, валки к-рых вращаются с одинаковой скоростью. Одностороннюю обкладку можно производить за один пропуск на трехвалковом каландре, двухстороннюю — за один пропуск на четырехвалковом каландре (рис. 5) или за два пропуска на

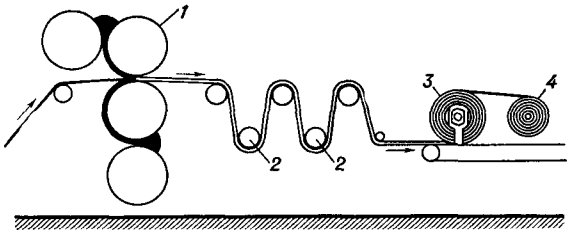


Рис 5. Схема двухсторонней обкладки ткани· *1*— каландр, *2* — сушильные барабаны, *3* — охлаждающие барабаны, *4* — закатка.

трехвалковом. Для повышения прочности связи резины с плотной тканью поверхность последней перед обкладкой промазывают клеем или резиновой смесью. Ткани из искусственных и синтетич. волокон перед обкладкой пропитывают составами на основе латексов или синтетич. смол. В агрегатах, предназначенных для обкладки корда резиной, устанавливают пропиточные ванны и высокоэффективные барабанные сушилки. Для непрерывной работы агрегата в нем предусмотрены компенсаторы для подачи ткани во время установки на раскаточное устройство новой бобины с тканью и приспособления для быстрой стыковки концов ткани (сшивки, склейки встык с одновременной местной вулканизацией).

При непрерывной двухсторонней обкладке на четырехвалковом каландре (см. рис. 5) ткань с раскаточного устройства попадает на компенсатор, затем в барабанную сушилку (эти стадии на рисунке не показаны) и через направляющие и ширительные ролики поступает на каландр. Резиновую смесь одновременно подают в оба зазора (верхний и нижний). Поэтому ткань, проходящая между верхним и средним валками, обкладывается резиной с двух сторон. Выходящая из каландра лента охлаждается на барабанах и через компенсатор поступает на закаточное устройство. Скорость обкладки ткани обычно составляет 20—80 *м/мин*.

Темп-рный режим К. резиновых смесей зависит от типа каучука, размера фрикции и содержания наполнителя. При увеличении степени наполнения темп-ра валков понижается.

Каландрование в промышленности переработки пластмасс. В этой отрасли К. применяют для получения тонких листов и пленок жесткого и пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ), полиэтилена, ацетатов целлюлозы, ударопрочного полистирола. Широкое распространение получил каландровый способ получения различного типа линолеумов из высоконаполненных композиций на основе ПВХ. Из пластифицированного ПВХ, обычно на четырехвалковых Г- и L-образных каландрах, изготовляют пленки толщиной 0,2—0,5 *мм*. Скорость К. пленок из непластифицированного эмульсионного ПВХ толщиной ~0,25 *мм* составляет 9—15 *м/мин*, из суспензионного ПВХ — до 45 *м/мин*. При переработке ПВХ темп-ра поверхности валков каландра должна быть: для непластифицированного ПВХ (*винипласта*) 185—200 °С, для пластифицированного (*пластиката*) 165—180 °С, для высоконаполненных композиций (наполнители—асбест, тальк, мел и др.) 100—120 °С.

Для получения высококачественных изделий из ПВХ в каландруемую композицию рекомендуется вводить примерно 5% от массы ПВХ низкомолекулярного пластификатора (напр., диоктилсебацината). При избытке пластификатора каландруемый лист иногда прилипает к поверхности валков. Прилипание можно уменьшить введением в композицию смазок (стеариновой к-ты, воска), к-рые, однако, придают поверхности пленки повышенный глянец, затрудняющий нанесение надписей и рисунка типографским способом; при этом ухудшается и прочность стыков, полученных методом горячей сварки. При непрерывном К. лучшие результаты дает питание узкой и толстой лентой, чем широкой и тонкой, т. к. толстая лента значительно медленнее остывает. Ленту целесообразно подогревать непосредственно на питающем транспортере.

Механич. картина К. 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.

Проходя через зазор между валками, каландруемый материал подвергается интенсивной деформации сдвига. При этом вследствие развития значительной высокоэластич. деформации в каландруемом материале возникают высокие нормальные напряжения, ориентированные в направлении его движения. Поскольку скорость приема каландрованного листа обычно равна окружной скорости валков (или превышает ее), возникающие вследствие нормальных напряжений продольные деформации не успевают релаксировать и «фиксируются» в изделии. Продольная ориентация обусловливает заметную анизотропию свойств изделия (т. наз. каландровый эффект). При К. композиций, состоящих из полимера и анизотропного наполнителя, частицы к-рого имеют пластинчатое или игольчатое строение (напр., тальк, магнезия, асбест), эти частицы ориентируются в направлении К. Мерой каландрового эффекта принято считать различие в значениях прочностных характеристик листа (прочности и относительного удлинения при разрыве), определенных в направлении К. и перпендикулярно к нему. Ориентацию каландрованных листов можно ликвидировать, выдерживая их в свободном состоянии в течение нескольких *ч* при 50—60 °С. Каландровый эффект можно уменьшить применением высоких темп-р К., а также закаткой каландрованного листа без натяжения.

Лит. Кошелев Ф. Ф., Климов Н. С., Общая технология резины, М., 1958; Белозеров Н. В., Технология резины, М.— Л, 1965, Бернхардт Э., Переработка термопластичных материалов, пер. с англ, М., 1965; Penn W. S., PVC Technology, L., 1962, Meinecke E., в кн: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 2, N. Y, 1966, p. 802, Perlberg S. E., SPE J, **21**, № 7, 447 (1965), его же, Modern Plastic Encyclopedia, **43**, № 1A, 883 (1963), Мак-Келви Д. М, Переработка полимеров, пер. с англ, М., 1966, Торнер Р. В., Добролюбов Г В., Науч. и рез., № 4,6 (1958), Торнер Р. В., Гудкова Л. Ф., Журн. ВХО. **10**, № 2, 122 (1965).

См. также Salhofer J. F., Kunststoffen-Rundschau, **7**, H. 12, 569 (1960); Walton G. N., Plastics, **39**, № 334, 42 (1965), Sheiner L. L., Plastics Technology, **12**, № 5, 77 (1966); Пенн В. С., Технология переработки синтетических каучуков, М., 1964.

Р В. Торнер.

КАЛОРИМЕТРИЯ (calorimetry, Kalorimetrie, calorimétrie) — методы измерения теплоемкости веществ или тепловых эффектов физич. и химич. процессов. По данным калориметрич. измерений можно определять скорости этих процессов.

Прибор для калориметрич. исследований — к а л о р и м е т р (рис. 1) представляет собой сосуд, снабженный чувствительным датчиком темп-ры (термопара, термометр сопротивления или термистор), калиброванным электронагревателем и, если необходимо, мешалкой. От внешней среды, темп-ра к-рой либо строго постоянна, либо изменяется по заданному закону, калориметр отделен оболочкой. Сущность калориметрич. опыта — измерение количества тепла Q_τ, выделившегося или поглощенного за время τ. Опыт начинают воздействием на предварительно термостатированный в калориметре изучаемый объект какого-либо физич. или химич. фактора: света, радиации, механич. воздействий, теплового импульса, смешения реагентов, введения инициатора, катализатора и т. п. Нарушение теплового равновесия, неизбежно возникающее при этом в калориметре, должно быть, по возможности, кратковременным. Начинающийся вслед за этим воздействием процесс приводит к изменению температуры калориметра и возникновению теплообмена между ним и окружающей средой. Задача определения количества тепла сводится, т. о., к регистрации изменений температуры и учету теплового потока в окружающую среду.

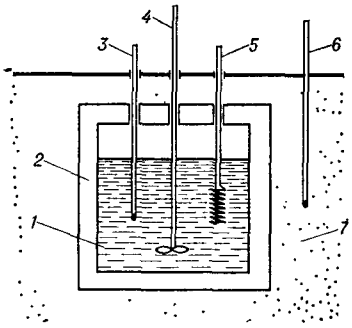


Рис. 1. Калориметр (схема): *1* — калориметрич. сосуд, *2* — оболочка, *3* — датчик темп-ры; *4* — мешалка; *5* — электронагреватель; *6* — датчик температурного контроля; *7* — термостат.

Основные принципы метода и типы калориметров. Любая калориметрич. система описывается общим ур-нием теплового баланса

$$\frac{dQ_\tau}{d\tau} = C\frac{d(\Delta T)}{d\tau} + f(\Delta T) \qquad (1)$$

где $dQ_\tau/d\tau$ — скорость поглощения или выделения тепла в калориметре в момент времени τ; $\Delta T = (T - T_0)$ — разность темп-р калориметра и окружающей среды; C — эффективная теплоемкость калориметра («тепловое значение»). Второе слагаемое в правой части ур-ния (1) учитывает в общем виде теплообмен с окружающей средой. В простейшем случае линейной ньютоновской теплопередачи, справедливой при малых ΔT,

$$f(\Delta T) = k\Delta T \qquad (2)$$

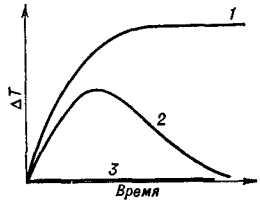


Рис. 2. Термокинетические кривые различных типов: *1* — теплообмена нет, $f(\Delta T) \ll dQ/d\tau$, *2* — теплообмен существенен, $f(\Delta T) \sim dQ/d\tau$; *3* — теплообмен преобладает, $f(\Delta T) = dQ/d\tau$.

где k — эффективный коэффициент теплопередачи, формально учитывающий все виды теплообмена калориметра со средой.

Ур-ние (1) отражает в дифференциальной форме тот факт, что теплота, обусловленная идущим в калориметре процессом, не только аккумулируется, изменяя теплосодержание и, следовательно, темп-ру системы, но и рассеивается в виде теплового потока через оболочку.

Конкуренция этих двух факторов приводит к большому разнообразию термокинетич. кривых, наблюдаемых на практике (рис. 2).

Значение $dQ_\tau/d\tau$ и количество выделившегося тепла

$$Q_\tau = \int_0^\tau \frac{dQ_\tau}{d\tau}\, d\tau \qquad (3)$$

м. б. найдены из эксперимента, если удается учесть вклад обоих слагаемых ур-ния (1) или исключить одно из них. С этой точки зрения все калориметры можно разделить на три основных типа: адиабатические, изотермические и теплопроводящие.

В а д и а б а т и ч е с к и х к а л о р и м е т р а х полностью исключен теплообмен с окружающей средой. Этого достигают идеальной теплоизоляцией калориметра ($k=0$) или поддержанием равенства темп-р калориметра и термостата путем автоматич. регулирования темп-ры последнего. Для адиабатич. калориметров справедливо линейное соотношение между количеством тепла и изменением темп-ры $Q = C\Delta T$, значительно упрощающее расчеты. Тепловая константа C определяется калибровкой, обычно путем ввода тепла электронагревателем.

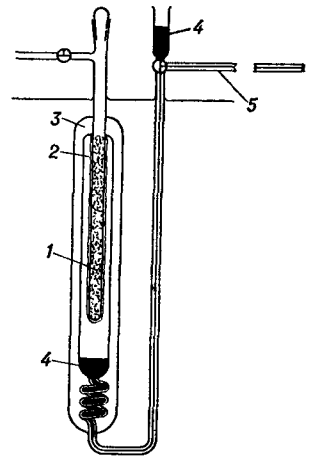


Рис. 3. Изотермический калориметр (термостат не показан): *1* — калориметрический сосуд, *2* — плавящийся агент; *3* — вакуумированное пространство, *4* — ртуть; *5* — измерительный капилляр.

Адиабатич. калориметры с изолирующей оболочкой широко применяют при исследованиях относительно быстро протекающих тепловых явлений, поскольку при длительных процессах практически невозможно полностью исключить теплообмен. Недостаток адиабатич. калориметров — изменение темп-ры исследуемой системы в ходе эксперимента.

В и з о т е р м и ч е с к и х к а л о р и м е т р а х практически все тепло покидает калориметр, темп-ра системы неизменна (см. рис. 2, кривая *3*), задача сводится к измерению и суммированию теплового потока

$$Q_\tau = \int_0^\tau f(\Delta T)\, d\tau \qquad (4)$$

В приборах такого типа (рис. 3) эта задача решается определением массы вещества (лед — т. пл. 0 °C, дифенилметан — т. пл. 26,5° C, дифениловый эфир — т. пл. 26,9 °C), расплавившегося в пространстве, непосредственно окружающем калориметрич. сосуд. Изотермич. калориметры с испаряющейся жидкостью более сложны в работе, но могут использоваться в широком температурном интервале. Такие калориметры обладают высокой чувствительностью [до 0,1% или 20 *мдж* ($5\cdot10^{-3}$ *кал*)], но неудобны тем, что действуют лишь при нек-рой строго фиксированной темп-ре, определяемой фазовым переходом применяемого агента.

В т е п л о п р о в о д я щ и х к а л о р и м е т р а х не предусмотрено к.-л. специальных ограничений теплового потока, в связи с чем значения аккумулированного и рассеянного тепла сопоставимы и необходим их строгий учет в соответствии с ур-нием (1). Из калориметров этого типа наиболее распространены двойные калориметры и микрокалориметры Тиана — Кальве.

Д в о й н о й к а л о р и м е т р представляет собой термостатируемый блок с двумя калориметрич. ячейками, снабженными датчиками темп-ры и электронагрева-

телями. Теплоемкости ячеек и условия теплообмена с блоком должны быть совершенно одинаковы. Если в одной из них выделяется тепло, то разность темп-р между ячейками автоматически выравнивается искусственным подводом тепла в другую ячейку. Очевидно, при строго одинаковых тепловых параметрах C и k обеих ячеек равенство темп-р означает равенство скоростей тепловыделения исследуемой системы и нагревателя, т. е. $dQ=VId\tau$, где V и I — соответственно электрич. напряжение на нагревателе (*в*) и сила тока (*а*); $d\tau$ — время, *сек*; dQ — тепловыделение, *дж*.

Двойные калориметры более совершенные приборы, чем конструкции первых двух описанных типов. Они особенно удобны для измерений малых тепловых эффектов, однако только для процессов, растянутых во времени. Их принципиальные недостатки — переменная темп-ра опыта и трудность достижения полной идентичности калориметрич. ячеек, а следовательно, равенства теплоемкостей и тепловых потерь.

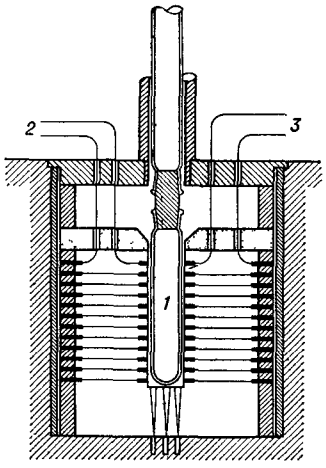


Рис. 4. Измерительная микрокалориметрическая ячейка Тиана — Кальве (термостат не показан): *1* — калориметрический сосуд, *2* — измерительная термобатарея, *3* — термобатарея эффекта Пельтье.

Серьезный шаг в развитии калориметрич. техники — микрокалориметры Тиана — Кальве, являющиеся универсальными приборами высокой чувствительности (10^{-6} °С по темп-ре, 0,2 *мквт*, или ок. $1{,}7\cdot10^{-4}$ *кал/ч* по теплу), позволяющими исследовать процессы практически любой продолжительности (от 1 *сек* до 10 *ч*) в широком темп-рном интервале. Калориметры этого типа все больше применяют в различных областях физики и химии полимеров. Блок микрокалориметра состоит из двух идентичных ячеек (рис. 4), соединенных по дифференциальной схеме. Каждая ячейка практически полностью окружена многоспайной термобатареей, позволяющей с высокой точностью измерять тепловой поток.

При работе калориметра в режиме компенсации используется эффект Пельтье; дополнительная термобатарея при пропускании тока охлаждает рабочую ячейку, чем устраняются основные недостатки двойного калориметра, т. к. система находится в истинно изотермич. условиях, а компенсация производится непосредственно в рабочей ячейке. Для эндотермич. процессов при компенсации используют эффект Джоуля. При отсутствии компенсации записывается непосредственно изменение темп-ры калориметра; термокинетич. кривая имеет в этом случае характерный вид кривой с максимумом (см. рис. 2, кривая *2*). Для расчета теплового эффекта из данных эксперимента в этом случае необходимы оба параметра C и k, определяемые из калибровочных опытов.

Теплопроводящий калориметр м. б., в принципе, осуществлен в любом реакционном сосуде, если тепловые параметры его известны и постоянны в течение опыта. Анализ неизотермичности системы позволяет увеличить объем получаемой из опыта кинетич. информации.

Для определения теплот сгорания мономеров и полимеров применяют также усовершенствованные бомбовые калориметры. Высокая точность измерений теплот сгорания (до 0,02%) позволяет надежно фиксировать эффекты, обусловленные кристалличностью, различием стереохимич. структуры полимеров, их разветвленностью и т. п. Для точного измерения теплот сгорания летучих веществ применяют также К. пламен.

Исследование химических процессов. Одна из основных задач калориметрич. измерений в химии полимеров — определение теплоты полимеризации. Значения этой величины и закономерности ее изменения в рядах мономеров с различными заместителями или размерами цикла интересны во многих отношениях; данные по теплотам полимеризации позволяют судить о влиянии различных факторов (сопряжения, стерич. препятствий, напряженности цикла) на суммарную энергию полимеризации. Для измерений теплот полимеризации применяют практически все модели калориметров, но чаще всего — изотермические с дифениловым эфиром и CCl_4.

Теоретически изменение энтальпии при полимеризации $\Delta H_п$, являющееся разностью теплот образования мономерного звена в полимере и мономере, не зависит от длины цепи и способа проведения полимеризации. Однако, если степени полимеризации невелики, экспериментальная теплота полимеризации может зависеть от концентрации инициатора. Точные данные в таких случаях получают экстраполяцией к нулевой концентрации инициатора, что эквивалентно приближению к бесконечно длинным цепям.

Измеренные в калориметре теплоты полимеризации находятся, как правило, в хорошем соответствии с рассчитанными из теплот сгорания, хотя последние менее достоверны, поскольку получаются как разность двух больших величин. При сопоставлении различных значений теплот полимеризации необходимо учитывать возможные различия в агрегатном состоянии реагентов (жидкость, твердое тело).

К. широко используют для исследования кинетики образования полимеров. Общность закономерностей теплопередачи в различных средах позволяет проводить калориметрич. измерения независимо от фазового или агрегатного состояния исследуемых систем, в то время как др. методы (оптические, электрические, дилатометрические) либо вообще неприменимы, либо крайне трудоемки. В связи с этим наиболее целесообразно использовать К. при изучении полимеризации в массе мономера, в высоковязких средах, в твердой фазе, а также в гетерофазных системах. Для более простых систем К. также дает хорошие результаты.

Для формально-кинетич. описания процесса достаточно найти закономерность изменения глубины превращения во времени и проанализировать ее обычными кинетич. методами. Глубина превращения определяется из соотношения $\eta=Q_\tau/Q_\infty$, где Q_∞ — количество тепла, соответствующее полному завершению процесса и определяемое непосредственно из опыта (при $\tau\to\infty$) или градуировкой. В многокомпонентных системах интерпретация результатов более сложна.

К. позволяет исследовать кинетику сверхбыстрых реакций (продолжительностью до 1 *мксек*), а следовательно, ее методы могут найти применение к *ионной полимеризации*, где скорости инициирования и роста цепи часто очень велики, а также при определении элементарных констант *радикальной полимеризации* термометрией нестационарной стадии. В обоих случаях наиболее удобны адиабатич. калориметры.

Исследование физических процессов. Одной из основных задач К. в физике полимеров является измерение уд. теплоемкостей и термодинамич. функций для твердых полимеров. Эти измерения до недавнего времени проводили в адиабатич. калориметрах. Однако при таком способе возникают осложнения, связанные с плохой теплопроводностью полимеров, с их низкой объемной массой, со способностью к окислению при повышенных

темп-рах, а также с явлениями медленной кристаллизации. Кроме того, эти измерения требуют значительных количеств полимера (обычно более 10 *г*). В связи с этим в последнее время большое распространение получили методы динамической калориметрии, основанные на измерениях теплоемкости и тепловых эффектов в условиях монотонного нагрева или охлаждения. Точность таких измерений, как правило, ниже точности измерений в адиабатич. калориметрах, однако они могут проводиться с малыми навесками (10—500 *мг*) полимера и требуют значительно меньше времени.

Типичные результаты, полученные при исследовании темп-рной зависимости уд. теплоемкости твердого полимера, представлены на рис. 5. Сначала теплоемкость растет линейно с повышением темп-ры (свойство большинства полимеров в кристаллич. и стеклообразном состояниях). При темп-рах 60—80 °С наблюдается быстрое возрастание теплоемкости, связанное с переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Резкое уменьшение теплоемкости при температуре 100° С объясняется кристаллизацией, а противоположный эффект — стремительное возрастание теплоемкости в темп-рном интервале 220—270 °С — с плавлением образовавшихся при кристаллизации кристаллитов.

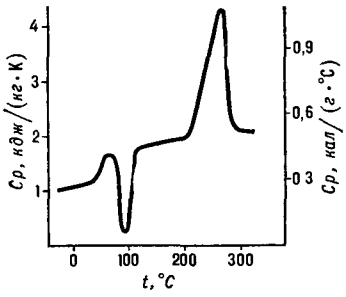


Рис. 5. Температурная зависимость удельной теплоемкости полиэтилентерефталата. Образец получен быстрым охлаждением расплава до комнатной температуры.

Измерения уд. теплоемкости в широком интервале температур — от очень низких (10 К) до 500 К — выполнены для многих синтетич. полимеров. Такие данные позволяют рассчитать все термодинамич. функции, а также фиксировать и количественно характеризовать различные структурные превращения в полимерах: плавление и кристаллизацию, стеклование, возникновение подвижности отдельных элементов полимерной цепи, изменение кристаллографич. модификации и др. Теплоты плавления и кристаллизации, полученные калориметрич. способом, используют для расчетов степени кристалличности, а данные по низкотемпературной теплоемкости являются критерием справедливости основных положений теории твердых тел, образованных цепочечными структурами.

Калориметрич. метод широко применяют для определения тепловых эффектов процессов взаимодействия полимеров с растворителями. Экспериментальные трудности, возникающие при определении теплот смачивания, набухания и растворения, связаны с необходимостью измерения малых тепловых эффектов, распределенных на очень большой объем растворителя и значительно растянутых во времени. Большая часть экспериментальных результатов получена с использованием адиабатич. калориметров различных конструкций и калориметров Тиана — Кальве. Для проведения опыта ампулу с полимером помещают в калориметрич. сосуд, заполненный растворителем, и после достижения теплового равновесия разбивают. При соприкосновении с растворителем полимер сначала набухает, а затем растворяется. Эти процессы сопровождаются тепловыми эффектами. Даже при очень малых навесках полимера растворение длится до 60 *мин*. При значительном увеличении навески получаются р-ры с большой вязкостью, что затрудняет эксперимент. Поэтому в большинстве исследований определяют теплоты образования растворов, в которых доля полимера по массе не превышает 0,1.

Для получения зависимости теплового эффекта от концентрации во всей области концентраций определяют теплоты разбавления предварительно приготовленных конц. р-ров полимера в том же растворителе. Величина и знак теплового эффекта при образовании р-ра характеризуют взаимодействие полимера с растворителем.

Измерение тепловых эффектов, сопровождающих изотермич. кристаллизацию расплавов полимеров, дает возможность изучить кинетику кристаллизации. Исследование проводят в калориметрах Тиана — Кальве. Расплавленный образец помещают в термостатированный калориметр и автоматически регистрируют скорость выделения тепла. Термокинетич. кривые процесса кристаллизации имеют характерный вид кривых с максимумами (см. рис. 2, кривая *2*). Анализ термокинетич. кривых показывает, что К. является очень чувствительным методом исследования начальных стадий кристаллизации.

В последнее время К. стали применять для определения тепловых эффектов, сопровождающих процессы механич. деформации полимеров. Для измерений используют микрокалориметр Тиана — Кальве или специальный газовый милликалориметр (рис. 6). Последний состоит из двух цилиндров, соединенных между собой капилляром и помещенных в термостат. Исследуемый образец, закрепленный в зажимах внутри одного из цилиндров, подвергают механич. деформациям. Тепло, выделяющееся, напр., при растяжении полимера, передается окружающей среде — газу, и давление газа повышается. Давление измеряют дифференциальным манометром. Специальная следящая система, включающая нагреватель во втором цилиндре, стремится автоматически выровнять давление в цилиндрах. Нагреватель отключается, как только в системе устанавливается равновесное давление.

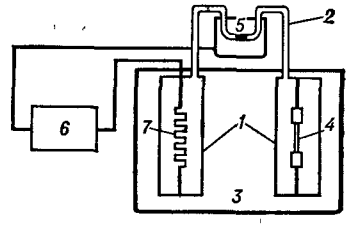


Рис. 6. Милликалориметр (схема) для измерения тепловых эффектов при механической деформации: *1* — цилиндры; *2* — капилляр; *3* — термостат; *4* — образец; *5* — дифференциальный манометр, *6* — следящая система, *7* — нагреватель.

Измерение тепловых эффектов при деформации полимеров представляет собой довольно сложную задачу, т. к. эффекты оказываются очень малыми [порядка 4 — 40 *мдж*, или (1—10) 10^{-3} *кал*]. В настоящее время выполнен ряд измерений тепловых эффектов, сопровождающих обратимую деформацию кристаллических и стеклообразных полимеров и каучуков, а также тепловых эффектов при ориентационной вытяжке полимеров. Результаты определения тепловых эффектов при механич. деформации используют для оценки структурных превращений в полимерах.

Лит.: Experimental thermochemistry, v. 1—2, N. Y., 1956—62, Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф., Термохимия, ч. 1—2, М., 1964—66, Кальве Э., Прат А., Микрокалориметрия, пер. с франц., М., 1963, Лившиц В. С., Усп. химии, 37, 1879 (1968); Дол М., Химия и технол. полимеров, №1, 3 (1962); Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Алексеев В. Ф., Высокомол. соед., 11А, 1181 (1969), Новейшие методы исследования полимеров, пер. с англ., М., 1966, гл. X.

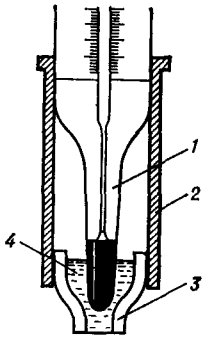
Ю. К. Годовский, В. В. Евреинов, К. С. Казанский.

КАНИФОЛЬ — см. *Смолы природные.*

КАПЛЕПАДЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРА (drop point, Tropfpunkt, point de goutte) — условный показатель, косвенно характеризующий мол. массу полимера. К. т. определяют в соответствии с ГОСТ 6792—53 на приборе Уббелоде (см. рисунок), представляющем собой термо-

метр с закрепленной на нем с помощью гильзы стеклянной чашечкой (внутренний диаметр 7,5 *мм*), в нижней части к-рой имеется отверстие (диаметр 3 *мм*).

Стеклянную чашечку с испытуемым материалом прикрепляют к термометру так, чтобы его ртутный шарик был погружен в материал. Термометр с чашечкой вставляют в пробирку (на рис. не показана); расстояние от нижнего края чашечки до дна пробирки должно быть 25 *мм*. Пробирку помещают в стеклянный стакан, в к-рый, в зависимости от ожидаемой К. т., наливают воду (К. т. менее 80 °С), вазелиновое масло или глицерин (К. т. более 80 °С). Стакан с жидкостью нагревают так, чтобы показания



Прибор для определения температуры каплепадения *1* — термометр, *2* — металлич. гильза, *3* — чашечка, *4* — испытуемый полимер.

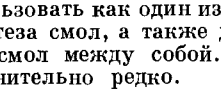
термометра, начиная с темп-ры на 20 °С ниже ожидаемой К. т., повышались со скоростью 1 °С/*мин*. За К. т. принимают темп-ру, при к-рой отделяется первая капля испытуемого материала.

К. т. используют для оценки свойств олигомеров поликонденсационного типа—феноло-формальдегидных, анилино-формальдегидных, фурановых смол и т. п. (мол. м. 5000—8000), а также низкомолекулярных полимеров с малой вязкостью расплава. Определение К. т. можно использовать как один из методов контроля за процессом синтеза смол, а также для сравнения отдельных партий смол между собой. Этот показатель определяют сравнительно редко.

Лит Лосев И., Федотова О., Практикум по химии высокополимерных соединений, М., 1962. *М. Л. Кербер.*

КАПРОЛАКТАМА ПОЛИМЕРЫ (polycaproamid, Polykaproamid, polycaproamide).

ε-Капролактам (лактам ε-аминокапроновой к-ты, α-оксогексаметиленимин)

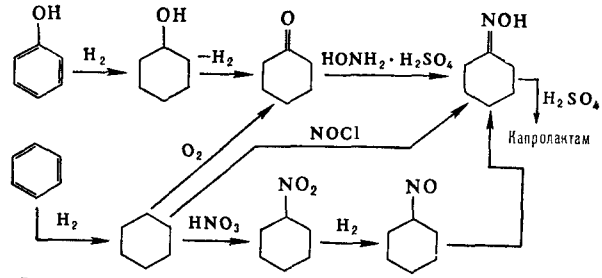


Свойства. ε-Капролактам (К.) — кристаллы белого цвета; т. пл. 68—70° С, т. кип. 262° С/760 *мм рт. ст.*, 139/12 (1 *мм рт. ст.*≈133,3 *н/м*²); n_D^{20} 1,4768; теплота сгорания при 20 и 75° С соответственно 3,605 и 3,612 *Мдж/моль* (861,1 и 862,6 *ккал/моль*); уд. теплоемкость в *кдж/(кг·К)* в интервале темп-р 100—200 °С изменяется согласно ур-нию: $c=1{,}17+0{,}0071t$, где t — темп-ра в °С [1 *кдж/(кг·К)*≈0,24 *ккал/(кг·°С)*]; давление паров (*мм рт. ст.*) в пределах 80—140 °С изменяется согласно ур-нию: $\log P=6{,}78-2344/T$, где T — темп-ра в К; напряженность цикла 15,9 *кдж/моль* (3,8 *ккал/моль*). К. хорошо растворим в воде (525 *г* в 100 *г* H_2O), спирте, эфире, бензоле и др., плохо — в алифатич. углеводородах.

С к-тами, напр. H_2SO_4, HCl, К. образует сернокислые и солянокислые соли; со щелочными металлами, а также с их гидридами, амидами, гидроокисями и алкоголятами — металлич. соли. Водные р-ры кислот и щелочей вызывают гидролиз К. до ε-аминокапроновой к-ты, при нагревании к-рой выше темп-ры ее плавления получается К. При взаимодействии К. с хлоридами переходных металлов образуются комплексные соединения, с ангидридами или хлорангидридами к-т —N-ацилпроизводные К.

К. сополимеризуется с другими лактамами, например с α-пирролидоном, α-пиперидоном.

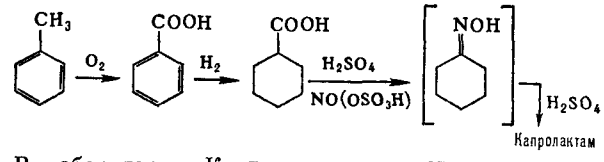
Получение. Наиболее широкое распространение в пром-сти получил метод синтеза К. из фенола (см. схему; на схеме показаны также способы синтеза К. из бензола):



Фенол гидрируют в циклогексанол в газовой фазе в присутствии никелевого катализатора при 200 °С и нормальном или повышенном [~2,5 *Мн/м*²(~25 *кгс/см*²)] давлении. Дегидрирование циклогексанола в циклогексанон обычно проводят в паровой фазе при 300—350 °С в присутствии смешанных металлич. катализаторов, обязательной составной частью к-рых является медь или железо. Оксимирование циклогексанона сводится к обработке кетона водным р-ром гидроксиламинсульфата (небольшой избыток) в присутствии нейтрализующего агента (щелочь или аммиак) при 0—100 °С. Затем расплав циклогексаноноксима или его р-р в органич. растворителе обрабатывают олеумом или конц. H_2SO_4 при 60—120 °С (перегруппировка Бекмана). После нейтрализации реакционной смеси р-ром аммиака или бисульфита аммония К. выделяют ректификацией или экстракцией с последующей ректификацией. Для получения чистого К. ректификацию экстракта сочетают с перекристаллизацией, обработкой сорбентами, ионообменными смолами, окислителями, восстановителями или др. Недостатки этого метода: высокая стоимость процесса и дефицитность фенола.

Более экономичные способы синтеза К. включают гидрирование бензола до циклогексана, к-рый различными методами переводят в циклогексаноноксим и затем в К. (см. схему выше). Наиболее эффективный и экономичный из этих способов — фотохимич. нитрозирование циклогексана непосредственно в циклогексаноноксим; реакция нитрозилхлорида с циклогексаном протекает при облучении ртутной лампой мощностью 10 *квт* (λ=365—600 *нм*, или 3650—6000 Å); расход энергии для производства 1 *кг* К. менее 6,6 *квт·ч*.

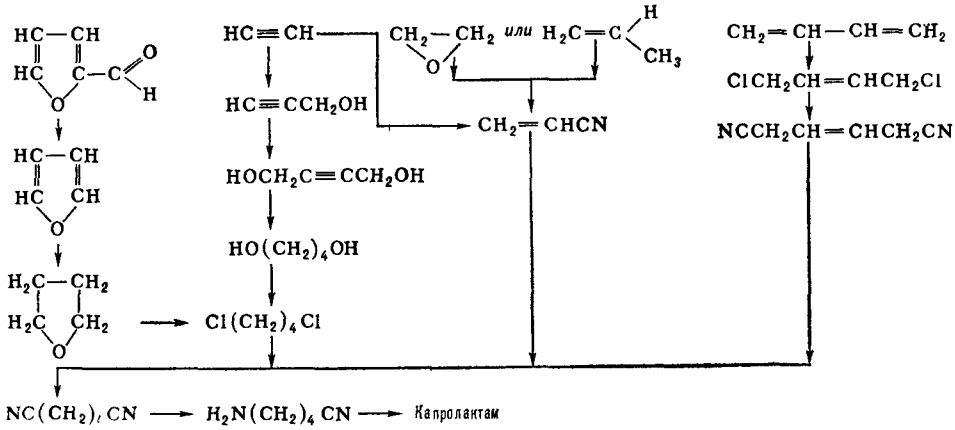
Практич. интерес из-за доступности исходного сырья и высоких выходов по отдельным стадиям процесса представляет способ получения К. из толуола:



В лаборатории К. получают нагреванием ε-аминокапроновой к-ты выше темп-ры ее плавления; освоены также способы синтеза К. из неароматич. соединений (фурфурола, ацетилена, бутадиена, окиси этилена и др.). (См. схему реакций в столбце 937.)

Синтез К. из неароматических соединений, особенно по схеме, включающей стадию гидрирующей димеризации акрилонитрила, может представить практич. интерес.

Поли-ε-капроамид [$—NH(CH_2)_5CO—$]$_n$(П.). Физич. свойства. П.— белая рогоподобная, в тонких слоях слегка прозрачная масса, без запаха, самозатухает. Степень кристалличности П. до ~60%. Мол. масса П. в зависимости от условий получения изменяется от нескольких сотен до 100 000. Мол. масса промышленного П. обычно 10 000—35 000. Зависимость между мол. массой П. и характеристич. вязкостью его крезольного



р-ра (в *дл/г*) при 25 °С выражается соотношением $[\eta]=0{,}29\cdot10^{-6}M^{1,3}$.

П. характеризуется высокой износостойкостью, устойчивостью формы при повышенных темп-рах и химич. стойкостью. Ниже приведены свойства промышленного П.:

Плотность, *г/см³*	1,13
Показатель преломления n_D^{20}	1,530
Темп-ра, °С	
начала пластичности	160
размягчения	210
плавления (кристаллов)	225
хрупкости	от —25 до —30
Теплостойкость, °С	
по Вика	160—180
по Мартенсу	40—45
Уд. теплоемкость,	
кдж/(кг К)	1,7—2,1
кал/(г °С)	0,4—0,5
Коэфф. теплопроводности,	
вт/(м·К)	0,16—2,2
ккал/(м·ч °С)	0,14—1,9
Темп-рный коэфф. линейного расширения, °С⁻¹	(110—140) 10^{-6}
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
неориентированный образец	60—70 (600—700)
ориентированный образец	400—850 (4000—8500)
Прочность при статич. изгибе, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	90 (900)
Прочность при срезе, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	55 (550)
Ударная вязкость, *кдж/м²*, или *кгс·см/см²*	150—170
Модуль упругости при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	500—750 (5000—7500)
Относительное удлинение, %	
неориентированный образец	150—400
ориентированный образец	20—35
Число двойных перегибов до разрушения ориентированного образца	1,5 10^3
Диэлектрич. проницаемость	
при 60 *гц*	4,5—11,5
при 1 *Мгц*	3,6—4,3
Тангенс угла диэлектрич. потерь	
при 60 *гц*	0,03—0,07
при 1 *Мгц*	0,03—0,13
Уд поверхностное электрич. сопротивление, *Том* (*ом*)	210 (2,1 10^{14})
Уд. объемное электрич сопротивление, *Том·м* (*ом см*)	2,0 (2,0·10^{14})
Электрич. прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	22,0

Механич. свойства П. в большой степени зависят от содержания влаги и степени кристалличности и мало — от мол. массы. При повышенных темп-рах механич. свойства П. ухудшаются.

П. устойчив к действию большинства растворителей. При комнатной темп-ре он растворяется лишь в сильно полярных растворителях, напр. в конц. серной и муравьиной к-тах, крезоле, конц. р-ре $CaCl_2$, спиртах. Хорошими растворителями для П. являются фторированные спирты (трифторэтанол и 2,2,3,3-тетрафторпропанол); более слабые растворители — бензиловый и фенилэтиловый спирты, этиленгликоль.

П. характеризуется высоким водопоглощением (до 8—12%), к-рое существенно зависит от степени кристалличности. При комнатной темп-ре и нормальной влажности воздуха П. поглощает 2—3% влаги.

В отношении физиологич. действия на организм человека П. безвреден, совершенно индифферентен по отношению к тканевым сокам, ферментам, бактериям и т. п., благодаря чему он не рассасывается в организме.

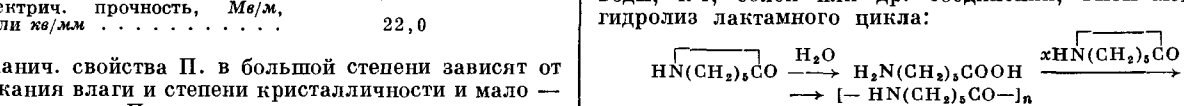
Химич. свойства. Расплав П. под действием кислорода воздуха быстро окисляется, окрашиваясь в желтый (до коричневого) цвет. В инертной атмосфере П. не разлагается даже при темп-ре плавления полимера. При длительном хранении на воздухе, особенно при повышенных темп-рах, а также при обработке озоном П. окисляется с образованием в макромолекулах перекисных групп. Это свойство П. используют для прививки к нему по перекисным группам различных виниловых мономеров, напр. стирола, винилацетата, акрилонитрила. Для уменьшения деструкции под влиянием кислорода воздуха при повышенных темп-рах в П. (в процессе его получения, в расплав или в р-р готового полимера) вводят различные стабилизаторы, напр. неорганич. и органич. соли марганца или меди, мелкораздробленную медь, карбазол, β-нафтол, дибензилфенол и др. Ионизирующее облучение вызывает сшивание П. и, следовательно, снижает его кристалличность.

При комнатной темп-ре П. не гидролизуется водой; заметный гидролиз протекает при нагревании и ускоряется в присутствии щелочей и особенно к-т. Однако в высококонцентрированных к-тах П. растворяется, не деструктируясь. П. деструктируется при длительном нагревании с карбоновыми к-тами, аминами и амидами.

Атом водорода в амидной группе П. вступает в реакцию замещения с рядом соединений. Так, при взаимодействии П. с окисью этилена образуется оксиэтилированный П., при действии формальдегида — N-метилольное производное П., при действии формальдегида и спиртов — N-алкоксиметилольное производное П. Эти реакции можно использовать для синтеза привитых сополимеров П.

П. можно окрашивать как в массе, так и в виде готовых изделий красителями кислотного или основного характера. Для окрашивания в массе используют термически устойчивые красители, напр. фталоцианин. На практике чаще всего используют дисперсные красители.

Получение. В пром-сти П. получают гл. обр. гидролитич. полимеризацией К., протекающей под действием воды, к-т, солей или др. соединений, вызывающих гидролиз лактамного цикла:



В качестве катализаторов применяют серную, фосфорную, бензойную, уксусную или адипиновую к-ту, гексаметиленадипинамид (так наз. соль АГ — см. *Полигексаметиленадипинамид*) и др. В ряде случаев катализаторы выполняют роль регулятора мол. массы. Процесс

проводят по периодич. (в автоклавах под давлением) или непрерывной (в колонных аппаратах при атмосферном давлении) схеме (рис. 1).

Полимеризацию К. по периодич. схеме осуществляют в присутствии 0,5—4% воды и 0,08—0,40% регулятора мол. массы при 240—270 °С и давлении 1,5—2,5 *Мн/м*² (15—25 *кгс/см*²) в течение 8—12 *ч*. После завершения реакции П. выдавливают из автоклава, обогреваемого динилом (эвтектич. смесь дифенилового эфира и дифенила), в виде ленты в ванну с водой, где он охлаждается, и затем ленту дробят. Содержание в П. низкомолекулярной водорастворимой фракции (К. и его олигомеры) достигает 9—11%. Эти продукты удаляют из крошки П. экстракцией горячей водой, после чего П. сушат под вакуумом и направляют на дальнейшую переработку.

При получении П. по непрерывной схеме расплав К. непрерывно течет по стальной колонне (высота 5—7 *м*); одновременно с К. в верхнюю часть колонны подается катализатор — соль АГ. За время прохождения расплава до нижнего конца колонны происходит полимеризация К. Темп-ра в колоннах 250—270 °С; производительность ~570 *кг/сут*.

П. можно получать также катионной или анионной полимеризацией К. в отсутствие гидролитич. агентов. Катионную полимеризацию осуществляют при 250—260 °С в присутствии HCl, *п*-толуолсульфоновой к-ты,

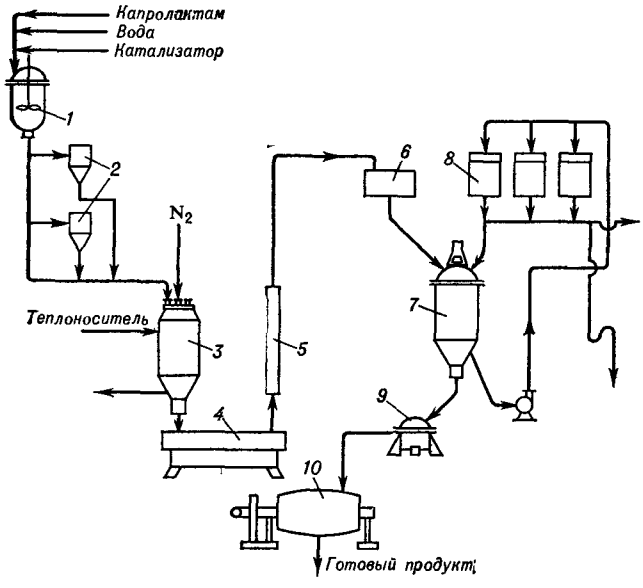


Рис. 1. Схема производства поликапролактама гидролитической полимеризацией К. по периодической схеме. *1* — аппарат для плавления капролактама, *2* — фильтры; *3* — автоклав, *4* — ванна с водой для охлаждения поликапролактама, *5* — желоб; *6* — дробилка, *7* — экстрактор, *8* — приемники воды; *9* — центрифуга; *10* — сушилка.

солянокислого или сернокислого К., $SnCl_4$ или др.; анионную — при 140—260 °С в присутствии щелочных металлов или их гидроокисей, карбонатов и гидридов, металлоорганич. соединений или др.

Особенно интересен метод получения П. в присутствии натриевой соли К. как катализатора и нек-рых N-алкилимидов в качестве сокатализаторов, напр. N-ацетилкапролактама, тетраацетилгексаметилендиамина и др., а также веществ, способных образовывать N-алкилимиды К. Под действием указанной каталитич. системы полимеризация К. протекает без индукционного периода (в отличие от гидролитич. полимеризации) в течение 1—1,5 *ч* при темп-рах ниже темп-ры плавления полимера (140—200 °С) и нормальном давлении. Этим методом К. можно полимеризовать непосредственно в формах (рис. 2) и получать изделия различного профиля массой до нескольких сот *кг*. Дополнительная обработка таких изделий не требуется. По многим свойствам П., получаемый этим методом, превосходит П., синтезируемый гидролитич. полимеризацией: прочность при сжатии и статич. изгибе, а также твердость в 1,5—1,6 раза выше, водопоглощение в 2,5 раза ниже, теплостойкость на 30 °С выше и т. д. Содержание мономера в таком П. не превышает 1,5—2,5%, поэтому нет необходимости в его удалении. В СССР П., получаемый этим методом в полупромышленном масштабе, наз. капролитом или капролоном.

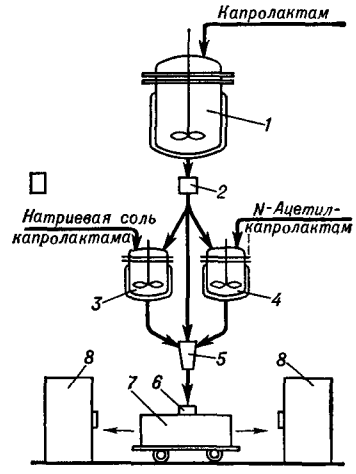


Рис. 2. Схема производства поликапролактама полимеризацией капролактама непосредственно в формах: *1* — аппарат для плавления капролактама, *2* — фильтр, *3*, *4*, *5* — смесители капролактама, натриевой соли капролактама и сокатализатора; *6* — форма, *7* — тележка, *8* — термошкаф.

П. производят под названиями капрон (СССР), перлон (ГДР), силон (ЧССР), амилан (Япония), перлон L, игамид D (ФРГ), грилон (Швейцария), найлон-6, пласкон, найленина, фоста-найлон, капролан (США) и т. д.

Анализ. Для идентификации и анализа П. применяют спектроскопич., колориметрич. и хроматографич. методы. Количественный и качественный анализ П. основан на реакции гидролиза полимера, приводящей к образованию исходных продуктов, к-рые разделяют и идентифицируют. Содержание влаги в П. определяют титрованием р-ра П. в *м*-крезоле реактивом Фишера.

Переработка. П. перерабатывают прессованием, экструзией, литьем под давлением. Из расплава П. формуют волокна. П. можно обрабатывать на металлорежущих станках. Порошкообразный П. используют для нанесения покрытий методами пламенного напыления и в кипящем слое. Детали из П. соединяют склеиванием, напр. 98%-ной муравьиной к-той, р-ром полиамида в муравьиной к-те, резорциновыми клеями (комбинацией полиамидов с резорцином) и свариванием.

Применение. Основное количество П. используют для формования волокон, применяемых для производства чулочно-носочных изделий, белья, сорочек и др., а также технич. тканей, парашютного шелка, автомобильного корда, рыболовных сетей, буксирных канатов и др. (см. *Полиамидные волокна*). В машиностроении П. применяют для изготовления различных деталей машин: зубчатых и червячных колес, втулок, вкладышей подшипников, болтов, гаек, прокладочных колец, манжет и др. Большое преимущество движущихся деталей из П.— бесшумность при работе. В электро- и радиотехнике П. используют как изоляционный материал. Пленки из П. применяют в качестве упаковочного материала, заменителя стекол при строительстве парников и т. д. (см. *Полиамидные пленки*). П. применяют также в медицине.

П. впервые получен Габриэлем и Маасом в 1899.

Лит. Семенов А. И., Полякова К. К., Зарубежные промышленные полимерные материалы и их компоненты. Толковый словарь-справочник, М., 1963, с. 272, Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Синтетические гетероцепные полиамиды, М., 1962, с. 444, Вихтерле О., Шебен-

да Я., Краличек [И.], Химия и технология полимеров, 7, 39 (1961); Флойд Д. Е., Полиамиды, М., 1960, Хопфф Г., Мюллер А., Венгер Ф., Полиамиды, М., 1958, Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, М., 1957; Кларе Г., Химия и технология полиамидных волокон, М., 1956, Хувинк Р., Ставерман А., [сост.], Химия и технология полимеров, пер с нем, т. 2, М.—Л., 1966; Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М — Л., 1966. *В. В. Курашев.*

КАПРОЛИТ — см. *Капролактама полимеры.*

КАПРОЛОН — см. *Капролактама полимеры.*

КАПРОН — см. *Капролактама полимеры, Полиамидные волокна.*

КАРБАМИДНЫЕ КЛЕИ (carbamide adhesives, Karbamidklebstoffe, colles de carbamide).

Состав клея. К. к. обычно представляют собой водные р-ры карбамидных смол (мочевино- и меламино-формальдегидных, а также их смесей). Часто в состав К. к. вводят также отвердители и наполнители.

При синтезе карбамидных смол в водной среде получают их 50—70%-ные р-ры, т. наз. конденсационные р-ры. До нужной (для приготовления клея) концентрации смолы эти р-ры доводят путем разбавления или упаривания. Свойства р-ров клеевых смол приведены в табл. 1.

Иногда для приготовления водных р-ров карбамидных смол применяют порошкообразные смолы, содержащие не более 5% влаги и хорошо растворимые в воде при ~20 °С. Из-за низкой теплостойкости и высокой гигроскопичности порошки следует хранить в плотно закупоренной таре при 20 °С и относительной влажности воздуха не более 65—70%. Основные преимущества порошкообразных смол перед конденсационными р-рами — бо́льшая стабильность при хранении и лучшая транспортабельность. Однако объем производства этих смол невелик из-за сложности получения и высокой стоимости.

В качестве отвердителей К. к. применяют органич. (щавелевую, фталевую) или минеральные (фосфорную, соляную) к-ты, а также нек-рые соли (напр., NH_4Cl, NH_4NO_3). Отверждающее действие последних основано на том, что при их взаимодействии с формальдегидом (всегда присутствующем в смоле) или с метилольными группами смолы выделяется к-та, которая и является отвердителем. Известно применение в качестве отвердителей персульфата калия, цианурхлорида, фторсиликата и фторбората аммония.

Наполнителями К. к. служат тонкоизмельченные продукты органич. и неорганич. происхождения. При этом различают: 1) активные наполнители (напр., мука зерновых и бобовых злаков, крахмал, водорастворимые производные целлюлозы), к-рые обладают некоторой клеящей способностью и химически взаимодействуют со смолой, 2) инертные наполнители (напр., древесная мука, гипс, мука из скорлупы грецких орехов), к-рые лишь механически смешиваются со смолой. Активные наполнители уменьшают расход клея (не снижая его адгезионных свойств), снижают его усадку при отверждении, позволяют регулировать вязкость. Однако эти наполнители увеличивают продолжительность отверждения К. к. Инертные наполнители снижают внутренние напряжения в клеевом шве и уменьшают расход К. к., но ухудшают его адгезионные свойства.

Вид и количество ингредиентов, входящих в состав К. к., может быть самым различным. Напр., в состав клея К-17 входят (мас. ч.): водный р-р смолы МФ-17 — 100 (в пересчете на сухую смолу), 10%-ный водный р-р щавелевой к-ты — 7—22, древесная мука — 6—8. В состав клея МФС входят (мас. ч.): водный раствор смолы МФС-100 (в пересчете на сухую смолу), NH_4Cl — 0,5—1.

Приготовление клея. К. к. готовят путем смешения водного р-ра смолы с другими ингредиентами (если они входят в состав клея) незадолго до применения; порошкообразные клеевые карбамидные смолы предварительно растворяют в воде. Иногда клеи готовят в виде вспененной массы. Для этого в водный р-р смолы или композиции на ее основе вводят пенообразователи (напр., алкил- и арилсульфонаты, кровяной альбумин) в количестве 0,3—1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. Затем смесь интенсивно перемешивают в аппарате с мешалкой или в барботере (воздухом) до образования массы, имеющей консистенцию сливок. При этом объем смеси увеличивается в 3—4 раза.

Свойства клея. Основные свойства К. к. (pH, вязкость, содержание свободного формальдегида, жизнеспособность) зависят от условий синтеза смолы, условий и времени ее хранения, а также от вида и количества отвердителя и наполнителя. Сроки хранения клеевых смол тем меньше, чем выше темп-ра хранения, т. к. длительное нагревание приводит к значительному необратимому повышению ее вязкости. Напр., для клея ММФ сроки хранения при 10, 20, 30 и 40 °С составляют соответственно 12, 8, 4, 5 и 0,5 *мес.* При кратковременном нагревании клеевых смол их вязкость возрастает, а после охлаждения восстанавливается почти до первоначальной.

Жизнеспособность К. к. (даже с отвердителем) увеличивается при введении в их состав веществ, к-рые препятствуют снижению pH клея (напр., аммиачной воды, уротропина, мочевины). Так, при введении в клей М-70 1% аммиачной воды 25%-ной концентрации или меламина в количестве 0,5% его жизнеспособность увеличивается в 2 раза.

Свободный формальдегид, содержащийся в К. к., ухудшает санитарно-гигиенич. условия труда при использовании клея. Кроме того, работая с К. к., необходимо учитывать, что при отверждении клея выделяется дополнительное количество формальдегида.

Технология склеивания. К. к. могут отверждаться как при нагревании, так и при нормальной темп-ре. Последнее возможно только в присутствии отвердителей (катализаторов). При любом режиме отверждения увеличение к-ва отвердителя ускоряет процесс, но приводит к снижению жизнеспособности клея. При введении отвердителя в количестве больше 10 мас. ч. прочность клеевого шва снижается в результате разрушения склеиваемых поверхностей (особенно древесины) к-тами.

Вязкость К. к. после введения отвердителя вначале несколько снижается, а затем возрастает, причем тем быстрее, чем выше исходная вязкость клея. При «горя-

Таблица 1. Основные свойства водных растворов клеевых карбамидных смол

Показатели	МФ-17	МФ	М-48	М-60	М-70	МФСМ	УКС	Бартрев	ММС	ММФ	МС
Содержание, %											
смолы	>70	>65	48—50	57—63	67—70	64—70	>65	~60	~60	>70	53—56
свободного CH_2O	2,5—3,5	3—4	0,9—1,2	1—1,5	1,5—2,5	1—1,2	<1,2	4—7	0,5—1,5	<2	1—1,5
Коэфф. рефракции	1,475—1,500	1,465—1,468	1,417—1,425	1,448—1,452	1,470—1,475	1,458—1,472	—	1,462—1,465	1,475—1,477	1,478—1,486	—
pH среды	6,5—8,0	6,5—8,0	6—7	6—7	6—7	7,2—8,0	7,5—9,0	7,5—7,8	6,5—7	7,5—8,0	>7
Вязкость по ВЗ-4, *сек*	40—100	35—100	13—20	90—240	60—300	60—240	30—90	60—180	—	—	90—180
Срок хранения при 18—23 °С, *мес*	4	2	12	2	3—4	1—1,5	2—3	3—4	3—4	6	4—6

чем отверждении» скорость процесса возрастает с увеличением темп-ры, верхний предел к-рой (120—140 °С) ограничен теплостойкостью смолы. Кроме того, при горячем отверждении без отвердителя скорость процесса тем выше, чем ниже pH клея. Увеличение влажности окружающей среды и склеиваемых поверхностей снижает скорость образования клеевого шва (особенно для клеев холодного отверждения).

Подготовка склеиваемой поверхности при использовании К. к. не отличается от общепринятой. Иногда с целью увеличения прочности клеевого шва поверхности грунтуют меламино- или мочевино-алкидными лаками горячего отверждения. Обычно К. к. наносят кистью, а низковязкие клеи — методом распыления.

К. к. наносят на склеиваемые поверхности, дают ему подсохнуть (иногда эта стадия исключается), а затем склеиваемые детали соединяют под давлением, значение к-рого определяется вязкостью К. к. и плотностью склеиваемого материала. Так, при одинаковой вязкости клея давление для древесины твердых пород 0,5—1,7 *Мн/м²* (5—17 *кгс/см²*), для мягких пород 0,15—1,05 *Мн/м²*(1,5—10,5 *кгс/см²*). При использовании К. к. горячего отверждения склеиваемые детали в прессе подвергают нагреву. В нек-рых случаях на одну из склеиваемых поверхностей после нанесения на нее клея, не содержащего отвердителя, наносят слой отвердителя.

Качество клеевого шва значительно возрастает, если горячее отверждение проводят с помощью токов высокой частоты, т. к. в этом случае детали прогреваются более равномерно. При этом способе для увеличения электрич. проводимости шва в клей вводят электролиты, нек-рые из к-рых (напр., соли аммония) являются и отвердителями. При прочих равных условиях отверждение заканчивается быстрее для К. к., имеющих бóльшие диэлектрические потери. В качестве источника тока обычно применяют генераторы мощностью 1—5 *квт*; при производстве толстослойной фанеры — до 100 *квт*.

Расход клея зависит от его состава и способа отверждения. Так, для клея горячего отверждения он составляет (*г/м²*): мочевино-формальдегидных — 120—220, меламино-формальдегидных — 100—130, вспененных — 45—80.

Таблица 2. Прочность клеевого соединения древесины при использовании карбамидных клеев горячего отверждения

Порода древесины	Давление при склеивании, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	Время выдержки под давлением, *сек*	Прочность при скалывании, *Мн/м²* (*кгс/см²*)		
			сухого материала	после пребывания в воде в течение 24 *ч*	после кипячения в воде в течение 1 *ч*
Клей ММС					
Дуб	1,5—1,9 (15—19)	15	13,5 (135)	13 (130)	10 (100)
Бук	1 (10)	15	12 (120)	8 (80)	6 (60)
Береза	0,5 (5)	10	11 (110)	6,5 (65)	4,5 (45)
Сосна	0,5 (5)	10	8,5 (85)	6 (60)	5 (50)
Клей К-17					
Дуб	1,5 (15)	20	8,7 (89)	5,0 (51)	—
Береза	0,7 (7)	17	9,4 (96)	3,3 (34)	—
Сосна	0,5 (5)	10	7,0 (71)	3,8 (39)	—
Клей М-60					
Береза	0,7 (7)	8	9,0 (92)	5,7 (58)	—
Сосна	0,5 (5)	6	7,9 (81)	5,3 (54)	—

Примечание. Расход клея 100—120 *г/м²*, влажность древесины 8—10%, отверждение в поле токов высокой частоты при расположении клеевого шва вдоль силовых линий, градиенте напряжения в материале 1 *кв/см* и частоте 15 *Мгц*.

Прочность клеевых соединений. К. к. образуют клеевые соединения, обладающие хорошей механич. прочностью и стойкостью к действию влаги. Эти свойства зависят от состава клея, условий склеивания (режим отверждения, давление, время выдержки и др.) и вида склеиваемого материала и изделия (табл. 2 и 3).

Таблица 3. Прочность клеевого соединения древесины при использовании клея М-70 холодного отверждения

Порода древесины	Время выдержки под давлением, *сек*	Прочность при скалывании *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
		сухого материала	после пребывания в воде в течение 24 *ч*
Фанера трехслойная (4 *мм*)			
Береза	30	2,0 (20)	2,2 (22)
»	60	2,0 (20)	1,9 (19)
»	120	2,1 (21)	2,4 (24)
Массивная древесина			
Дуб	30	12,0 (122)	5,7 (58)
»	60	10,2 (104)	7,2 (73)
Береза	30	10,0 (102)	6,3 (64)
»	60	11,0 (112)	6,4 (65)
Сосна	30	8,0 (82)	3,6 (37)
»	60	7,6 (77)	6,0 (61)

Примечание: Отвердитель — NH_4Cl (1%), давление при склеивании 0,3 *Мн/м²* (3 *кгс/см²*); выдержка перед испытанием — 24 *ч* при 20°С.

Прочность клеевого соединения при использовании клея горячего отверждения, не содержащего отвердителя, не изменяется в течение продолжительного времени. Для К. к. холодного отверждения этот показатель в значительной степени определяется составом клея (табл. 4).

Таблица 4. Зависимость прочности березовой трехслойной фанеры от длительности хранения и состава клея М-70 (холодного отверждения) *

Состав, мас. ч.**		Время хранения, *сут*	Прочность при скалывании, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
NH_4Cl	$(NH_2)_2CO$		в сухом состоянии	после выдержки в воде в течение 24 *ч*
1	—	1	2,1 (21)	2,2 (22)
		183	2,0 (20)	2,4 (24)
		1462	1,8 (18)	2,1 (21)
1	2	1	2,5 (25)	2,6 (27)
		365	2,0 (20)	2,1 (21)
		1645	2,0 (20)	2,0 (20)
1	6	1	2,3 (23)	2,5 (26)
		365	1,9 (19)	2,0 (20)
		1645	1,2 (12)	1,4 (14)
4	6	1	2,4 (24)	2,4 (24)
		365	1,6 (16)	1,7 (17)
		1645	1,1 (11)	0,9 (9)

* Давление при склеивании 0,3 *Мн/м²* (3 *кгс/см²*), время выдержки под давлением 30 *сек*. ** Содержание смолы М-70 во всех случаях 100 мас. ч

Вспененные К. к. образуют клеевой шов небольшой механич. прочности, но не тускнеющий при длительной эксплуатации, что позволяет с успехом применять такие клеи для изготовления различных декоративных покрытий.

Клеевые соединения, образованные К. к. на основе мочевино-формальдегидных смол, обладают меньшей тепло-, свето- и химстойкостью, чем те, к-рые образованы клеями на основе меламино-формальдегидных смол. Последние, кроме того, образуют стойкие к дей-

ствию воды (в том числе кипящей) клеевые швы, даже если они отверждаются без катализатора и при невысоких темп-рах (50—60° С). Кроме того, эти К. к. образуют прочные клеевые соединения при склеивании древесины даже с большим содержанием влаги. Однако высокая стоимость меламино-формальдегидной смолы ограничивает применение К. к. на ее основе.

Модификация клеев. Свойства К. к. на основе мочевино-формальдегидных смол улучшают, приготовляя клеи на основе продуктов совместной поликонденсации меламина и мочевины с формальдегидом или смеси готовых мочевино-формальдегидных и меламино-формальдегидных смол. К. к. на основе смолы, полученной совместной поликонденсацией 10—40 мас. ч. мочевины и 90—60 мас. ч. меламина с формальдегидом, образуют клеевые швы, не уступающие по водостойкости швам, получаемым при использовании меламино-формальдегидных клеев. Уменьшение содержания в смеси меламина до 14% по массе приводит к резкому снижению водостойкости клеевых швов.

Модификация мочевино-формальдегидных смол фуриловым спиртом снижает усадку клея при отверждении и уменьшает зависимость свойств клеевого шва от толщины клеевого слоя. Применение в качестве модификатора поливинилацетата приводит к повышению водостойкости и эластичности клеевого шва. Значительное увеличение эластичности достигают, вводя в мочевино-формальдегидную смолу хлоропреновые латексы марок ЛНТ-1, Л-4, Л-7.

Применение клеев. К. к. в больших количествах применяют в деревообрабатывающей промышленности, гл. обр. при изготовлении фанеры, древесно-стружечных и древесно-волокнистых плит и мебели. В значительно меньшей степени К. к. используют для склеивания фарфора и металла.

За рубежом карбамидные клеи выпускают под следующими фирменными названиями: каскамит, каска-резин, каталур (США), целлобонд (Англия), каурит, коллокаурит (Франция), ксилоколла (Италия), каурит, мелокол (ФРГ), компонит, синолит (Австрия), мелурит-К, мелурит-М (Швеция) и др.

Лит.: Темкина Р. З., Технология синтетических смол и клеев, М., 1965; Конструкционные клеи, М.— Л., 1959; Кардашов Д. А., Синтетические клеи, 2 изд., М., 1968; Bachmann A., Aminoplaste, Lpz., 1967; Гарбар М. И., Растанин И. В., Пластмассы и синтетические смолы в строительстве, М., 1960.

Г. М. Цейтлин.

КАРБАМИДНЫЕ ПЛАСТИКИ — см. *Аминопласты.*

КАРБАМИДНЫЕ СМОЛЫ — см. *Амино-альдегидные смолы, Меламино-формальдегидные смолы, Мочевино-формальдегидные смолы.*

КАРБИН — см. *Неорганические полимеры.*

КАРБИНОЛЬНЫЕ ЛАКИ (carbinol lacquers, Karbinollacke, vernis carbinoliques)— лаки на основе полимеров, полученных сополимеризацией диметилвинилэтинилкарбинола с различными виниловыми соединениями. Такие сополимеры наз. карбинольными смолами. В зависимости от типа и количества исходных сомономеров можно синтезировать твердые или мягкие, высоковязкие или низковязкие смолы. Последние совмещаются с эфирами целлюлозы, алкидными и другими смолами, применяемыми для изготовления лаков. Карбинольные смолы растворяются практически во всех органич. растворителях.

Для получения К. л. используют смолы, синтезируемые из смеси свежеперегнанного диметилвинилэтинилкарбинола $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}C(CH_3)_2{-}OH$ (4,8%), бутилметакрилата (21,4%) и метилметакрилата (21,4%). Синтез ведут в среде этилцеллозольва (50%); инициатор — перекись бензоила (2,4%). Этилцеллозольв нагревают в реакторе до 100° С. Затем туда же непрерывно в течение 6 *ч* при 100° С подают смесь мономеров. Реакционную смесь выдерживают в реакторе еще 2 *ч* при той же темп-ре. В результате получают 50%-ный р-р карбинольной смолы в этилцеллозольве. Для получения лака КС-229 в этот р-р добавляют пластификатор (дибутилфталат), краситель (основной синий К) и разбавитель (этилцеллозольв). Состав лака КС-229 (в %): смола 22,5; дибутилфталат ~2,5; краситель ~0,005; этилцеллозольв 75.

Для получения лака КС-234 из синтезированного по описанной выше схеме 50%-ного р-ра карбинольной смолы отгоняют этилцеллозольв и остатки мономеров. Полученную смолу растворяют в этиловом спирте и смешивают с циклогексанон-формальдегидной смолой. Состав лака КС-234 (в %): карбинольная смола 3, циклогексанон-формальдегидная смола 53,1, этанол 43,9. Лак КС-235 получают аналогично лаку КС-234 с той лишь разницей, что карбинольную смолу можно синтезировать на основе только двух мономеров (без бутилметакрилата). Состав лака КС-235 (в %): карбинольная смола 20, циклогексанон-формальдегидная смола 26, этанол 54. Свойства К. л. и покрытий на их основе приведены в таблице.

Свойства карбинольных лаков и покрытий на их основе

Показатели	КС-229	КС-234 КС-235
Цвет	синий	бесцветный
Вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при 20° С, *сек*	13—15	30—40
Содержание сухого остатка, %	⩾23	45
Время высыхания на стекле при 20° С, *мин*	⩾90	30—40
Твердость лаковой пленки по маятниковому прибору	⩾0,4	⩾0,4
Прочность лаковой пленки на изгиб «по шкале гибкости», *мм*	1	15

Лак КС-229 применяют для лакирования чертежей, выполненных карандашом на прозрачной бумаге при бескопировочном черчении. Лак наносят на чертежи лакировальной машиной, пульверизатором, тампоном или валиком. Лаки КС-234 и КС-235 применяют для лакирования многокрасочной печатной продукции с целью улучшения ее внешнего вида, прочности и водостойкости; эти лаки наносят при помощи типографских машин.

Лит.: Дмитриев П. И., Лакокрасочные материалы и их применение, № 5, 27 (1964), его же, там же, № 2, 83 (1967).

П. И Дмитриев.

КАРБИНОЛЬНЫЕ СМОЛЫ — см. *Карбинольные лаки.*

КАРБИНОЛЬНЫЙ КЛЕЙ (carbinol adhesive, Karbinolklebstoff, colle à carbinol) — клей на основе карбинольной смолы (см. *Карбинольные лаки*). Обычно в состав К. к. входят (мас. ч.): карбинольный сироп (стабилизированный) — 100; перекись бензоила —3; портландцемент (марки 400) — 50; ацетон (технический) — 15. Карбинольный сироп получают при нагревании диметилвинилэтинилкарбинола в вакууме при 60—65 °С; срок его хранения 6 *мес.* Портландцемент вводят в К. к. для повышения вязкости и уменьшения усадки при отверждении. Вместо цемента можно также применять гипс, окись цинка, асбест, металлы в порошкообразном состоянии и др. наполнители.

Для приготовления К. к. по одному из способов карбинольный сироп смешивают с перекисью бензоила, предварительно растворенной в ацетоне. Полученную смесь с динамич. вязкостью 150—300 *мн сек/м²* (*спз*) нагревают в течение 2,5—3 *ч* при 50 °С до достижения вязкости 3000—5000 *мн·сек/м²* (*спз*). Затем вязкую массу охлаждают до 20—25 °С и вводят в нее наполнитель. Жизнеспособность готового клея 2—2,5 *ч* при условии хранения в охлажденном сосуде (5—10 °С) и отсутствии прямого воздействия солнечного света.

По другому способу смесь карбинольного сиропа и сухой измельченной перекиси бензоила (с цементом или без него) энергично перемешивают при 18—25 °С в течение 30—40 *мин*, после чего выдерживают 3—4 *ч* до перехода смеси в вязкое состояние. Жизнеспособность такого клея без цемента 1—1,5 *ч*.

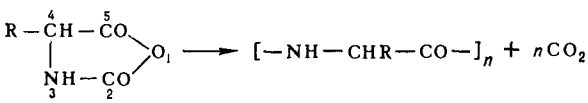
Склеивание с помощью К. к. можно проводить при нормальной или повышенной (60—70 °С) темп-рах и выдержке соответственно 24—30 или 6—8 *ч*; избыточное давление при склеивании — не менее 50 *кн/м²* (0,5 *кгс/см²*); расход клея 100—200 *г/м²*.

Клеевые соединения на основе К. к. обладают хорошей прочностью при сдвиге [12 *Мн/м²* (120 *кгс/см²*)], но невысокой прочностью при неравномерном отрыве [10 *кн/м*, или *кгс/см*] и малой влаго- и морозостойкостью. К действию микроорганизмов и минеральных масел такие соединения устойчивы.

К. к. применяют для склеивания металлов, керамики, пластмасс, а также как уплотнительный материал. При добавлении к К. к. 20—30% хлоропренового каучука получают композиции, к-рыми можно склеивать резину с металлом.

Лит см. при статье *Клеи синтетические*. *Д. А. Кардашов.*

N-КАРБОКСИАНГИДРИДОВ α-АМИНОКИСЛОТ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (polymerization of N-carboxy α-amino acid anhydrides, Polymerisation von N-Karboxy-α-aminosäureanhydriden, polymérisation des N-carboxy-anhydrides α-amino-acides). N-Карбоксиангидриды α-аминокислот (К.) полимеризуются под действием различных катализаторов с образованием *полипептидов* по схеме:



Катализаторы полимеризации — первичные амины (*н*-гексиламин, бензиламин). Реакция протекает в инертном растворителе (диоксан, бензол, хлороформ, этилацетат, нитробензол, диметилформамид, ацетонитрил и т. д.) при комнатной темп-ре. Молекула инициирующего амина остается связанной амидной связью на карбоксильном конце образующегося полипептида. Процесс отщепления CO_2 от аминогруппы растущего конца цепи обратим. Поэтому полимеризация замедляется с ростом давления CO_2 в системе (исключение составляет полимеризация карбоксиангидрида саркозина).

Скорость инициирования полимеризации сильными первичными аминами велика, поэтому суммарная скорость процесса в этом случае определяется скоростью роста цепи. Последняя будет тем больше, чем больше положительный заряд на карбоксильном углероде 5 молекулы К. и чем меньше стерич. затруднений создает радикал R аминокислоты. Поэтому скорость полимеризации падает в ряду: глицин, аланин, лейцин, валин, С-*трет*-бутилглицин, α-метилаланин (таблица). Скорость процесса в неполярных растворителях (бензол) выше, чем в полярных (диметилформамид). Кинетику К. а. п. изучают титрованием непрореагировавшего К., определением количества выделяющейся CO_2, а также исследованием ИК-спектров реакционной смеси. Реакция имеет первый порядок по К. и по инициатору; энергия активации невелика и составляет в случае карбоксиангидрида γ-бензил-L-глутамата 27,6 *кдж/моль* (6,6 *ккал/моль*).

Средняя степень полимеризации $\overline{P}_n$ образующихся полипептидов обычно равна отношению начальных молярных концентраций К. и инициатора. Изменяя это соотношение, можно получать полипептиды с $\overline{P}_n$ от нескольких единиц до нескольких сотен. Образующиеся полипептиды имеют очень узкое молекулярно-массовое распределение.

Константы скорости полимеризации N-карбоксиангидридов α-аминокислот *

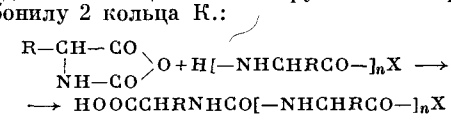
Аминокислота	Растворитель	Инициатор	Темп-ра, °С	$k \cdot 10^2$, *м³/(моль·сек)*, или *л/(моль·сек)*
Глицин	Диоксан	Гексиламин	35	34
Саркозин	Бензол	»	25	60 (12)
DL-Аланин	Диоксан	»	35	4,3
L-Аланин	Бензол	»	25	54 (6,3)
DL-α-Аминомасляная к-та	Диоксан	»	35	1,7
DL-Валин	»	»	35	0,2
DL-Лейцин	»	»	35	0,6
L-Лейцин	»	Диэтиламин	25	1,2
»	Бензол	»	25	33
DL-Фенилаланин	Бензол	»	25	16,6
»	Диметилформамид	»	25	5,8
»	Бензол	Гексиламин	25	5
L-Пролин	Диметилформамид	Диэтиламин	25	75
γ-Бензил-DL-глутамат	Диоксан	Гексиламин	25	1,5 (0,4)
γ-Бензил-L-глутамат	»	»	25	3,2 (0,6)
»	Бензол	»	25	31 (6,2)
»	»	Диэтиламин	25	41,6
»	Диоксан	$NaOCH_3$	34	530
»	Диметилформамид	Диэтиламин	25	16

* В случае двухстадийной полимеризации в скобках указана константа скорости первой медленной стадии.

При постоянном давлении CO_2 константа скорости роста цепи не изменяется в течение всего процесса (если скорость инициирования была достаточно высока). Однако скорость полимеризации оптически активного карбоксиангидрида γ-бензил-L-глутамата в диоксане при достижении растущими цепями $\overline{P}_n \approx 8$ резко увеличивается (в 5—6 раз). Это явление связано с перестройкой полипептидной цепи в упорядоченную α-спираль. Интересно, что правая α-спираль поли-γ-бензил-L-глутамата реагирует с карбоксиангидридом γ-бензил-L-глутамата в 5 раз быстрее, чем с D-антиподом, т. е. полимеризация стереоселективна (см. *Оптически активные полимеры*).

В нек-рых случаях полимеризация К. сопровождается выпадением геля полимера; при этом скорость процесса, как правило, возрастает (см. *Гель-эффект*).

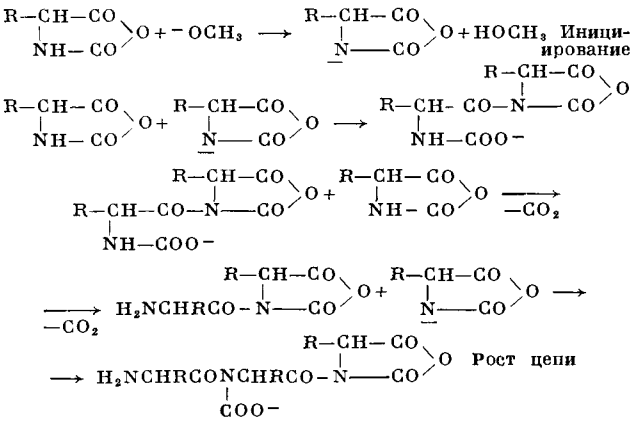
Обрыв цепи при полимеризации в присутствии первичных аминов происходит в результате «ошибочного» присоединения концевой аминогруппы полимерной цепи к карбонилу 2 кольца К.:



В случае полимеризации карбоксиангидридов трифункциональных аминокислот возможен и внутримолекулярный обрыв цепи (напр., при взаимодействии концевой NH_2-группы со сложноэфирной группой концевого аминокислотного звена поли-γ-бензилглутамата или поли-О-ацетилсерина). «Ошибочное» присоединение К. при комнатной темп-ре происходит примерно в 300 раз реже «нормального». Поэтому получить полипептиды с $\overline{P}_n$ больше 200 при инициировании полимеризации первичными аминами обычно не удается.

Катализаторы полимеризации — апротонные основания (метилат Na, NaOH, трифенилметилнатрий, третичные амины и т. д.). Реакцию проводят в малополярных растворителях (диоксан, бензол, хлороформ) при темп-ре не выше 30° С и концентрации К. ниже 4%. Скорость процесса

(см. таблицу) примерно в 100 раз выше, чем при инициировании первичными аминами. Образующийся полимер имеет большую мол. массу ($\overline{P}_n = 10^3 - 10^4$) и узкое молекулярно-массовое распределение ($\overline{M}_w/\overline{M}_n \approx 1{,}3$). Инициатор при полимеризации не расходуется, влияние обрыва цепи незначительно. Предполагают, что процесс протекает по ионному механизму, напоминающему механизм анионной полимеризации капролактама. Решающую роль в процессе играют анионы «активированного» мономера:



Образование бифункциональных полимерных цепей подтверждается наблюдением явления «пост-полимеризации». Значение $\overline{P}_n$ полипептида намного превышает соотношение молярных концентраций К. и инициатора. Степень полимеризации полипептида, образующегося из оптически активного К., в несколько раз превышает $\overline{P}_n$ рацемич. полимера. Как и в случае инициирования первичными аминами, скорость полимеризации оптически активных К. в 10—20 раз больше, чем рацемических. Карбоксиангидриды N-замещенных аминокислот, не имеющие амидного водорода, полимеризуются апротонными основаниями значительно медленнее и по иному механизму.

Прочие катализаторы. Вторичные амины, а также стерически затрудненные первичные амины (напр., изопропиламин) вызывают полимеризацию К. одновременно по двум механизмам — аминному и ионному. Образующиеся полипептиды полидисперсны.

Описана термополимеризация К. в расплаве, полимеризация, инициируемая водой, неорганич. солями (LiCl), уксусной к-той, полимеризация в безводном HF, однако широкого распространения эти методы не получили. Показана возможность стереоселективной К. а. п. под влиянием спиртов или металлоорганич. соединений. Так, полимеризация рацемич. карбоксиангидрида аланина с триэтилалюминием привела к смеси поли-L-аланина и поли-D-аланина.

Карбоксиангидриды различных аминокислот хорошо сополимеризуются друг с другом. Нек-рые сополимеры по свойствам близки к природным белкам. Получены волокнообразующие и пленкообразующие сополимеры. При использовании в качестве катализаторов полимеризации полимеров со свободными аминогруппами (полипептиды, белки, полиаминостирол и т. д.) могут быть получены привитые и блоксополимеры. К. сополимеризуются с окисями алкиленов и β-пропиолактоном.

Эффективные ингибиторы К. а. п.— к-ты, изоцианаты, ангидриды, галогенангидриды, $AlCl_3$, альдегиды и др. соединения, способные блокировать аминогруппы.

Лит. Bamford C. H., Elliott A., Hanby W. E., Synthetic polypeptides preparation structure and properties, N. Y., 1956, Katchalski E., Sela M., Adv. Protein Chem., **13**, 243 (1958), Коршак В. В. [и др.], Усп. хим., **34**, в. 5, 777 (1965); Scoffone E. [a. o.], Biopolymers, **3**, № 5, 535 (1965), Goodman M., Hutchinson J., J. Amer. Chem. Soc., **88**, № 15, 3627 (1966), Гудман М., Пеггион Э., Высокомол. соед., **9**, № 1, 247 (1967), Matsuura K., Inoue S., Tsuruta T., Makromol. Chem., **80**, 149 (1964); **85**, 284 (1965), **103**, 140 (1967). *В. А. Даванков.*

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КАУЧУКИ, карбоксилсодержащие каучуки (carboxylated rubbers, karboxylgruppenhaltige Kautschuke, caoutchoucs carboxyliques) — синтетич. каучуки, макромолекулы к-рых содержат карбоксильные группы. К. к. получают сополимеризацией изопрена или бутадиена (а также его смесей со стиролом, α-метилстиролом, акрилонитрилом или др.) с непредельными карбоновыми к-тами, гл. обр. с метакриловой. Содержание звеньев метакриловой к-ты в К. к. обычно составляет 1—5%; в сополимерах, содержащих 1—2% таких звеньев, одна карбоксильная группа приходится на 200—300 атомов углерода в главной цепи. Описаны также бутадиеновые К. к., содержащие 15 и 25% звеньев акриловой к-ты. Разработаны способы получения низкомолекулярных жидких К. к. (см. *Жидкие каучуки*). Наиболее изучены бутадиеновые, бутадиен-стирольные и бутадиен-нитрильные К. к. По содержанию звеньев *цис-* и *транс*-1,4, а также звеньев 1,2 (или 3,4) изопреновые и бутадиеновые К. к. практически не отличаются от эмульсионных изопреновых и бутадиеновых каучуков, не содержащих карбоксильных групп.

Свойства каучуков. К. к. аморфны и не кристаллизуются при растяжении. Плотность и температура стеклования К. к. зависят от их состава (табл. 1).

Таблица 1. Нек-рые физические свойства карбоксилатных каучуков с различным содержанием звеньев метакриловой кислоты (в %)

Показатели	Бутадиеновый (1,5%)	Бутадиен-стирольный (1,25%)	Бутадиен-нитрильный (5%)
Плотность при 25° С, *г/см³*	—	0,937	0,990
Темп-ра стеклования, °С	—70	—61	—45,5
Плотность энергии когезии, *Мдж/м³* (*кал/см³*)	298 (71,20)	313 (74,80)	—

Карбоксильные группы К. к. способны к взаимодействию с окисями и гидроокисями двухвалентных металлов, полиаминами, полиолами, эпоксисоединениями, изоцианатами, алкилфеноло-формальдегидными смолами. Эти реакции м. б. использованы для вулканизации К. к. (подробно о методах вулканизации см. ниже).

Бутадиен-стирольный К. к. стоек к световому старению и сохраняет полную растворимость в бензоле после экспозиции под ртутно-кварцевой лампой ПРК-2 в течение 20 *ч* при 40—50° С. К. к. стойки также и к термоокислительной деструкции. Присутствие в макромолекулах К. к. двойных связей обусловливает необходимость их защиты от старения (структурирования) в условиях хранения каучуков и эксплуатации резин на их основе. Для стабилизации К. к. при их получении вводят N-фенил-β-нафтиламин (неозон Д) или неокрашивающие антиоксиданты. К. к., содержащие окрашивающий стабилизатор, имеют светло-коричневую окраску.

Получение каучуков. Основной метод получения К. к.— эмульсионная сополимеризация. Синтез бутадиен-стирольных карбоксилатных каучуков ведут при 5—10° С. Эмульгатором служит некаль — натриевая соль дибутилнафталинмоносульфокислоты, содержащая 20% солей минеральных кислот (Na_2SO_4, NaCl), или алкилсульфонат натрия RSO_3Na, где $R = C_{12} - C_{18}$, инициатором — обратимая окислительно-восстановительная система (гидроперекись изопропилбензола, кристаллич. диоксималеиновая к-та и не-

большие количества солей двухвалентного железа). Иногда вместо диоксималеиновой к-ты применяют так наз. «реакционную смесь» — полупродукт ее синтеза, получаемый окислением винной к-ты перекисью водорода. В этом случае соли железа в инициирующую систему не вводят, т. к. «реакционная смесь» содержит ионы железа.

Присутствие в смеси мономеров метакриловой к-ты обусловливает нек-рые особенности получения бутадиен-стирольных карбоксилатных каучуков по сравнению с условиями синтеза этих же сополимеров, не содержащих карбоксильных групп:

1. Сополимеризация идет только в кислой среде (pH 3—4), обеспечивающей необходимую концентрацию метакриловой к-ты в углеводородной фазе (образующиеся в щелочной среде соли метакриловой к-ты переходят в водную фазу и не участвуют в реакции).

2. В системах бутадиен — метакриловая к-та и стирол — метакриловая к-та при сополимеризации более активна к-та; поэтому с увеличением глубины полимеризации содержание метакриловой к-ты в сополимере падает. Для получения К. к. с равномерно распределенными звеньями метакриловой к-ты применяют так наз. компенсационный метод: к-ту вводят в полимеризационную смесь равными частями в три приема (в начале реакции, при глубине превращения 13—15 и 28—32%).

3. Реакцию обрывают на сравнительно небольшой глубине (52—55%) во избежание образования макромолекул, не содержащих карбоксильных групп; стоппером служит тетраметилтиурамдисульфид или диметилдитиокарбамат натрия (в латекс предварительно добавляют 2%-ный р-р KOH до pH 7).

4. Латексы К. к. коагулируют только в кислой среде, т. к. в противном случае образуются «полимерные соли». Коагулирующим агентом служит $CaCl_2$; перед его введением в латекс добавляют CH_3COOH (до pH 2—4).

Технологич. схемы полимеризации, отгонки незаполимеризовавшихся мономеров, выделения и сушки каучука не отличаются принципиально от схем, используемых при получении *бутадиен-стирольных каучуков* низкотемпературной полимеризации.

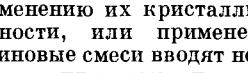
Бутадиен-нитрильные К. к. получают эмульсионной сополимеризацией мономеров в кислой среде при 30° С. Инициатором служит система, содержащая гидроперекись изопропилбензола, ронгалит (продукт конденсации бисульфита натрия с формальдегидом) и трилон Б (двунатриевая соль этилендиаминотетрауксусной к-ты). Полимеризацию обрывают с помощью тетраметилтиурамдисульфида или диметилдитиокарбамата натрия на той же глубине, что и при получении бутадиен-стирольных К. к. Принципиальная технологич. схема не отличается от схемы получения обычных *бутадиен-нитрильных каучуков*.

Составы и свойства резиновых смесей. Наполнители, пластификаторы и др. ингредиенты смесей на основе К. к. аналогичны используемым при получении резин на основе обычных бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных каучуков. Вулканизующими агентами служат гл. обр. окиси или гидроокиси двухвалентных металлов [ZnO, MgO, $Ca(OH)_2$], а также их комбинации с серой и обычными ускорителями вулканизации.

К. к. легко смешиваются с эмульсионными каучуками др. типов, поливиниловым спиртом, высокоароматич. и нафтеновыми маслами. Они легко вальцуются, образуя плотную блестящую шкурку, хорошо облегающую валки. Ингредиенты вводятся в каучук без затруднений и могут применяться в сравнительно больших количествах.

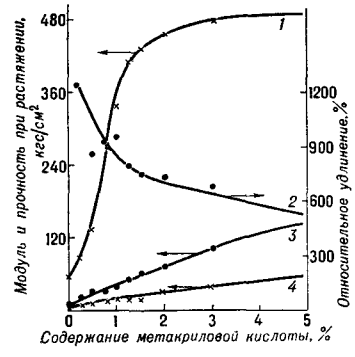
Недостаток резиновых смесей из К. к.— склонность к *подвулканизации*, обусловленная взаимодействием карбоксильных групп макромолекул с окисями металлов. Эта реакция частично идет уже при изготовлении и обработке резиновых смесей; она ускоряется в присутствии влаги. Для уменьшения склонности смесей к подвулканизации в качестве вулканизующих агентов м. б. использованы ZnO, экранированная сульфидом цинка, перекиси двухвалентных металлов, а также алкоголяты Al и Mg. Химич. активность окисей металлов м. б. также умеиьшена термич. обработкой, приводящей к изменению их кристаллич. структуры и степени дисперсности, или применением цеолитов. Кроме того, в резиновые смеси вводят нек-рые вещества, поглощающие влагу, или замедлители подвулканизации (борную или малеиновую к-ту, фталевый ангидрид и др.).

Вулканизация. При взаимодействии карбоксильных групп каучука с ZnO, MgO, $Ca(OH)_2$ и др. образуются средние соли, играющие роль сравнительно прочных поперечных связей:



В реакцию с окисями вступают более 75% карбоксильных групп, содержащихся в макромолекулах. В случае совместного применения окисей металлов, серы и обычных ускорителей вулканизации в образовании *вулканизационной сетки* участвуют как ионные (солевые), так и ковалентные связи. Вулканизация К. к. в присутствии окислов металлов характеризуется широким плато (см. *Вулканизация*).

Свойства вулканизатов. Резины на основе К. к. (в особенности бутадиенового), вулканизованные окисями двухвалентных металлов, обнаруживают при рентгенографич. исследовании ориентационные эффекты.



Зависимость физико-механических свойств ненаполненного вулканизата на основе бутадиен-стирольного карбоксилатного каучука от содержания в нем звеньев метакриловой к-ты. *1* — прочность при растяжении; *2* — относительное удлинение, *3*, *4* — модули при растяжении соответственно 300 и 100% (1 *кгс/см²* ≈ ≈0,1 *Мн/м²*).

Благодаря этому вулканизаты ненаполненных смесей из К. к. по прочностным свойствам практически не уступают вулканизатам натурального каучука и значительно превосходят вулканизаты аналогичных эмульсионных каучуков, не содержащих карбоксильных групп. Прочность и модули вулканизатов при растяжении повышаются с увеличением содержания в К. к. звеньев метакриловой к-ты (см. рис.). Введение активных наполнителей в К. к. не вызывает, как и в случае кристаллизующихся каучуков (натурального, хлоропренового и др.), заметного эффекта усиления. Резины из К. к. характеризуются исключительно высоким сопротивлением разрастанию трещин при многократном изгибе, а также высокой износостойкостью (табл. 2).

Резины из К. к. превосходят резины из бутадиен-стирольного и натурального каучуков по сопротивлению старению при 100—150° С. После 480 ч старения при 100 °С саженаполненные резины из бутадиен-стирольного К. к. сохраняют ок. 90% первоначальной прочности при растяжении и относительного удлинения.

Для резин из К. к., вулканизованных только окисями или гидроокисями металлов, характерна повышенная текучесть при высоких темп-рах, особенно в условиях воздействия многократных деформаций. Это связано, по-видимому, с распадом поперечных солевых связей. При обычных темп-рах после прекращения действия деформирующих сил солевые связи постепенно восста-

Таблица 2. Физико-механические свойства вулканизатов карбоксилатных каучуков

Показатели	Ненаполненная смесь *			Наполненная смесь **		
	Бутадиеновый	Бутадиен-стирольный	Бутадиен-нитрильный	Бутадиеновый	Бутадиен-стирольный	Бутадиен-нитрильный
Модуль при растяжении 300%, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	4,5—5,5 (45—55)	4—5 (40—50)	6—8 (60—80)	8—9 (80—90)	8—9 (80—90)	8—10 (80—100)
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	28—33 (280—330)	30—35 (300—350)	40—50 (400—500)	30—32 (300—320)	30—40 (300—400)	45—50 (450—500)
Относительное удлинение, %	800—850	800—900	800—900	700—800	800—850	700—800
Эластичность по отскоку, %	72	68	56	66	59	45
Истираемость, *см³/(квт ч)*	—	—	—	100	140	90
Сопротивление разрастанию трещин, тыс циклов	—	—	—	>360	>360	>360

* Состав смеси (мас. ч.): каучук с жесткостью 5—8 *н* (500—800 *гс*) — 100; рубракс — 5, стеариновая к-та — 2; MgO — 10; ZnO — 1, тиурам — 2. Продолжительность вулканизации 30—60 *мин* (143° С). ** Состав смеси (мас. ч.): каучук с жесткостью 5—8 *н* (500—800 *гс*) — 100; рубракс — 5; стеариновая к-та — 2; MgO — 3; ZnO — 1; тиурам — 3; сажа ДГ-100—30. Продолжительность вулканизации 80—100 *мин* (143° С).

навливаются. Текучесть резин предотвращают введением в смеси небольших количеств тиурама или др. серусодержащих вулканизующих агентов. С увеличением радиуса катиона, входящего в солевую связь, повышаются прочность и температуростойкость вулканизатов К. к.

По диэлектрич. свойствам и газопроницаемости резины из бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного К. к. близки к резинам из аналогичных каучуков, не содержащих карбоксильных групп. Для резин из К. к. характерна также повышенная маслостойкость.

Применение каучуков. К. к. выпускают гл. обр. в виде полупромышленных партий. В США в промышленном масштабе вырабатывают бутадиен-нитрильные К. к. (марки хайкар 1042 и 1072). К. к. применяют для изготовления шинного протектора, велокамер, различных маслостойких резино-технич. изделий, низа резиновой обуви. Композиции К. к. с поливиниловым спиртом, обладающие гидрофильными свойствами, используют в качестве заменителя натуральной кожи. Бутадиен-нитрильный К. к., содержащий 1,25% звеньев метакриловой к-ты, используют для изготовления теплостойких клеев. Этот же каучук с 5% метакриловой к-ты, обладающий высокими адгезионными свойствами, нашел применение в электронной технике.

Наряду с твердыми К. к. широко применяют их латексы (см. *Латексы синтетические*), напр. для пропитки шинного корда с целью повышения прочности его связи с резиной, для отделки кожи, текстильных материалов, бумаги.

Лит. Долгоплоск Б. А. [и др.], Науч. и рез., № 3, 11 (1957), Долгоплоск Б. А. [и др.], Науч. и рез., № 6, 1 (1957). Рейх В. Н., Зимин Э. В., Андрашне М., Науч. и рез., № 11, 3 (1968). Marvel C. S. [a. o.], Ind. Eng. Chem., 47, № 10, 2221 (1955). Frank C. E., Kraus G., Haefner A. J., Ind. Eng. Chem., 44, № 7, 1600 (1952). Chapin E. C., Ham G. E., Mills C. L., J. Polymer Sci., 4, № 5, 597 (1949); Brown H. P., Rubb. Chem. Techn., 36, № 4, 931 (1963). *В. Н. Рейх, К. Г. Сладкевич.*

КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА, целлюлозогликолевая к-та, гликолевокислый эфир целлюлозы, КМЦ (carboxymethyl-cellulose, Karboxymethylzellulose, carboxymethyl cellulose) — простой эфир целлюлозы и гликолевой к-ты общей ф-лы $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COOH)_x]_n$. Наибольшее значение имеет натриевая соль К. (Na-К.), к-рая, как и К., представляет собой белое твердое вещество (волокнистое или порошкообразное) с насыпной массой 400—800 *кг/м³*.

Наиболее важные для пром-сти образцы Na-К. имеют степень замещения гидроксильных групп 0,4—1,2 (в расчете на одно элементарное звено) и степень полимеризации 200—1500.

Физические свойства. Плотность Na-К. 1590 *кг/м³* (1,59 *г/см³*), температура размягчения 170° С, при более высокой температуре К. разлагается. К. и ее соли неоднородны по степени полимеризации и степени замещения.

Na-К. можно фракционировать дробным осаждением метанолом, этанолом или ацетоном из водных р-ров или последовательным растворением фракций, изменяя состав растворителя или темп-ру. Зависимость характеристич. вязкости Na-К. в *л/г* от мол. массы выражается ур-ниями: в 6%-ном водном р-ре NaOH $[\eta]=7{,}3\ 10^{-3}\ M^{0{,}93}$; в 2%-ном р-ре NaCl $[\eta]=0{,}233\times10^{-3}\ M^{1{,}28}$.

К. нерастворима в воде, низкомолекулярных спиртах и кетонах, растворима в водных р-рах гидроокисей щелочных металлов и аммония, а также в растворителях для целлюлозы. Данные по растворимости Na-К. и NH_4-К. (степень полимеризации 500) в водных р-рах щелочей или в воде приведены в таблице.

Растворимость натриевых и аммонийных солей карбоксиметилцеллюлозы различной степени замещения

Степень замещения	6%-ный р-р NaOH или NH_4OH		Вода
	при —15° С	при 20° С	
ниже 0,1	+	—	—
0,1—0,2	+	±	—
0,2—0,3	+	+	±
0,3—0,4	+	+	±
выше 0,4	+	+	+

Примечание: «+» растворимы, «±» ограниченно растворимы, «—» нерастворимы.

Соли К. тяжелых и поливалентных металлов нерастворимы в воде, соли Cu, Cd, Ni и Zn растворимы в аммиаке, Al, Pb и Zn — в NaOH.

Р-ры солей К. в воде и щелочах характеризуются высокой вязкостью. При добавлении низкомолекулярной фракции Na-К. к р-ру высокомолекулярной фракции вязкость уменьшается несмотря на увеличение концентрации полимера. В водных р-рах соли К. являются *полиэлектролитами*.

К. обладает пленкообразующими свойствами; прочность пленок при растяжении 50—91 *Мн/м²* (5—9,3 *кгс/мм²*), относительное удлинение 8—14%, число двойных перегибов (до разрушения) ок. 3000.

Химические свойства. К.— слабая к-та. Константа диссоциации К. зависит от степени замещения. При изменении последней от 0,1 до 0,8 константа диссоциа-

ции увеличивается от $5{,}25\cdot10^{-7}$ до $5\cdot10^{-5}$. К. осаждается из р-ров Na-К. при действии минеральных к-т или образуется в виде водной дисперсии при пропускании водных р-ров Na-К. через слой ионообменной смолы. При добавлении к водным р-рам Na-К. р-ров солей тяжелых и многовалентных металлов осаждаются соответствующие труднорастворимые соли.

При действии на К. разбавленных и конц. р-ров кислот и щелочей при комнатной темп-ре происходит деструкция глюкозидных связей (без отщепления карбоксиметильных групп); при кипячении в 50%-ном р-ре серной к-ты происходит деструкция глюкозидных связей и декарбоксиметилирование с образованием глюкозы и гликолевой к-ты. При нагревании сухой Na-К. выше 130 °С ухудшается ее растворимость в воде; при дальнейшем нагревании Na-К. разлагается с образованием карбоната натрия. NH_4-К. при обычной темп-ре медленно разлагается с выделением аммиака.

Na-К. значительно более стойка к действию микроорганизмов, чем др. высокомолекулярные углеводы. Высокоэффективными консервантами р-ров Na-К. против действия бактерий и плесени являются (при концентрации до 0,025%): фенилнитрат ртути, 8-оксихинолин, октахлорциклогексанон, тетрадецилпиридинбромид, цетилтриметиламмонийбромид.

Анализ К. можно производить осаждением Cu-К. при pH 4,0—4,1 с последующим иодометрич. определением массы связанной меди, титрованием К. (потенциометрически или в присутствии индикатора), колориметрированием с использованием 2,7-диоксинафталина или антрона.

Получение. К. может быть получена взаимодействием целлюлозы с монохлоруксусной к-той или ее натриевой солью в присутствии NaOH:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nx\,ClCH_2COONa + nx\,NaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COONa)_x]_n + nx\,NaCl + nx\,H_2O$$

Параллельно протекает гидролиз монохлорацетата натрия с образованием хлористого и гликолевокислого натрия:

$$ClCH_2COONa + NaOH \longrightarrow HOCH_2COONa + NaCl$$

При карбоксиметилировании относительная реакционная способность гидроксильных групп элементарного звена макромолекулы целлюлозы, находящихся у атомов C_2, C_3 и C_6, составляет соответственно 2, 1 и 2,5.

Принципиальная технологич. схема процесса включает след. стадии: получение щелочной целлюлозы путем обработки целлюлозы водным р-ром NaOH (200—300 *кг/м*³, или *г/л*) при 20—70 °С в течение 1—5 *ч*; перемешивание щелочной целлюлозы с монохлорацетатом натрия или монохлоруксусной к-той в течение 1—2 *ч* при 20—40 °С; завершение карбоксиметилирования в стационарной емкости или на движущейся ленте в течение 1—6 *ч* при самопроизвольном повышении темп-ры вследствие экзотермичности реакции; сушка готового продукта в токе горячего воздуха; измельчение продукта до порошкообразного состояния с размерами частиц менее 2 *мм*; упаковка.

Степень замещения К. зависит от соотношения реагентов. Средние расходные коэфф. сырья на 1 *т* технич. Na-К. со степенью замещения 0,85 и содержанием 15% влаги составляют (в *т*): 0,360 целлюлозы, 0,360 монохлоруксусной к-ты, 0,180 NaOH, 0,215 Na_2CO_3. Примеси (хлорид, гликолат и карбонат натрия и др.) из Na-К. экстрагируют 50%-ным водным р-ром этанола.

Применение. Препараты Na-К. широко применяют: а) для стабилизации высокоминерализованных глинистых суспензий, применяемых для бурения нефтяных и газовых скважин (степень замещения 0,85; степень полимеризации 350, 500 или 600); б) в качестве добавки к моющим веществам, препятствующей ресорбции загрязнений из моечного р-ра на ткани (с. з.=0,6; с. п.=300); в) для шлихтования нитей основы и как загуститель для печатных красок (с. з.=0,85; с. п.=350); г) в качестве флотореагентов медноникелевых (с. з.=0,5; с. п.=500) и сильвинитовых (с. з.=0,85; с. п.=350) руд. Кроме того, Na-К. применяют как клеящее вещество, а также в керамической (для улучшения пластичности массы и повышения прочности изделия «сырца»), цементной (для регулирования сроков «схватывания» и реологич. свойств цементных суспензий) и в др. отраслях пром-сти.

К. впервые синтезирована Янсеном в 1918.

Лит.: Химия и технология производных целлюлозы, под ред. З. А. Роговина, Владимир, 1964; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 3, N. Y — [a o.], 1965, Химия и технология производных целлюлозы, под ред. Л. П Перепечкина и Ю. Л. Погосова, Владимир, 1968, Петропавловский Г. А., ЖПХ, 32, в 2, 241 (1959), Тимохин И. М., Финкельштейн М. З., ЖПХ, 36, в. 2, 415 (1963), Дхариял Ч. Д., Тимохин И. М., Финкельштейн М. З., там же, 35, в. 2, 429 (1962), Никитин Н. И., Химия древесины и целлюлозы, М — Л., 1962, с. 323; Жигач К. Ф. [и др.], Хим. наука и пром-сть, 4, № 6, 718 (1959), Wurz O., Zelluloseather Herstellung und Anwendung, Darmstadt, 1961.

И М Тимохин.

КАРБОЛИТ — см. *Феноло-формальдегидные смолы.*

КАРБОНИЗАЦИЯ полимеров, обуглероживание (carbonization, Karbonisation, carbonisation) — накопление углерода в составе полимера, происходящее при воздействии на него тепла, фото- и радиационного излучений, электрич. разряда, агрессивных сред (напр., к-т и оснований), ферментов и микроорганизмов. К.— сложный процесс, направление элементарных реакций к-рого зависит от строения исходного полимера, типа и условий воздействия. Наиболее изучена термическая К. (обугливание), нелетучие продукты к-рой часто наз. «коксом».

С точки зрения термодинамики, полимер — неравновесная система, распад к-рой до углерода при воздействии тепла энергетически выгоден. Для понимания поведения полимера при пиролизе недостаточно, однако, знания только термодинамич. величин; необходимо изучение и кинетики процесса.

По тому, как полимеры ведут себя при воздействии тепла, их условно делят на две группы: 1) практически не карбонизующиеся; такие полимеры претерпевают деструкцию с разрывом основной цепи макромолекулы и образованием значительного количества низкомолекулярных соединений (напр., полистирол, полиметилметакрилат, полиметиленоксид, полиэтилен); 2) карбонизующиеся; такие полимеры проявляют склонность к реакциям заместителей без существенного разрыва основной цепи (напр., полиакрилонитрил, простые и сложные поливиниловые эфиры, поливиниловый спирт, целлюлоза, полимеры сетчатого строения). Способность полимеров к К. оценивают по т. наз. *коксовым числам* и содержанию углерода в коксе. Коксовые числа у полимеров 1 группы не превышают 1, а у полимеров 2 группы могут достигать 60—70. Способность полимеров к К. может быть повышена их соответствующей предварительной обработкой, напр. радиационным облучением, окислением или хлорированием.

К. насыщенных полимеров всегда сопровождается появлением в макромолекулах системы π-сопряженных связей в результате дегидратации (поливиниловый спирт, целлюлоза), дегидрохлорирования (хлорсодержащие полимеры винилового ряда), циклизации и дегидрирования (полиакрилонитрил), конденсации и дегидрирования (феноло-альдегидные резиты) и др. Возникающие в макромолекулах участки с ациклич. или ароматич. системой сопряженных связей благодаря их специфич. реакционной способности могут оказывать воздействие на кинетику и механизм дальнейшей К. Так, «накопление» участков сопряжения при нагревании (200—250 °С) полиакрилонитрила приводит к резкому уменьшению и исчезновению периода индукции,

значительному снижению энергии активации процесса циклизации [с 255 до 21 *кдж/моль* (с 61 до 5 *ккал/моль*)].

С увеличением темп-ры обработки активно протекает ароматизация, удаляются гетероатомы (O, N, S), и кокс обогащается углеродом. Гетероатомы, атомные радиусы к-рых незначительно отличаются от атомного радиуса углерода, могут частично замещать углерод в ароматич. углеродных слоях. Их полное удаление из карбонизованного вещества требует больших энергетич. затрат. Так, азот и сера полностью удаляются лишь при 1500—1600 °С. Содержание углерода в продуктах глубокой К. полимеров приближается к 100%. Однако по структуре и свойствам такие продукты значительно отличаются друг от друга.

Множество форм углерода, получаемых при К. органич. веществ и отличающихся по структуре от аллотропич. форм, предлагается называть «переходными формами». Хорошо известны две аллотропич. формы углерода — алмаз и графит. Решается вопрос о возможном существовании третьей формы — карбина (см. *Неорганические полимеры*). Полагают, что карбонизованные вещества, в отличие от аллотропич. форм, состоят из атомов углерода разной валентной модификации. Структура этих веществ в большинстве случаев м. б. представлена в виде конденсированных ароматич. гексагональных углеродных слоев, соответствующим образом расположенных относительно друг друга и связанных между собой боковыми цепочками. При увеличении темп-ры растут размеры гексагональных слоев и происходит упаковка этих слоев параллельно друг к другу с образованием «пакетов» различной толщины. Однако порядок укладки этих слоев нарушен (подобная структура наз. турбостратной). Размеры гексагональных слоев растут до определенного предела за счет углерода в боковых цепочках, поэтому характер роста определяется природой углеродных связей в последних. Долю и размеры упорядоченных гексагональных слоев, количественный состав различных валентных модификаций атомов в углероде определяют методами рентгеноструктурного анализа.

При высокотемп-рной обработке (1500—3000 °С) нек-рые полностью карбонизованные вещества превращаются в графит. Установлено, что зарождение гомогенно графитирующейся или неграфитирующейся формы углерода происходит на ранних стадиях К. Меняя условия процесса, можно из одного и того же полимера (напр., поливинилового спирта) получить графитирующийся или неграфитирующийся кокс.

Причина неграфитируемости ряда веществ (коксы полиакрилонитрила, поливинилиденхлорида, целлюлозы) при термообработке до 3000 °С окончательно не выяснена. Полагают, что существенную роль играет характер взаимной ориентации углеродных слоев и кристаллитов, природа связей в боковых цепочках, соединяющих гексагональные слои. Прочные связи препятствуют азимутальному повороту и сближению атомных углеродных слоев в пакетах, а также ликвидации поворотных дефектов в кристаллитах. В результате образуются переходные формы углерода с разной предельной степенью графитизации или вовсе неграфитирующаяся форма. Степень графитизации при высокотемп-рной обработке (2800—3000 °С) коксов фенолоальдегидных резитов растет, напр., при замене формальдегида на бензальдегид и фурфурол или фуриловый спирт, а также с увеличением числа фенольных гидроксильных и, особенно, метильных групп. Благоприятно сказывается на степени графитизации применение давления.

Свойства полимеров в процессе К. и высокотемпературной обработки непрерывно изменяются. Растут термостойкость и истинная плотность, значительно меняются физико-механич., электрич., магнитные и тепловые свойства. Характер этих изменений зависит от природы исходного вещества, условий процесса и определяется особенностями образующейся структуры.

Карбонизованные полимеры обнаруживают парамагнетизм. Интенсивность, ширина и форма линий спектра ЭПР полимера меняются в ходе термообработки, указывая на изменение характера парамагнитных центров. Изучение ЭПР в карбонизованных материалах способствует выяснению поверхностных свойств, химич. реакционной способности переходных форм углерода, связи структурных особенностей с полупроводниковыми и др. свойствами. С ростом темп-ры обработки повышается электрич. проводимость, снижается энергия активации проводимости, в ряде случаев меняется знак носителей тока. Карбонизованные и графитированные полимеры ведут себя как полупроводники *n*- или *p*-типа (см. *Полупроводники полимерные*). Структурные преобразования полимеров при термообработке сопровождаются появлением и изменением пористости материала. Дополнительная активация карбонизованных полимеров парами воды или CO_2 при повышенной темп-ре позволяет получить адсорбенты с развитой уд. поверхностью. Карбонизованные полимеры с размером микропор 0,4—1 *нм* (4-10 Å) м. б. применены в качестве молекулярных сит.

Развитие системы сопряжения, а также образование межмолекулярных связей при пиролизе полимеров обусловливают образование жестких макромолекул. Благодаря малой подвижности макромолекул и отсутствию области вязкого течения полимеры при К. способны сохранять свою морфологию. Это послужило основой для разработки способов получения углеродистых материалов в виде волокон, тканей, войлока, пеноматериалов и др. (см. *Углеродопласты*, *Углеродные нити*). Морфология полимера сохраняется даже при высоких температурах обработки (2800 °С), если подобраны условия К., при которых скорость образования π-сопряженных и межмолекулярных связей, увеличивающих жесткость макромолекул, преобладает над скоростью процессов, ведущих к образованию низкомолекулярных веществ и появлению течения. При К. ориентированных полимерных пленок и волокон установлено соответствие между исходной ориентацией макромолекул и преимущественной ориентацией углеродных базисных слоев параллельно поверхности пленки или оси волокна.

Благодаря комплексу ценных свойств (высокая теплостойкость, хорошее сопротивление тепловому удару и радиации, химич. стойкость, каталитич. и полупроводниковые свойства и т. д.) карбонизованные и графитированные полимеры применяют в наиболее прогрессивных областях современной техники.

Лит.: Уббелоде А. Р., Льюис Ф. А., Графит и его кристаллические соединения, пер. с англ., М., 1965, Органические полупроводники, под ред. А. В. Топчиева, М., 1963, гл. 13, 14; Сборник: Структурная химия углерода и углей, под ред. В. И. Касаточкина, М., 1969; Шулепов С. В., Физика углеграфитовых материалов, Челябинск, 1968; Чеканова В. Д., Фиалков А. С., Успехи химии, 40, № 5, 777 (1971).

Р. М. Асеева.

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ (carbon-chain polymers, Kohlenstoffkettenpolymere, polymères à chaînes carbonées) — разновидность *гомоцепных полимеров*, основная цепь к-рых состоит только из атомов углерода. Карбоцепными являются, напр., полимеры винилового (полиэтилен, поливинилхлорид и др.), винилиденового (полиметилметакрилат, полиизобутилен и др.), диенового (полибутадиен, полиизопрен и др.) рядов.

КАРГИНА ВЕСЫ — см. *Термомеханическое исследование*.

КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ — см. *Поликонденсация*.

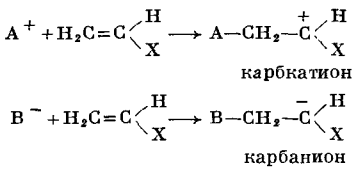
КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ (polymerization catalysts, Polymerisationskatalysatoren, catalyseurs de polymérisation) — вещества, вызывающие ионную и координационно-ионную полимеризацию.

В прошлом катализаторами полимеризации считали всякий реагент, способствующий образованию или укрупнению макромолекул. По мере развития теории и уточнения механизма отдельных полимеризационных процессов оказалось, что ряд таких реагентов не соответствует классич. определению катализатора: они необратимо расходуются в ходе реакции, входят в состав образующихся продуктов полимеризации и т. д. На этом основании, в частности, в отдельную группу были выделены инициаторы радикальной полимеризации (см. *Инициирование полимеризации*). Как правило, термин «катализатор» используют применительно к возбудителям катионной и координационно-ионной полимеризации и реже — анионной, хотя и в этих случаях механизм далеко не всегда отвечает классич. определению катализа.

Основная роль К. п.— создание активных центров, с помощью к-рых осуществляются акты *роста цепи*, т. е. раскрытие кратной (обычно двойной) связи в молекуле (C=C, C=O, C=N и т. д.) или раскрытие циклического соединения, состоящего из трех или более атомов.

В случае ионной полимеризации перераспределение связей в каждом акте присоединения мономера происходит гетеролитически, т. е. без образования и разрыва электронных пар.

Схематически инициирование катионной (1) и анионной (2) полимеризации винилового мономера м. б. представлено след. образом:



$$A^+ + H_2C{=}C\begin{smallmatrix}H\\X\end{smallmatrix} \longrightarrow A{-}CH_2{-}\overset{+}{C}\begin{smallmatrix}H\\X\end{smallmatrix} \quad (1)$$

карбкатион

$$B^- + H_2C{=}C\begin{smallmatrix}H\\X\end{smallmatrix} \longrightarrow B{-}CH_2{-}\overset{-}{C}\begin{smallmatrix}H\\X\end{smallmatrix} \quad (2)$$

карбанион

Катион A^+ или анион B^- катализатора присоединяется к одному из углеродных атомов мономера за счет электронной пары соответственно двойной связи или самого аниона. При этом на втором углеродном атоме мономера возникает соответственно положительный или отрицательный заряд.

Приведенная схема инициирования ионной полимеризации не отражает участия в процессе фрагментов катализатора, несущих заряд, противоположный заряду конца растущей цепи (т. наз. противоионов). Активные центры в реальных каталитич. системах могут находиться в различных состояниях — от поляризованных молекул до свободных ионов (см. *Ионная полимеризация*).

Каталитич. системы ионной полимеризации характеризуются очень высокой реакционной способностью и вместе с тем большой чувствительностью к действию примесей. В связи с этим необходима тщательная очистка мономера, катализатора, растворителя и аппаратуры. Обычно К. п. используют в концентрациях 10^{-4}— 10^{-2} *кмоль/м*^{3} (*моль/л*) и, таким образом, уже следы влаги или кислорода способны полностью дезактивировать каталитич. систему.

Типичные катализаторы *катионной полимеризации* — протонные к-ты (H_2SO_4, H_3PO_4, HCl и др.) и координационные комплексы к-т Льюиса — соединений, способных к образованию координационных связей за счет электронных пар других веществ (оснований Льюиса). Среди к-т Льюиса наибольшее значение имеют т. наз. катализаторы Фриделя — Крафтса — соединения общей формулы MeX_n, где Me — бор, алюминий, титан, олово и др., а X — галоген. Типичные основания Льюиса — вода, спирты, органич. к-ты, простые и сложные эфиры, галогеналкилы (табл. 1).

Координационные комплексы, образовавшиеся в результате взаимодействия к-т и оснований Льюиса, способны в определенных условиях отщеплять протоны или ионы карбония:

Таблица 1. Примеры каталитических систем катионного типа

Мономер	Катализатор	Сокатализатор	Растворитель	Темп-ра, °C
Стирол	BF_3	H_2O	CCl_4	0—25
α-Метилстирол	BF_3	$(C_2H_5)_2O$	н-C_6H_{14}	—50
Стирол	$SnCl_4$	H_2O	C_6H_5Cl	30
Изобутилен	$TiCl_4$	CCl_3COOH	C_6H_5Cl	—75
Винилизобутиловый эфир	I_2	—	$C_2H_4Cl_2$	30

$$BF_3\ H_2O \rightleftarrows H^+\ [BF_3OH]^- \rightleftarrows H^+ + [BF_3OH]^- \quad (3)$$

$$SnCl_4\ RCl \rightleftarrows R^+\ [SnCl_5]^- \rightleftarrows R^+ + [SnCl_5]^- \quad (4)$$

Катионы в свою очередь способны к инициированию полимеризации в соответствии с ур-нием (1).

Катализатором обычно называют только к-ту Льюиса, а основание Льюиса, входящее в состав каталитич. комплекса,— сокатализатором. Эта терминология, как следует из рассмотренного выше механизма инициирования, не отражает существа процесса. Следовало бы наз. катализатором (или инициатором) весь комплекс, тем более что инициирующий катион возникает за счет основания Льюиса.

Типичные катализаторы *анионной полимеризации* — щелочные металлы, нек-рые их органич. и неорганич. производные (алкилы, алкоксиды, арилы, амиды), аналогичные соединения металлов II группы, а также комплексы полициклич. ароматич. углеводородов со щелочными металлами, содержащие в качестве компонента анион-радикал (табл. 2).

Таблица 2. Примеры каталитических систем анионного типа

Мономер	Катализатор	Растворитель	Темпра, °C
Стирол	Na	Диоксан	25
Бутадиен	K	C_6H_6	25
Метилметакрилат	LiC_4H_9	$C_6H_5CH_3$	—30
Метакрилонитрил	Li	NH_3	—75
Акролеин (раскрытие связи C=O)	Na-нафталиновый комплекс	Тетрагидрофуран	—60
Окись этилена	$Mg(C_2H_5)_2$	$(C_2H_5)_2O$	25

Катализаторы *координационно-ионной полимеризации* — обычно сложные системы, состоящие из двух и более компонентов. Помимо высокой эффективности действия, эти К. п. обладают способностью к стереорегулированию, приводящему к получению макромолекул упорядоченной структуры того или иного типа. К таким К. п. относят алфиновые и окисноталлич. катализаторы, катализаторы Циглера — Натта, катализаторы на основе π-аллильных комплексов переходных металлов и др.

Трехкомпонентные алфиновые комплексы состава RMe — ROMe — MeX (Me — щелочной металл, X — галоген, CN или CNS) применялись для получения полибутадиена с повышенным содержанием 1,4-звеньев и изотактич. полистирола. В последнее время с помощью этих катализаторов в пром-сти синтезируют сополимеры бутадиена. Подробно см. *Алфиновые катализаторы*.

Катализаторы Циглера — Натта получают взаимодействием органич. производных металлов I—III групп периодич. системы с соединениями переходных металлов IV—VIII групп, обычно галогенидов. На этих К. п., в зависимости от их химич. состава и соотношения между компонентами, получены стереорегулярные полимеры различного строения: изотактич. и синдиотактич. полипропилен, 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*- и 1,2-полибутадиен и т. д. Подробно см. *Координационно-ионная полимеризация, Циглера — Натта катализаторы*.

Катализаторы на основе окислов тяжелых металлов, получаемые пропиткой носителя р-ром соответствующей соли с последующей прокалкой при 500—550 °С, находят менее широкое применение, чем катализаторы Циглера — Натта. Как правило, они требуют более высокой темп-ры и приводят к образованию полимеров с меньшей длиной цепи. Наибольшее значение среди К. п. этого класса имеет хромокисный катализатор, применяемый для синтеза линейного полиэтилена повышенной кристалличности. Подробно см. *Окисометаллические катализаторы.*

Катализаторы на основе π-аллильных комплексов переходных металлов в ряде случаев обеспечивают высокую стереоспецифичность. Так, *бис*-π-аллил(кротил)никельгалогениды в комбинации с активаторами — к-тами Льюиса ($AlCl_3$, $TiCl_4$, $ZnCl_2$ и т. п.) или электроноакцепторами (трихлоруксусная к-та и ее производные, хлоранил, иод) с высокой скоростью катализируют полимеризацию бутадиена с образованием полимера, содержащего более 95% звеньев структуры 1,4-*цис* (см. *Диенов полимеризация*). Прогресс химии металлоорганич. соединений приводит к расширению круга катализаторов ионной и координационно-ионной полимеризации. О высокомолекулярных К. п. см. *Катализаторы полимерные.*

Лит.: Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л., Физика и химия полимеров, М.— Л., 1965, гл. 5—6, Encyclopedia of polymer science and technology, v. 3, N. Y.— [a. o.], 1965, p. 26, Гейлорд Н., Марк Г., Линейные стереорегулярные полимеры, пер. с англ., 1962, Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, пер. с англ., М., 1966, Долгоплоск Б. А. [и др.], Полимеризация диенов под влиянием π-аллильных комплексов, М., 1968; Шварц М., Анионная полимеризация, пер. с англ., М., 1971. *В. М. Фролов.*

КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРНЫЕ (polymeric catalysts, polymere Katalysatoren, catalyseurs polymériques).

Содержание:

Введение 961
Гомогенные полимерные катализаторы 962
Участие в катализе групп макромолекулы, непосредственно не выполняющих каталитических функций 962
Кооперативное взаимодействие каталитически активных групп 964
Катализ противоионами полиэлектролитов 966
Системы полимерный катализатор — полимерный субстрат 967
Высокомолекулярные катализаторы полимеризации 968
Мицеллярные катализаторы 970
Гетерогенные полимерные катализаторы 970
Катализ на полимерах с системой сопряженных связей 970
Катализ на ионообменных смолах 972
Оптически активные полимерные катализаторы . . . 972

Введение

Катализаторы полимерные — катализаторы, каталитически активные группы к-рых входят в состав макромолекул. Исследование процессов, катализируемых К. п., в значительной мере стимулируется успехами в области синтеза и модификации полимеров, благодаря к-рым появилась возможность вводить в макромолекулы практически любые функциональные группы и получать макромолекулы с участками различной структуры и регулярности. Проблемы катализа К. п. связаны с необходимостью расширения круга высокоспецифич. катализаторов, обладающих высокой активностью и работающих в мягких условиях. С другой стороны, К. п.— подходящие объекты для моделирования ферментов. Знание химич. состава и конформационного состояния К. п. дает возможность выяснить роль и механизм влияния на каталитич. активность отдаленных групп макромолекулы, входящих в состав активных центров наряду с каталитически активными группами, а также значение и функции координационносвязанного металла и другие вопросы, к-рые на природных соединениях изучать гораздо труднее.

Органич. К. п. делят на два класса: 1) полимеры с гибкими цепями, содержащие кислотные, основные, гидроксильные, сульфгидрильные и др. функциональные группы; реакции с такими катализаторами осуществляют в гомогенных условиях в р-ре; 2) термостойкие жесткоцепные полимеры с системой сопряженных связей, обладающие более или менее заметной электронной проводимостью; реакции, катализируемые этими полимерами, проводят, как правило, в гетерогенных условиях при высоких темп-рах.

Гомогенные полимерные катализаторы

Специфика катализа с помощью К. п. связана: 1) с влиянием на характер каталитич. процесса участков макромолекул, непосредственно не выполняющих каталитических функций, и 2) с кооперативным взаимодействием каталитически активных групп К. п. Кинетика реакций, катализируемых К. п., отличается от кинетики реакций в присутствии низкомолекулярных соединений, содержащих те же, что и К. п., каталитически активные группы.

Участие в катализе групп макромолекулы, непосредственно не выполняющих каталитических функций. Большинство известных реакций, происходящих при участии гомогенных К. п., является реакциями сольволиза. Поэтому К. п., используемые в этих реакциях, можно рассматривать как модели гидролитич. и протеолитич. ферментов, катализирующих гидролиз пептидов, амидов и эфиров.

Одно из замечательных свойств ферментов — высокая избирательность (селективность) их действия. Под селективностью катализаторов подразумевают их способность «различать» субстраты, отличающиеся химич. природой реакционноспособной связи, строением групп, непосредственно не участвующих в каталитич. акте, и конфигурацией асимметрич. центра молекулы. Селективность ферментативных реакций связывается со стадией предварительной адсорбции вследствие взаимодействия «якорных» групп субстрата и связывающих или контактных функциональных групп, входящих в активный центр фермента. Т. о., для осуществления селективности процесса К. п., помимо каталитически активных групп, должен содержать также связывающие группы. Синтетич. селективные К. п. делят на две группы: 1) *полиэлектролиты* (полиамфолиты), работающие в области значений pH, близких к pK полиэлектролита, 2) сополимеры, в состав к-рых наряду с каталитически активными сомономерами входят сомономеры, осуществляющие связывание субстрата за счет сил электростатич. взаимодействия, водородных или гидрофобных связей.

Типичные особенности каталитически активных полиэлектролитов обнаружены при изучении сольволиза сложных эфиров (нейтрального сложного эфира — динитрофенилацетата и нитрофенилацетатов с отрицательно заряженными заместителями в бензольном ядре), катализируемых поли-4-винилпиридином в системе этанол — вода. Оказалось, что в присутствии частично протонированного поли-4-винилпиридина сольволиз заряженных эфиров протекает гораздо быстрее, чем нейтральных. В то же время модельное низкомолекулярное соединение — нейтральный γ-пиколин — лучший катализатор сольволиза нейтральных эфиров. Предполагается, что между протонированными ядрами пиридина и отрицательно заряженными участками эфира существует специфич. электростатич. взаимодействие, благодаря к-рому стабилизируется переходное состояние.

В катализаторах на основе сополимеров 4(5)-винилимидазола с положительно и отрицательно заряженными сомономерами функцию связывающих центров выполняют заряженные звенья сомономеров. Высокую специфичность обнаружил сополимер с акриловой к-той, проявивший значительную каталитич. активность при сольволизе положительно заряженного эфира 3-ацеток-

си-N-триметиланилинийиодида; активность этого К. п. в реакциях с *п*-нитрофенилацетатом (*п*-НФА) и отрицательно заряженными субстратами оказалась ниже, чем активность исходного имидазола. В этом отношении сополимеры подобного типа моделируют действие ацетилхолинэстеразы.

Высокую каталитич. активность при внутримолекулярном деацилировании проявляют сополимеры винилимидазола с винилтиоацетатом (винилацетатом). Скорость удаления ацильной группы в сополимере на несколько порядков превышает скорость межмолекулярных реакций в низкомолекулярных соединениях. Есть основания думать, что деацилированный сополимер винилимидазола с винилмеркаптаном может участвовать в реакциях сольволиза сложных эфиров как настоящий катализатор, а не как реагент, т. к. продукт взаимодействия сложного эфира с тиогруппой сополимера должен очень легко гидролизоваться соседним имидазолом. Каталитич. поведение винилимидазольных сополимеров напоминает кооперативное действие имидазола и гидроксильной группы в реакциях ацилирования и деацилирования, протекающих при участии α-химотрипсина.

Изучение реакций моно- и диизоцианатов со спиртами и гликолями, катализируемых полимерами 4-винилпиридина и его сополимерами со стиролом, показало, что первый порядок скорости реакции по реагирующим веществам, в отличие от процессов на низкомолекулярном аналоге — пиридине, не выполняется; К. п. активней низкомолекулярного катализатора в области малых концентраций реагирующих веществ, причем его каталитич. активность растет пропорционально содержанию стирола в сополимере. Увеличение концентрации реагирующих веществ приводит к запределиванию скорости реакций, катализируемых полимерами. Аналогичная ситуация имеет место в случае ферментативных реакций, протекающих через стадию образования фермент-субстратного комплекса и подчиняющихся кинетике Михаэлиса — Ментен. Предполагается, что макромолекулы в р-ре свернуты в клубки, легко проницаемые для молекул реагирующих веществ. Т. к. объем клубков обычно на несколько порядков превышает объем вступающих в реакцию молекул низкомолекулярных соединений, значительная часть каталитич. актов протекает внутри таких клубков. Последние можно представить как микрофазы с определенной растворяющей способностью по отношению к реагирующим веществам и, следовательно, присущей им концентрацией реагирующих веществ, как правило, отличающейся от концентрации веществ вне полимерных клубков. Более высокая концентрация реагирующих веществ в полимерном клубке, обусловленная большей растворяющей способностью клубка по сравнению с растворителем,— основная причина, по к-рой активность К. п. в области малых концентраций реагирующих веществ выше активности низкомолекулярного катализатора. В этой связи становится понятным, почему эффективность К. п. выше в плохих растворителях. Причина запределивания скорости реакции, наблюдаемого при катализе полимерами, по-видимому, связана с насыщением полимерных клубков реагирующими веществами. Эффект увеличения скорости реакции с повышением содержания стирола в сополимере приписывается специфич. взаимодействию ароматич. ядер стирола, входящего в состав катализатора, и реагентов, в данном случае π, π-взаимодействию. Энергии активации реакций фенилизоцианата с метиловым спиртом, катализируемых низкомолекулярными и полимерными катализаторами, одинаковы, что указывает на идентичность механизмов реакции.

При гидролизе *п*-НФА активность К. п.— сополимеров 4-винилпиридина и 4-винилпиридина, N-алкилированного 1-[2′-(2-пиридил)]этилхлоридом, на несколько порядков выше активности мономерных моделей. Кинетич. изучение реакции позволило найти аналогии в поведении синтетич. К. п. и протеолитич. ферментов, работающих в условиях отравления конечным продуктом реакции (уксусной к-той). Предполагается, что активный центр катализатора — неалкилированное 4-замещенное пиридиновое кольцо, окруженное с обеих сторон достаточно длинными последовательностями *N*-алкилированных 4-замещенных пиридиновых колец. Высокая активность К. п. обусловлена, по-видимому, возникновением гидрофобных «активных полостей» в макромолекулярном клубке, обеспечивающих высокую локальную концентрацию субстрата.

Стерич. фактор (длина и разветвленность заместителей, окружающих активный центр) существенно влияет на кинетич. поведение К. п.: в случае малых заместителей у пиридинового кольца (этил, пропил, изопропил) катализатор не отравляется; длинные заместители (*н*-бутил, изобутил, изоамил) образуют активный центр, к-рый ингибируется уксусной к-той.

Поли-4-винилпиридин, алкилированный бензилхлоридом, проявляет каталитич. активность только при определенной степени замещения. Этот сополимер обладает ярко выраженной субстратной специфичностью (гидролизует *п*-НФА, но инертен по отношению к *п*-нитрофенилбензоату и *п*-нитрофенилциннамату), что связано со степенью структурного соответствия активных полостей К. п. и кислотного остатка субстрата.

Возможность моделирования диссоциирующих регуляторных ферментов, активность которых контролируется клеточными метаболитами, показана на примере гидролиза *п*-НФА, катализируемого полиоксиэтиленовым эфиром N^{α}-бензоил-L-гистидина (ПОБГ). Интересное свойство этого катализатора — значительная чувствительность химич. свойств к степени ассоциации К. п. и конформационным изменениям, происходящим при изменении темп-ры, pH среды, природы буферного р-ра и т. д. Обнаружена способность ПОБГ к аллостерич. активации субстратом и продуктом реакции, обусловленной обратимым распадом неактивных ассоциатов ПОБГ на активные мономеры под действием субстрата и продукта. Особый интерес представляет К. п. на основе ассоциирующих систем, в частности полиоксиэтилентиол — полиакриловая к-та, а также ПОБГ — полиакриловая к-та и ПОБГ — полиметакриловая к-та. Такие К. п. обладают большей эффективностью по сравнению с ПОБГ и обнаруживают высокую субстратную специфичность.

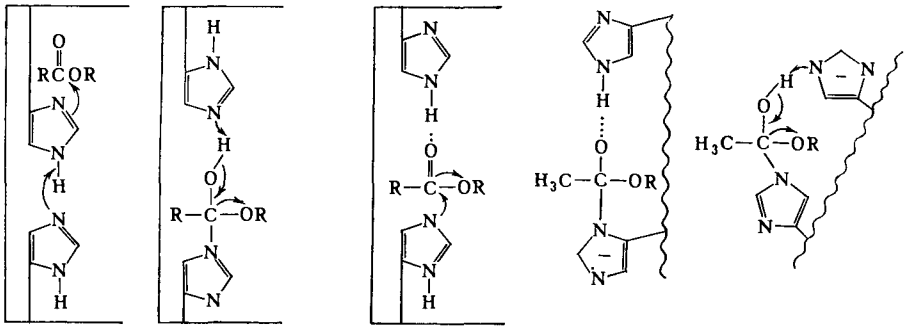
Изучены каталитич. системы на основе полимеров и нековалентно связанных с ними низкомолекулярных соединений, содержащих каталитически активные группы. Так, система полиэтиленоксид — N^{α}-карбобензокси-L-гистидин обладает более высокой каталитич. активностью по сравнению с активностью низкомолекулярного имидазолсодержащего соединения.

Таким образом, в отличие от низкомолекулярных катализаторов, К. п. проявляют большую селективность вследствие специфического нековалентного связывания субстрата с участками макромолекулы, непосредственно не принимающими участия в каталитич. акте. Другой важной особенностью К. п. является чувствительность каталитических свойств системы к конформационному состоянию и надмолекулярной структуре К. п. в р-ре.

Кооперативное взаимодействие каталитически активных групп. Многоцентровые катализаторы гораздо более эффективны, чем обычные. Именно этим объясняют высокую эффективность ферментативных реакций, в частности катализируемых протеолитич. ферментами. При переходе от бимолекулярного к полифункциональному катализу энтальпия активации переходного состояния сольволиза снижается. Кроме того, благодаря образованию фермент-субстратного комплекса, в котором каталитические и реакционноспособные группы

правильно ориентированы друг относительно друга, достигается дополнительный выигрыш в энтропии активации.

При переходе от низкомолекулярных катализаторов к полимерным вероятность полифункционального катализа повышается не только благодаря близкому расположению каталитически активных групп в первичной структуре макромолекул, но и вследствие того, что эти группы могут сближаться при сворачивании макромолекулы. Так, константа скорости гидролиза *n*-НФА в присутствии поли-4(5)-винилимидазола при pH 8,2 в 1,4 раза, а при pH 9,0 в 2,5 раза больше, чем в присутствии мономерного имидазола. Общий каталитич. эффект имидазола складывается из вклада нейтральной и анионной форм и должен зависеть от pH среды. Увеличение каталитич. активности в присутствии К. п. по сравнению с мономерными катализаторами связывается с трифункциональным взаимодействием между субстратом и двумя имидазольными группами. При средних значениях pH одна из нейтральных имидазольных групп выступает в роли нуклеофила, а другая — обобщенного основания (схема I) или к-ты (схема II); при более высоких значениях pH в роли обобщенного основания выступает имидазольная группа в анионной форме (схема III):



I II III

При исследованных значениях pH энтальпия активации [~на 12,6 *кдж/моль* (3 *ккал/моль*)] при катализе полимерами значительно меньше, чем при использовании соответствующих низкомолекулярных катализаторов. В то же время энтропия активации одинакова.

N-Замещенные имидазольные группы не могут участвовать в полифункциональном катализе. Сравнение активационных параметров сольволиза *n*-НФА в присутствии поли-N-метилвинилимидазола и N-метилимидазола показывает, что механизмы реакций в обоих случаях одинаковы. Так. обр., наиболее вероятный механизм действия К. п., содержащих имидазольные группы,— полифункциональный катализ (при выполнении общего второго порядка реакции по концентрации катализатора).

Еще более яркий пример изменения механизма каталитич. действия при переходе от низкомолекулярных катализаторов к полимерным — сольволиз отрицательно заряженной 4-ацетокси-3-нитробензойной к-ты в присутствии поли-5(6)-винилбензимидазола при pH9. Сольволиз этого субстрата мономерным бензимидазолом при этом значении pH практически не катализируется. Значительный каталитич. эффект К. п. (отношение констант скоростей сольволиза 4-ацетокси-3-нитробензойной к-ты, катализируемого полибензимидазолом и бензимидазолом, равно ~10) и заметное уменьшение энтальпии активации [ΔH^*=8,0 *кдж/моль* (1,9 *ккал/моль*)] позволило приписать эти эффекты трехцентровому катализу, в котором нейтральный бензимидазол выступает в роли нуклеофильного агента, а анион бензимидазола — в качестве обобщенного основания.

Катализ противоионами полиэлектролитов. Особый тип катализа полимерами представляет катализ, осуществляемый противоионами полиэлектролитов. В р-рах полиэлектролитов противоионы находятся в сольватированном состоянии и в этом отношении напоминают так наз. свободные ионы в р-рах низкомолекулярных электролитов. Поэтому каталитич. реакции под действием этих ионов в обоих случаях могут протекать по одному и тому же механизму и характеризоваться совпадением кинетич. порядка реакции. С другой стороны, противоионы вследствие взаимодействия с полем, создаваемым макроионом, сосредоточены вблизи полимерной цепи. Поэтому естественно ожидать, что природа макроиона будет оказывать влияние на характер каталитич. процесса. В том случае, если субстрат или промежуточное соединение ассоциируется с полиионом, концентрация реагирующих веществ в области повышенной концентрации катализатора — противоиона, должна увеличиться, что, в свою очередь, приведет к изменению скорости процесса. Если субстрат имеет заряд, противоположный заряду полиона, или способен приобрести этот заряд на ранней стадии процесса, скорость этого процесса должна повышаться. Действительно, скорость гидролитич. расщепления пептидов под действием поливинилсульфокислоты и полистиролсульфокислоты в 7—11 раз выше, чем в присутствии H_2SO_4; гидролиз хлоргидрата 2-метил-2-аминодиокси-β-D-глюкопиранозида в растворах полистиролсульфокислоты протекает в 30 раз быстрее, чем в присутствии HCl.

Кроме сольволиза, известны и другие реакции, скорость к-рых значительно увеличивается в присутствии противоионов полиэлектролитов, напр. разложение N-нитрозотриацетонамина в присутствии полимерной четвертичной гидроокиси, бензидиновая перегруппировка в присутствии полистиролсульфокислоты, реакция Каницарро в присутствии полимерной четвертичной гидроокиси. Скорости двух последних реакций характеризуются вторым порядком по концентрации катализатора. В этих случаях ускорение (в 61 раз для бензидиновой перегруппировки и в 120 раз для реакции Канниццаро) объясняется комбинацией двух эффектов: 1) неоднородностью в пространственном распределении противоионов, приводящей к увеличению скорости процесса (при выполнении второго порядка по концентрации этих ионов); 2) взаимодействием промежуточно образующихся соединений $C_6H_5—{}^+NH_2—NH—C_6H_5$ и $-O—\underset{\underset{H}{|}}{C}(OH)—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—H$ с соответствующими полиионами. С другой стороны, гидролиз катионного эфира, катализируемого гидроксильными ионами в присутствии полианионов, сопровождается существенным снижением скорости реакции по сравнению со скоростью той же реакции, протекающей в отсутствие полианиона.

Интересные закономерности обнаружены при изучении гидролиза нейтральных субстратов (сложных эфиров) в присутствии полистиролсульфокислоты. Так, каталитич. эффект полистиролсульфокислоты при гидролизе этилацетата в 1,3—1,8 раза выше, чем у толуолсульфокислоты. Чем меньше расстояние между диссоциирующими группами К. п., тем он эффективнее. Поэтому, напр., каталитич. активность частично сульфированного полистирола возрастает с увеличением степени сульфирования. С другой стороны, существенное влияние оказывает введение в каталитич. систему добавок, приводящих к изменению конформации К. п. Так, в

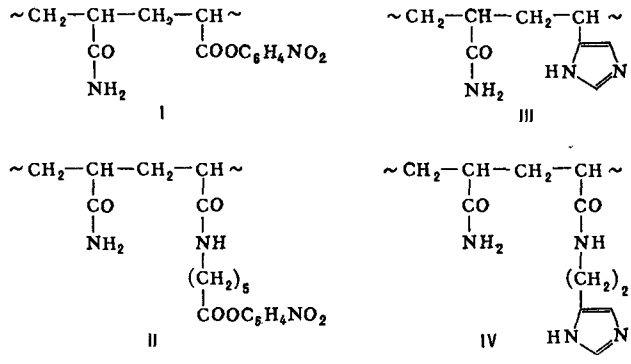
присутствии низкомолекулярных электролитов (солей) или менее полярного растворителя скорость реакции уменьшается. Подобные эффекты объясняются сворачиванием макромолекул под влиянием этих агентов в более компактные глобулы, вследствие чего часть ионов водорода оказывается внутри глобулы. Это затрудняет диффузию субстрата внутрь клубка, и реакцию гидролиза катализируют только протоны, находящиеся вне глобулы.

Скорость гидролиза сложных эфиров уксусной к-ты со спиртами в присутствии полистиролсульфокислоты повышается с увеличением длины алкильной группы в спиртовой части эфира или при уменьшении степени сульфирования полимера. Наоборот, при введении в систему органич. растворителя скорость реакции уменьшается. Эти факты указывают на существование гидрофобного взаимодействия между К. п. и эфиром, способствующего увеличению концентрации эфира вблизи макромолекулы по сравнению с концентрацией в объеме. В данном случае при наличии в молекулах субстрата больших неполярных групп каталитич. активность К. п. возрастает с уменьшением степени сульфирования полимера. Это означает, что несульфированные мономерные единицы более эффективные гидрофобные связывающие центры, чем сульфированные. Каталитич. эффект сульфогрупп полимера проявляется в наибольшей степени в том случае, когда два соседних звена не сульфированы. Так. обр., в отличие от реакций, катализируемых низкомолекулярными ионами, соответствующие реакции, катализируемые противоионами полиэлектролитов, обладают заметной избирательностью.

Система полимерный катализатор — полимерный субстрат. Немногочисленные работы, посвященные изучению каталитич. превращений полимерных реакционноспособных эфиров в присутствии К. п., обнаружили, что эти превращения напоминают ферментативные реакции. Прежде всего, использование определенного типа полимерных систем дает возможность осуществить гораздо большую степень ассоциации между катализатором и субстратом, чем в случае низкомолекулярных субстратов, а именно эта стадия и «отвечает» за селективность и, отчасти, за эффективность процесса. Естественно ожидать, что в таких системах для образования прочных ассоциатов достаточно, чтобы каждый компонент содержал очень небольшое число связывающих центров. В общем случае можно считать, что молекулярные ассоциаты образуются тогда, когда смешение двух полимерных р-ров, один из к-рых содержит каталитически активные, а другой — реакционноспособные группы, происходит экзотермически. Такие эффекты обычно наблюдаются, когда между макромолекулами осуществляется взаимодействие кислотно-основного типа.

При исследовании систем поли-N-винилимидазол (катализатор) — сополимеры акриловой к-ты с *n*-нитрофенил-4-винилбензоатом и 2,4-динитрофенилбензоатом было показано, что поли-N-винилимидазол (в отличие от имидазола и N-метилимидазола) в низких концентрациях при pH 7,5 высоко эффективен при сольволизе сополимеров. Поразительную реакционную способность сополимеров при сольволизе в присутствии поли-N-винилимидазола авторы работы объясняют обратимым образованием комплекса между субстратом и катализатором, внутри к-рого происходит нуклеофильная атака третичным азотом катализатора карбонильного кислорода сложноэфирной связи субстрата. Комплекс удерживается за счет электростатич. взаимодействия карбоксилат-ионов субстрата и протонированных аминогрупп катализатора. При исследованном pH в катализаторе находится только ок. 5% протонированных имидазольных групп. В тех случаях, когда используют модельные низкомолекулярные субстраты, для достижения высоких скоростей сольволиза необходима более высокая степень протонирования К. п. В пользу образования комплекса К. п.— полимерный субстрат свидетельствует также запределивание константы скорости реакции при достаточно больших концентрациях катализатора и конкурентное ингибирование реакции полиакриловой к-той. Необходимо отметить, что К. п., в отличие от низкомолекулярных моделей, обнаруживают различную специфичность по отношению к мономерным субстратам.

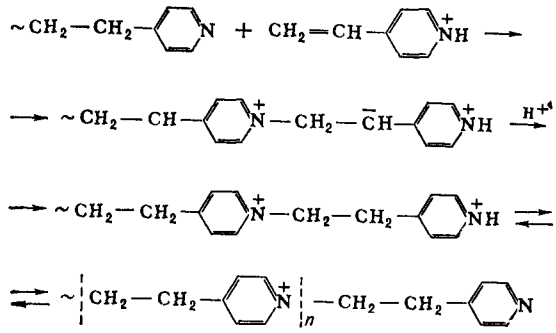
Иная картина наблюдается в тех случаях, когда К. п. и полимерный субстрат не содержат связывающих групп. Изучалась, в частности, кинетика сольволиза сополимеров акриламида с *n*-нитрофениловым эфиром акриловой к-ты (I) и *n*-нитрофениловым эфиром N-акрил-6-аминокапроата (II), катализируемого сополимерами акриламида с винилиимидазолом (III) и акрилгистамином (IV).



Было отмечено, что сополимер III не оказывает влияния на гидролиз I, что связано с недостаточной длиной боковых цепей полимеров, несущих взаимодействующие группы. При изучении системы II—IV было показано, что скорость сольволиза в хорошем растворителе (в воде) подчиняется первому порядку по концентрации катализатора; в плохом растворителе (водном р-ре метанола) при низких концентрациях катализатора наблюдается небольшое отклонение от кинетики первого порядка, причем относительная эффективность каталитич. групп, соединенных с полимерными цепями, увеличивается в среде плохого растворителя. Этот эффект легко объяснить, если учесть, что взаимное притяжение полимерных клубков увеличивается с уменьшением растворяющей способности среды. То обстоятельство, что при проведении реакции в водных р-рах, содержащих сополимеры II и IV, не наблюдается отклонения от кинетики первого порядка, означает, что все группы, соединенные с полимерной цепью, в одинаковой мере доступны для другого макромолекулярного реагента. Кроме того, поскольку сополимеры IV с разл. содержанием имидазольных групп обнаруживали одинаковую каталитич. активность при гидролизе II, можно считать, что эффект экранирования взаимодействующих групп молекулярными клубками ничтожен.

Высокомолекулярные катализаторы полимеризации. Большой интерес представляет изучение влияния химич. природы и конформации высокомолекулярной «матрицы» на кинетику полимеризации и морфологию образующихся продуктов. Значительные успехи в этом направлении достигнуты при изучении полимеризации винилпиридинов на поликислотах. В качестве матриц использовались как сильные поликислоты — полистиролсульфокислота и полиэтиленсульфокислота, так и слабые — полиакриловая и поли-L-глутаминовая к-ты. 4-Винилпиридин в эквивалентном количестве хемосорбируется на поликислотах, нейтрализует их и превращается в винилпиридиниевые ионы, к-рые затем полимеризуются по специфич. механизму, заключающемуся в нуклеофильной атаке двойной связи катиона

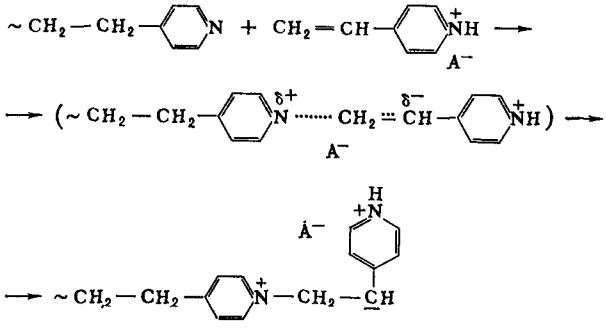
4-винилпиридиния атомом азота непротонированного пиридинового цикла с образованием цвиттер-иона. В протонсодержащих средах цвиттер-ион гибнет, присоединяя протон и образуя поли-1,4-пиридиний-диэтилен (ионен)



Полимеризация 4-винилпиридина на поликислотах протекает при комнатной температуре даже в очень разбавленных растворах, т. е. частицы активированного мономера независимо от средней концентрации группируются вдоль цепей полимерного активатора. Однако при данной средней концентрации скорость полимеризации очень сильно зависит от степени заполнения «матриц», резко возрастая при приближении ее к единице. Морфология продуктов полимеризации, представляющих собой полисоли, тесно связана с формой молекул К. п. в р-ре. Так, при полимеризации в метаноле, где макромолекулы полисоли свернуты в глобулы, полисоль образуется в виде неупорядоченных глобулярных агрегатов. В водном р-ре, где матрицы ионизированы и распрямлены, получаются отчетливо выраженные фибриллярные структуры.

Слабые поликислоты, в частности полиакриловая к-та, также вызывают спонтанную полимеризацию 4-винилпиридина в водных р-рах (в аналогичных условиях слабые низкомолекулярные к-ты менее активны).

Наиболее благоприятные условия для протекания реакции создаются в том случае, если ион 4-винилпиридиний или положительно заряженный конец цепи предварительно образовали ионную пару с противоионом A^-. В этом случае активированный комплекс оказывается стабилизированным, а конечный продукт представляет собой квадруполь, т. е. частицу со скомпенсированными зарядами:



При осуществлении роста цепи вдоль макромолекулы-матрицы адсорбция протонированного 4-винилпиридина и растущих цепей автоматически обеспечивает наличие противоиона вблизи конца растущей цепи. В этом заключается главная причина ускорения полиреакции в присутствии полимерных к-т по сравнению с той же реакцией в присутствии низкомолекулярных к-т.

Вторая причина ускорения — адсорбция незаряженных молекул мономера вблизи ионных пар, содержащих 4-винилпиридиний. Последняя стадияаналогична образованию фермент-субстратных комплексов в ферментативных реакциях.

Значительный интерес представляет каталитич. система, в к-рой в качестве инициатора полимеризации 4-винилпиридина используют поли-L-глутаминовую к-ту. Последняя, в отличие от полиакриловой к-ты, в узком интервале pH (между 5 и 6) претерпевает кооперативный конформационный переход спираль — клубок, сопровождающийся значительным изменением гибкости, размеров и формы макромолекул и расстояний между карбоксильными группами. Моделирование макромолекул полиглутаминовой к-ты и поли-4-винилпиридина показало, что цепь полиглутаминовой к-ты в форме α-спирали может образовывать достаточно плотно упакованный солевой комплекс с цепью поли-4-винилпиридина. Разрушение α-спирали при изменении pH от 5 до 6 сопровождается заметным увеличением расстояний между карбоксильными группами и резким изменением скорости полиреакции. При проведении полимеризации в присутствии полиакриловой к-ты при этих значениях pH не происходит резкого изменения скорости реакции.

Мицеллярные катализаторы. Особый класс катализаторов, занимающих промежуточное положение между низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями, представляют собой мицеллярные катализаторы. Ориентация полярных и неполярных групп в мицеллах подобна наблюдающейся в ферментах, где неполярные группы расположены во внутренних гидрофобных частях молекулы, а полярные — во внешней. Наличие определенной структуры мицеллярных катализаторов в р-ре обеспечивает специфичность по отношению к субстрату. Так, скорость гидролиза *n*-нитрофениловых эфиров жирных к-т в присутствии смешанных мицелл N^{α}-миристил-L-гистидина и цетилтриметиламмонийбромида линейно возрастает с увеличением числа атомов углерода в ацильной группе эфира. Увеличение скорости гидролиза коррелирует с уменьшением энергии активации на каждую метиленовую группу ацильной цепи.

Гетерогенные полимерные катализаторы

Катализ на полимерах с системой сопряженных связей. Исходя из современных представлений о механизме катализа окислительно-восстановительных процессов, естественно ожидать, что органич. полимеры, содержащие системы сопряженных связей, должны катализировать реакции, сопровождающиеся передачей или приобретением электронов, а также реакции радикального типа. Синтезировано большое число полимеров, обладающих высокой термостойкостью и полупроводниковыми свойствами; такие полимеры дают отчетливые сигналы в спектрах ЭПР. Их каталитич. активность в гетерогенных системах изучена для ряда реакций, в том числе реакций разложения перекиси водорода, муравьиной к-ты, гидразина и окиси азота, автоокисления, дегидрирования и дегидратации, изомеризации непредельных углеводородов. Цель большинства исследований — установление связи между электрофизич. и химич. свойствами полимеров, с одной стороны, и их каталитич. активностью, с другой. Область применения этих К. п. та же, что и у неорганич. полупроводников. Поэтому каталитич. свойства полимеров с системой сопряженных связей обычно сравнивают со свойствами неорганич. полупроводниковых контактов (см. *Полупроводники полимерные*).

Нек-рые из полимерных органич. полупроводников обладают каталитич. активностью, соизмеримой или даже превышающей активность полупроводниковых неорганич. катализаторов. Так, уд. каталитич. активность полимера предполагаемого строения $[-\underset{\underset{COCH_3}{|}}{C}=CH-]_n$, синтезированного на основе β-хлорвинилкетона, оказа-

лась при окислении спиртов воздухом на три порядка выше, чем у древесного угля. Многочисленные экспериментальные данные дают основания полагать, что наличие прямой зависимости между числом неспаренных электронов, делокализованных в макромолекулах, и каталитич. активностью является общей закономерностью. Исходя из значения g-фактора для изученных катализаторов, можно заключить, что парамагнитные центры представляют собой полностью делокализованные электроны. В то же время они не являются свободными, поскольку электрич. проводимость образцов во всех случаях оказывается незначительной. В этом отношении полисопряженные полимеры и неорганич. полупроводники с электронной точки зрения неравноценны. Несмотря на то, что каталитич. активность органич. полупроводников проявляется в реакциях, к-рым обычно приписывают ионный механизм, пока трудно установить истинный механизм их действия.

Значительный вклад в понимание химич. процессов, протекающих с участием полимеров с системой π-сопряженных связей,— открытие т. наз. «эффекта локальной активации». Сущность явления сводится к следующему. Обнаружено, что при синтезе или обработке соединений, содержащих π-сопряженные связи, образуются локальные парамагнитные центры. Последние образуют с диамагнитными молекулами родственной структуры прочные *комплексы с переносом заряда*, благодаря чему меняется электронная конфигурация комплексующихся молекул и, следовательно, их электрофизич. свойства. Такие парамагнитные комплексы с переносом заряда содержатся во всех известных полимерах с системой π-сопряжения, а также во многих низкомолекулярных веществах с развитой цепью π-сопряжения. Наличие локальных магнитных и электрич. полей парамагнитных комплексов резко повышает реакционную способность соединений с π-сопряженными связями по отношению к стабильным радикалам, напр. 1,1-дифенил-2-пикрилгидразилу, и радикалам, образующимся при термоокислении. Повышение реакционной способности радикалов особенно ярко проявляется при использовании этих систем в качестве ингибиторов термоокислительной деструкции ряда низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений.

Интересные результаты получены при изучении дегидрирования циклогексена. В качестве гетерогенного катализатора использовали один из наиболее хорошо изученных полимеров с системой π-сопряженных связей — полиакрилонитрил, подвергнутый термообработке (ТПАН). Оказалось, что катализируемая этим полимером реакция не сопровождается одновременным образованием насыщенных углеводородов или газообразного водорода в отличие от тех случаев, когда в качестве катализатора используют другие органич. полупроводники. Это означает, что ТПАН — хороший акцептор водорода. Особые свойства ТПАН можно объяснить, если исходить из представления о возможности перехода системы аннулярно конденсированных пиридиновых колец в более стабильную гидроароматич. структуру в результате гидрирования. Катализатор, химически связывающий водород, м. б. регенерирован окислением кислородом в мягких условиях. Именно поэтому макромолекулы, содержащие конденсированные ароматич. структуры, являются хорошими акцепторами, но плохими донорами водорода. Т. обр., необходимое условие для проявления каталитич. активности при дегидрировании — наличие химически активированных хиноидных структур, а не системы сопряженных двойных связей. В этом отношении описанные выше гетерогенные катализаторы дегидрирования сходны с гомогенными. Сравнение активности полимерных и модельных катализаторов показало, что протяженность системы сопряженных связей не оказывает существенного влияния на каталитич. активность, но очень важна для придания макромолекуле достаточной термостабильности.

Катализ на ионообменных смолах. *Ионообменные смолы* вот уже более 20 лет используют в качестве катализаторов разнообразных химич. реакций. В таких системах каталитич. функции выполняют противоионы. В случае катионитов это протоны, катализирующие реакции, протекающие с промежуточным образованием карбониевых ионов (гидролиз, этерификация, гидратация и дегидратация, алкилирование, катионная полимеризация и др.). Аниониты, каталитич. функции к-рых выполняют ионы OH^-, CN^-, CH_3COO^- и др., катализируют реакции, характеризующиеся образованием анионных комплексов в качестве промежуточных соединений, гл. обр. конденсацию и этерификацию.

Большинство реакций ионообменного катализа происходит в порах ионита, так что реагирующие вещества и продукты реакции должны диффундировать в противоположных направлениях. Поэтому скорость реакций ионообменного катализа зависит от соотношения размеров превращающихся молекул и «микропор» катализатора и, следовательно, от структуры его пространственной сетки. В связи с этим при выборе катализатора необходимо учитывать степень сшивки ионита: реакции с участием крупных молекул следует проводить на слабосшитых ионитах. Так. обр., ионообменный катализ открывает широкие возможности для проведения селективных реакций с участием многокомпонентных систем.

В нек-рых случаях высокая эффективность ионитов обусловлена специфич. взаимодействием между полианионом и реагирующим веществом. Так, благодаря взаимодействию белков с анионами смолы более эффективным катализатором гидролиза, чем водорастворимые к-ты, оказалась смола дауекс-50.

Важные факторы, влияющие на каталитич. активность ионита,— характер распределения реагирующих веществ между р-ром и катализатором, размер его зерен, набухаемость, обменная емкость и состояние связи подвижного иона в каталитически активной группе. В большинстве случаев иониты типа сильных электролитов более эффективные катализаторы, чем слабокислые катиониты и слабоосновные аниониты. Наконец, скорость реакций ионообменного катализа зависит от концентрации каталитически активных противоионов в единице объема катализатора.

Так. обр., к преимуществам процессов, протекающих в присутствии ионитов, по сравнению с процессами на гомогенных К. п., можно отнести: простоту аппаратуры, обеспечивающую непрерывность процесса и самопроизвольность отделения катализата от катализатора; возможность многократного использования катализатора и легкость его регенерации; отсутствие побочных реакций и селективность процессов.

Оптически активные полимерные катализаторы

Использование оптически активных К. п. открывает дополнительные возможности проведения стереоспецифич. реакций. В качестве катализаторов исследованы линейный и сшитый полимеры на основе (S)-*трет*-бутилэтиленимина (VI), N-замещенные поли-(S)-изобутилэтиленимины, модифицированный метилглюкозамином хлорметилированный сополимер стирола с дивинилбензолом и целлюлоза, обработанная 2-хлорэтилдиэтиламином (таблица).

Наиболее эффективным катализатором в ряду полиизобутилениминов оказался растворимый поли-(S)-изобутилэтиленимин. Решающий фактор для индуцирования оптич. активности — не конфигурационная стереорегулярность полимера, а конформация макромолекулярной цепи вблизи асимметрич. центра. Предполагается, что, помимо асимметрич. атомов цепи полимера,

Максимальный оптический выход p и оптическое вращение $[\alpha]_D$ бензальдегида, полученного на различных катализаторах

Катализатор	$[\alpha]_D$	p, %
Поли-(S)-изобутилэтиленимин	−9,13	20,8
Глюкозамидная смола	0,98	2,2
Диэтиламиноэтилцеллюлоза	−2,96	6,8
Хинин	0,73	1,7

существенный вклад в асимметрич. синтез вносит боковая изобутильная группа, способная вследствие стерич. препятствий увеличить конформационную стабильность каталитически активного центра, а также спиральная структура полимера.

Лит. Кабанов В А., Журн. ВХО, **16**, № 4, 446 (1971), Брюс Т., Бенкович С, Механизмы биоорганических реакций, пер. с англ., М., 1970, Рогинский С З., в кн.: Механизм и кинетика ферментативного катализа, под ред. А. Е. Браунштейна и В. А. Яковлева, М, 1964, с. 187. Полянский Н. Г., Усп. хим, **31**, в. 9, 1046 (1962).

И. Н. Топчиева.

КАТИОНИТЫ — см. *Иониты, Катионообменные смолы.*

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (cationic polymerization, kationische Polymerisation, polymérisation cationique)

Содержание:

Введение . . . 973
Катализаторы . . . 973
Мономеры . . . 975
Механизм процесса . . . 977
Инициирование . . . 977
Рост цепи . . . 983
Ограничение роста цепи . . . 987
Роль среды и добавок . . . 989
Катионная сополимеризация . . . 990

Введение

Катионная полимеризация — процесс, в к-ром активная растущая частица несет положительный заряд. Обычно к К. п. относят все случаи образования полимера под действием *катализаторов полимеризации*, имеющих кислотный характер.

Открытие явления К. п. относят к 1839, когда Девилль при действии на стирол реагентов Фриделя — Крафтса или сильных минеральных к-т получил смолообразные продукты. Систематич. исследования К. п. начались в конце двадцатых годов XX в. в работах Г. Штаудингера и дальнейшее изучение процесса велось в основном с целью поисков достаточно экономичных способов получения важных технич. продуктов (смазочных масел, авиационных бензинов, полимеров высокой мол. массы). Круг мономеров, вовлекаемых в К. п., ограничивался виниловыми соединениями. Среди важнейших промышленных полимеров лишь один — *бутилкаучук* получали с помощью К. п. В конце 50-х годов положение изменилось: начались интенсивные исследования К. п. мономеров, содержащих гетероатомы, особенно кислородсодержащих веществ; появились крупнотоннажные производства полимеров (в частности, полиформальдегида — см. *Полиметиленоксид*), получаемых с помощью К. п.

Катализаторы

К. п. возбуждается широким кругом веществ. Все они являются акцепторами электронов, т. е. к-тами Льюиса. Катализаторы К. п. можно разделить на несколько групп: 1) протонные к-ты — H_2SO_4, H_3PO_4, $HClO_4$, HIO_4, $HClSO_3$, HCl, HBr, $HFSO_3$, HF, CF_3COOH, CCl_3COOH и др.; 2) апротонные к-ты (реагенты Фриделя — Крафтса) общей ф-лы MeX_n, где Me — металл, X — галоген; наиболее распространены из катализаторов этой группы BF_3, BCl_3, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $SnCl_4$, $SnBr_4$, $TiCl_4$, $TiBr_4$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $FeCl_3$, а также смешанные галогениды, напр. $AlBr_3 — MeX_n$ и $AlI_3 — MeX_n$; 3) галогены — I_2, ICl, IBr; 4) соли карбония $[Ph_3C^+A^-]$, $[C_7H_7^+A^-]$, где A=Cl, $SbCl_6$, PF_6 и др.; 5) соли оксония, напр. $R_3O^+A^-$, где $A=BF_4$, $SbCl_6$ и др., $R=CH_3$, C_2H_5 и др., или соли ксантилия, пирилия и диазония с аналогичными противоионами и 6) алкилпроизводные металлов — R_3Al и R_2Zn.

К. п. возбуждают также излучения высокой энергии, природные и синтетические алюмосиликаты (флоридин, земля Фуллера, бентонит, аттапульгит), а также окислы металлов, содержащие небольшие количества воды.

Различные катализаторы проявляют разную активность в К. п. Почти всегда оказывается, что соединения, обеспечивающие наиболее высокие скорости К. п., приводят к образованию полимеров наиболее высокой мол. массы. Количественные сравнения активности катализаторов различных групп очень затруднены, т. к. механизм их действия в разных системах различен. В подавляющем большинстве случаев наиболее активны апротонные к-ты и соли карбония или оксония, к-рые обеспечивают высокие скорости процесса и приводят к образованию неразветвленных полимеров высокой мол. массы.

Активность протонных к-т зависит от их силы. Слабые к-ты не возбуждают К. п. Наиболее активны в этой группе катализаторы $HClO_4$ и H_2SO_4. Первая из этих к-т дает также наиболее высокомолекулярные продукты, что обусловлено устойчивостью аниона $[ClO_4]^-$. Протонные к-ты мало активны в полимеризации производных этилена с ароматич. заместителями. Более активны такие катализаторы при полимеризации производных этилена с алифатич. заместителями, а также нек-рых кислородсодержащих циклов и альдегидов. За редким исключением К. п. в присутствии протонных к-т приводит к продуктам невысокой мол. массы.

В группе апротонных к-т обычно наиболее активны хлориды металлов III и IV групп периодич. системы; бромиды менее активны, фториды (за исключением BF_3) малоактивны и иодиды практически не вызывают К. п. Кислотность этих соединений тем выше, чем менее электроотрицателен атом галогена, однако активность катализаторов этой группы не коррелирует с их кислотностью. Порядок активности апротонных к-т в К. п. зависит от природы мономера и может меняться с изменением условий реакции (темп-ра, давление, полярность среды). Для типичного катионного мономера — изобутилена активность катализаторов этой группы при −78 °C убывает в ряду: $BF_3 > AlBr_3 > TiCl_4 > TiBr_4 > SnCl_4 > BCl_3 > BBr_3$.

Полимеры высокой мол. массы получают в тех случаях, когда образующиеся при участии катализатора анионы активных центров процесса достаточно стабильны. Такими свойствами обладают, напр., анионы

$$[PF_6]^-,\ [ClO_4]^-,\ [SbCl_6]^-,\ [SbF_6]^-$$

Для возбуждения К. п. апротонными к-тами, кроме катализатора, необходимо присутствие очень малых количеств другого ионогенного вещества — сокатализатора (промотора). Явление сокатализа открыто Ипатьевым и Гроссом в 1936 для случая полимеризации этилена в присутствии $AlCl_3$. Сокатализаторами К. п. могут быть вода, галогенводородные к-ты типа HX, спирты, окиси алкиленов, α-β-галогенэфиры, ангидриды и хлорангидриды неорганич. к-т, лактоны, нек-рые циклич. формали и др. Из указанных сокатализаторов только к-ты HX способны сами по себе вызывать К. п., однако смесь $HX + MeX_n$ значительно активнее составляющих ее компонентов, взятых в отдельности.

Влияние на К. п. сокаталитич. добавок предъявляет жесткие требования к технике исследования этих процессов, соблюдение к-рых необходимо для получения надежных количественных результатов.

Один из самых распространенных и очень активных сокатализаторов — вода, поэтому осушка реагентов играет очень важную роль. Принято считать, что надежные количественные результаты при исследовании К. п. можно получить при работе в высоком вакууме [от 1 до 100 *мн/м*^{2} (от 10^{-5} до 10^{-3} *мм рт. ст*)] и осушке реагентов при помощи металлич. Na или K, сплавов NaK, LiK, а также BaO.

Необходимость сокатализатора для возбуждения полимеризации часто очень трудно доказать. Однозначным доказательством может служить лишь тот факт, что полимеризация не начинается при смешении мономера и катализатора, а идет только после добавления сокатализатора. Во многих системах самые тщательные очистка и осушка реагентов приводят только к нек-рому, часто невоспроизводимому, снижению начальной скорости процесса. В нек-рых случаях сокатализатором может оказаться один из компонентов системы, напр. растворитель, один из сомономеров (при катионной сополимеризации) или продукт побочных реакций катализатора. Принято считать, что для К. п. углеводородных мономеров, инициируемой апротонными к-тами, присутствие сокатализатора необходимо всегда.

Менее ясен вопрос о необходимости присутствия сокатализаторов для возбуждения К. п. мономеров, содержащих гетероатомы. Многие из веществ этого класса, напр. циклич. эфиры и формали, часто являются сокатализаторами в К. п. углеводородов, и поэтому можно полагать, что для их полимеризации посторонний сокатализатор не нужен. Однако в 1954 Фартлингом и Рейнольдом было установлено, что К. п. 3,3-*бис*-хлорметилоксетана в присутствии BF_3 не идет без следов влаги. По-видимому, при К. п. мономеров, содержащих гетероатомы, в зависимости от условий процесса (среда, темп-ра) возможно инициирование с сокатализаторами и без них.

Особую функцию выполняет сокатализатор при инициировании К. п. металлалкилами — триэтилалюминием или диэтилцинком. Оба эти инициатора проявляют активность по отношению к стиролу, α-метилстиролу и простым виниловым эфирам при условии $[H_2O]/[Me] \approx \approx 1$. При меньших количествах воды сокатализаторами служат также CH_3COCl или CH_3OCH_2Cl. Здесь сокатализатор — вода выступает в роли модифицирующего агента, превращая металлалкил в более сильную к-ту Льюиса, напр. алкилалюмоксан

$$R_3Al \xrightarrow{H_2O} R_2AlOH \xrightarrow{R_3Al} R_2AlOAlR_2$$

к-рый, реагируя затем с водой или др. сокатализатором, генерирует активные катионы.

В К. п. циклич. простых и сложных эфиров наибольшую активность проявляют соли (ацетилперхлорат, третичные оксониевые и карбониевые соли), к-рые обычно обусловливают протекание процесса с высокой скоростью и образование полимеров высокой мол. массы.

Излучение высокой энергии легко возбуждает К. п. циклич. сложных эфиров и нек-рых ацеталей в твердой фазе. При этом быстро образуются высокомолекулярные продукты (см. *Твердофазная полимеризация*). В полимеризации олефинов, а также жидких кислородсодержащих мономеров (кроме лактонов) излучение малоактивно. Алюмосиликатные катализаторы легко полимеризуют олефины, однако они не нашли широкого распространения в К. п.

Мономеры

Под действием катализаторов катионного типа полимеризуется широкий круг органич. веществ. Все эти вещества можно разделить на два класса: 1) ненасыщенные соединения, образующие полимеры за счет раскрытия двойных или тройных связей; 2) циклич. соединения, образующие линейные полимеры за счет разрыва цикла. К соединениям первого класса относятся этилен и нек-рые его производные с алкильными или фенильными заместителями, различные полиены, алифатич. альдегиды и кетоны, тиоальдегиды и тиокетоны, нитрилы, диазоалканы, виниловые эфиры и тиоэфиры, кетены, изоцианаты и цианамиды. Среди веществ второго класса можно выделить циклопропан, простые циклич. эфиры и тиоэфиры, циклич. формали и ацетали, циклич. дисульфиды, лактоны и лактамы, конидин, хинуклидин, триэтилендиамин и даже такие устойчивые циклы, как пиридин и хинолин.

Многие из перечисленных выше соединений способны также к полимеризации под действием радикальных и анионных возбудителей, однако нек-рые из них, напр. изобутилен, триоксан, диоксолан, тетрагидрофуран и др., удалось заполимеризовать лишь с помощью катионных возбудителей.

Активность мономеров — кинетич. характеристика, определяющая скорость присоединения мономера к данному активному центру. В соответствии с данными, полученными при изучении катионной сополимеризации, ненасыщенные соединения располагаются в след. ряд активности: винилалкиловые эфиры $\gg$ *п*-диметиламиностирол > *п*-метоксистирол $\gg$ анетол > изобутилен $\approx$ аценафтилен > α-метилстирол $\approx$ этилстирол $\approx$ *м*-метоксистирол $\approx$ стирол > *о*-хлорстирол $\approx$ β-метилстирол $\approx$ $\approx$ *п*-бромстирол $\approx$ *п*-хлорстирол > изопрен > 2,5-дихлорстирол > хлоропрен > *м*-нитростирол > бутадиен.

Скорость присоединения ненасыщенного соединения к данному активному центру зависит от сродства раскрывающейся двойной или тройной связи мономера к растущему катиону. Сродство кратной связи к катиону (или ее нуклеофильность) растет с увеличением электронной плотности на ней, что, в свою очередь, зависит от природы и расположения заместителей. Электронодонорные заместители, напр. алкильные и алкоксильные, увеличивают нуклеофильность кратной связи, электроноакцепторные — уменьшают. Наиболее сильное влияние оказывают заместители в α-положении. Присоединение алкильных групп в β-положении, как правило, снижает активность мономера, по-видимому, из-за увеличения пространственных затруднений.

В К. п., в отличие от радикальной полимеризации, электронная плотность на кратных связях в большей мере влияет на активность мономера, чем пространственные факторы. Ярко выраженные электронодонорные свойства алкоксильных групп объясняют природу высокой активности простых виниловых эфиров. Активность винилалкиловых эфиров убывает в след. ряду заместителей: изопропил > изобутил > *н*-бутил > этил > метил. Винилариловые эфиры не полимеризуются под действием нек-рых катализаторов К. п., напр. H_2SO_4, т. к. двойная связь в этих соединениях имеет пониженную электронную плотность из-за сопряжения с электронами фенильного кольца.

Активность винилсульфидов в К. п. определяется свойствами атома серы в большей мере, чем характером двойной связи. Если атом серы не склонен к образованию тионовых комплексов, то двойная связь в этих соединениях проявляет высокую нуклеофильную активность и легко вступает в К. п. В зависимости от типа заместителя активность винилсульфидов уменьшается в ряду: $C_6H_5S > CH_2{=}CHS(CH_2)_2O >$ *трет*-$C_4H_9S > C_2H_5 > C_2H_5S(CH_2)_2O$.

Из олефинов в К. п. наиболее активны 1,1-дизамещенные этилены с электронодонорными заместителями. В случае сильных электроноакцепторных заместителей олефины м. б. совершенно неактивны в К. п. как, напр., акрилонитрил, метилметакрилат, различные галогенпроизводные этилена. Высокую активность проявляют стирол и его производные. Небольшие по размеру

алкильные заместители в α-положении и *пара*-положении в бензольном кольце повышают активность производных стирола. Среди ненасыщенных кислородсодержащих мономеров высокую активность проявляют альдегиды, наиболее активен из к-рых формальдегид.

Активность мономеров, полимеризующихся с раскрытием цикла, повышается при увеличении их напряженности. Замещение в цикле вызывает снижение активности, особенно в случае малонапряженных циклов. Среди циклоалканов лишь циклопропан полимеризуется при действии катионных катализаторов. Активность простых циклич. эфиров падает с увеличением размера цикла, и для шестичленных насыщенных циклов полимеры практически не удается получить. Ненасыщенные циклич. эфиры (дигидрофураны и дигидропираны) полимеризуются только по двойной связи. Данные по катионной сополимеризации позволили установить ряд активности простых циклич. эфиров: фенилглицидиловый эфир ≥ тетрагидрофуран > 3,3-*бис*-(хлорметил)-оксациклобутан > эпихлоргидрин > окись этилена. Активность кислородсодержащих циклов в К. п. совпадает с рядом их основности. Наиболее активны циклы с высокой основностью.

Циклич. сложные эфиры (лактоны) в катионных системах полимеризуются с раскрытием цикла. Образующиеся продукты имеют полиэфирную структуру. По данным сополимеризации лактоны по активности можно расположить в след. ряд: δ-валеролактон > ε-капролактон > β-пропиолактон. Увеличение числа кислородных атомов в цикле понижает его устойчивость к действию катионных катализаторов. Раскрытие ацетального цикла протекает легче, чем эфирного, и всегда происходит по ацетальной связи.

Активность циклич. дисульфидов $R\langle^{S}_{S}$ зависит от природы R и для 4—12-членных циклов изменяется в след. ряду: $(CH_2)_7 \approx (CH_2)_5 < (CH_2)_3 \approx (CH_2)_4 \approx (CH_2)_6 \approx \approx (CH_2)_8 \approx (CH_2)_{10} < (CH_2)_2$.

В ряду тиоэфиров очень активен этиленсульфид. Данные по активностям мономеров др. классов отсутствуют.

Механизм процесса

К. п.— цепной процесс, в к-ром в общем случае м. б. выделены 3 стадии: 1) инициирование — образование активных центров, несущих положительный заряд; 2) рост цепи — присоединение мономера к активному центру; 3) ограничение роста цепи — обрыв материальной и (или) кинетич. цепи и передача цепи. Каждая из этих стадий нередко включает более одного элементарного акта, т. е. представляет собой сложную реакцию. Это обстоятельство, а также высокая чувствительность процесса к следам посторонних примесей затрудняют получение информации о механизме К. п.

Инициирование. При взаимодействии возбудителей К. п. с р-ром, содержащим мономер, по истечении нек-рого времени образуются первичные инициирующие ионные частицы, способные вызвать рост полимерных цепей. Большое разнообразие возбудителей К. п. и мономеров не позволяет создать универсальную схему инициирования К. п.

Все известные случаи инициирования К. п. можно свести к нескольким типам, различающимся числом и характером компонентов, участвующих в образовании первичных инициирующих частиц: 1) участвует только катализатор (без мономера); примером такого процесса является инициирование протонными к-тами в достаточно полярных средах; 2) комплекс катализатор — сокатализатор (без мономера); пример — инициирование реагентами Фриделя — Крафтса в присутствии доноров протонов или галогеналкилов; 3) катализатор—мономер; такой тип инициирования встречается в тех случаях, когда мономер может выполнять функцию сокатализатора по отношению к MeX_n; 4) комплекс катализатор — сокатализатор — мономер; такое инициирование встречается обычно при образовании в системе координационных комплексов на основе MeX_n в средах с низкой диэлектрич. проницаемостью, где ионизация образовавшегося комплекса происходит только при участии мономера.

Реакции инициирования удобно подразделять также по структуре первичных инициирующих частиц, вне зависимости от механизма их образования. В К. п. различают следующие типы первичных активных частиц: 1) катионы K^+, реагирующие независимо от аниона A^- (т. наз. свободные катионы) или в составе ионной пары $[K^+,A^-]$; 2) цвиттер-ионы $[K^+—A^-]$; 3) ион-радикалы $\dot{K}^+$; 4) координационные комплексы, не имеющие ярко выраженного ионного характера. Все эти первичные инициирующие частицы обладают различной активностью в К. п. В одной и той же системе, в зависимости от условий инициирования, возможно одновременное образование первичных частиц различной структуры или же переход одних частиц в другие в ходе К. п.

Инициирование катионами. Этот тип инициирования наиболее распространен в К. п. Все вышеуказанные возбудители могут инициировать К. п. вследствие образования катионов. Реакция обычно протекает в две стадии, на первой из к-рых образуется K^+ или $[K^+,A^-]$ при взаимодействии инициатора с каким-либо компонентом полимеризационной системы. На второй стадии образовавшийся катион реагирует с молекулой мономера M:

$$K^+,\ A^- + M \longrightarrow KM^+,\ A^-$$

или

$$K^+ + A^- + M \longrightarrow KM^+ + A^- \qquad (1)$$

Частицы KM^+,A^- и KM^+ наз. активными центрами К. п. В тех случаях, когда первая стадия инициирования значительно медленнее второй, последнюю относят к стадии роста цепи. Для ряда систем, полимеризующихся под действием катионных инициаторов, показано, что катионы H^+, R^+, $[RCO]^+$, $[R_3O]^+$ являются активными первичными частицами К. п.

Инициирование К. п. свободными катионами K^+ наиболее отчетливо проявляется в случаях возбуждения процесса излучением высокой энергии. Первичный процесс взаимодействия излучения с нек-рой молекулой R′—R″ системы сводится к отрыву от этой молекулы электрона *e* с образованием катион-радикала (ионизация):

$$R'—R'' + h\nu \longrightarrow \dot{R}'—\overset{+}{R}'' + e \qquad (2)$$

Дальнейший путь реакции очень сложен, т. к. ион-радикалы несут большую избыточную энергию и могут спонтанно превращаться в различные продукты — положительные и отрицательные органич. ионы, возбужденные и невозбужденные радикалы, возбужденные молекулы, сольватированные электроны и т. д. Любая из этих частиц обладает достаточной реакционной способностью и может вызвать полимеризацию. Необходимо только, чтобы время жизни активной частицы было достаточно велико для присоединения к ней большого числа молекул мономера. Установлено, что при полимеризации стирола, α-метилстирола, изобутилена и нек-рых др. мономеров под действием быстрых электронов или УФ-лучей достаточно большое время жизни имеют лишь соответствующие карбониевые ионы R_3C^+, к-рые и оказываются первичными инициирующими частицами К. п.

При инициировании К. п. химич. катализаторами механизм образования первичных катионов зависит от природы катализатора, однако первичная инициирующая частица в средах умеренной полярности имеет вид ионной пары. Схема процесса наиболее проста, когда катализатор относится к классу ионогенов или

ионофоров и распадается в жидкой фазе (до взаимодействия с мономером) с образованием ионов. Так, диссоциация сильных протонных к-т (ионогены) в органич. растворителях приводит, по-видимому, к существованию в системе протонов

$$HClO_4 \longrightarrow \begin{cases} \longrightarrow H^+, [ClO_4]^- \\ \longrightarrow H^+ + [ClO_4]^- \end{cases} \quad (3)$$

к-рые и инициируют процесс. Все частицы, участвующие в реакции (3), сольватированы растворителем.

При возбуждении К. п. слабыми к-тами или в средах недостаточно высокой полярности механизм распада катализатора м. б. более сложным, однако принято считать, что протоны в качестве первичных инициирующих частиц образуются и в этом случае. К сожалению, диссоциация протонных к-т в органич. средах недостаточно изучена, что не позволяет решить вопрос окончательно.

Сходный с реакцией (3) процесс образования первичных катионов происходит при введении в полимеризационную систему солей, таких, как $R_3O^+A^-$, $R_3C^+A^-$, $NO_2^+[BF_4]^-$ или $H_3C^+{=}O$, $[ClO_4^-]$, к-рые являются, по-видимому, ионофорами.

Нек-рые катализаторы К. п., существующие в обычных условиях в молекулярной форме, в определенных средах способны генерировать ионные частицы. Так, действие одного из старейших катализаторов К. п.— молекулярного иода, обычно приписывают распаду его на два иона:

$$2I_2 \rightleftarrows I_3^- + I^+ \quad (4)$$

В неполярных средах следует считаться с образованием катионов через π-комплексы иод — мономер:

$$2MI_2 \rightleftarrows MI^+ + I_3^- + M \quad (5)$$

Хотя прямые доказательства существования катионов I^+ и MI^+ пока отсутствуют, кинетич. исследования К. п. олефинов и простых виниловых эфиров в присутствии I_2 подтверждают возможность их существования.

В растворителях средней полярности реакция, сходная с реакцией (4), возможна при инициировании процесса металлгалогенидами:

$$2MeX_n \rightleftarrows [MeX_{n-1}]^+ + [MeX_{n+1}]^-$$

$$2Me_2X_{2n} \rightleftarrows [Me_2X_{2n-1}]^+ + [Me_2X_{2n+1}]^- \quad (6)$$

Однако обычно инициирование К. п. в присутствии этих соединений протекает значительно сложнее, т. к. их активность при возбуждении процесса определяется типом и количеством сокатализатора.

В общем случае возбуждения К. п. металлгалогенидами образование первичных катионов можно представить как: 1) образование комплекса катализатор — сокатализатор $MeX_n \cdot RX$ или катализатор — сокатализатор — мономер $MeX_n \cdot RX \cdot M$; 2) реакция между компонентами комплекса с образованием промежуточного соединения с ярко выраженным ионным характером, напр. $MeX_n \cdot RX \rightarrow R^+, MeX_{n+1}^-$, к-рое реагирует с мономером. Роль сокатализатора в этой схеме сводится к превращению MeX_n в активную форму аниона.

Образование ионных частиц из MeX_n для различных типов сокатализаторов можно представить следующей схемой:

$$MeX_n + \begin{cases} \xrightarrow{+HX} H^+, [MeX_{n+1}]^- & (7) \\ \xrightarrow{+H_2O} H^+, [MeX_nOH]^- & (8) \\ \xrightarrow{+ROH} H^+, [MeX_nRO]^- & (9) \\ \xrightarrow{+RX} R^+, [MeX_{n+1}]^- & (10) \\ \xrightarrow{+RCOX} [RCO]^+, [MeX_{n+1}]^- & (11) \\ \xrightarrow{+(RCO)_2O} [RCO]^+, [MeX_nRCOO]^- & (12) \end{cases}$$

где HX — галогенводороды, ROH — спирты, RX — галогеналкилы, RCOX и $(RCO)_2O$ — соответственно галогенангидриды и ангидриды. В ряде случаев в качестве возбудителя процесса вводят готовый комплекс катализатор — сокатализатор, напр. молекулярные соединения металлгалогенидов с простыми эфирами $MeX_n \cdot R_2O$, к-рые в соответствующих условиях (среда, темп-ра) образуют катионы:

$$MeX_n \cdot R_2O + RX \longrightarrow [R_3O]^+, [MeX_{n+1}]^- \quad (13)$$

Не все стадии приведенной схемы процесса являются бесспорными. Так, реакция (7) гипотетическая: попытки обнаружения комплексов $MeX_n \cdot HX$ или к-т типа H^+, $[MeX_{n+1}]^-$ не привели к положительным результатам. Предполагают, что для их образования необходимо присутствие следов влаги. Реакция (10) часто протекает в системах, где RX является средой. Этот случай получил название «сокатализ растворителем». Реакции (11) — (13) особенно характерны для К. п. кислородсодержащих циклов.

В средах малой полярности реакции (7) — (13) еще больше усложняются, т. к. продукты взаимодействия катализатора и сокатализатора не способны к ионизации. В этом случае образование первичных катионов возможно лишь в присутствии молекул мономера, напр.:

$$MeX_n\ RX\ M \longrightarrow RM^+, [MeX_{n+1}]^- \quad (14)$$

Образование тримолекулярного комплекса $MeX_n \cdot RX\ M$ можно себе представить лишь как последовательную реакцию первичного комплекса из каких-либо двух компонентов с третьим, напр. $MeX_n \cdot RX + M$ или $M\ RX + MeX_n$, однако сведения о путях протекания таких реакций недостаточны. Так, в случае олефинов, кислород-, азот- и серусодержащих мономеров, являющихся основаниями Льюиса, образование первичных комплексов $MeX_n \cdot M$ происходит довольно легко. Образование двойных комплексов сокатализатор — мономер возможно лишь в случае олефинов и протонных к-т. Существование комплексов галогеналкилов с олефинами наблюдать не удалось.

Дополнительные осложнения в понимании механизма инициирования К. п. к-тами Льюиса возникают из-за различий в стехиометрич. составе комплексов катализатор — сокатализатор. Металлгалогениды с галогеналкилами обычно образуют комплексы состава 1 : 1. С водой и др. кислородсодержащими соединениями возможно образование нескольких типов комплексов различного стехиометрич. состава, значительно различающихся по инициирующей активности. Так, BF_3 образует с водой и эфирами моно- и дигидраты и моно- и диэфираты, из к-рых монопроизводные более активны. Аналогичная ситуация возникает при взаимодействии $AlCl_3$ с различными кислород-, азот- и серусодержащими соединениями, из к-рых комплексы 1 : 1 наиболее активны. В системах подобного рода изменение исходного молярного соотношения катализатор : сокатализатор сопряжено не только с образованием комплексов различного состава и активности, но и с возможностью принципиального изменения роли сокатализаторов (оснований Льюиса). За пределами нек-рого значения соотношения катализатор : сокатализатор (чаще всего 2 или 3) создается избыток основания, к-рое является агентом обрыва цепи. Изменение стехиометрич. состава инициирующих комплексов может происходить и в ходе К. п. Вопрос о том, какие из комплексов участвуют в инициировании данной системы — все возможные или только нек-рые из них, один из самых сложных при изучении механизма К. п.

Во второй стадии инициирования [реакция (1)], после присоединения первичного катиона K^+ к мономеру M, образуется активный центр процесса KM^+. Структура KM^+ зависит от природы первичной частицы и мономера, а реакционная способность определяется

его устойчивостью. Если М — ненасыщенное соединение, в результате реакции (1) образуется карбкатион, если гетероциклич. соединение — различные катионы (оксониевые, сульфониевые, аммониевые).

Обычно присоединение первичного иона K^+ к мономеру происходит по месту наибольшей электронной плотности в молекуле. Так, протон присоединяется к олефинам к наиболее гидрогенизированному атому углерода (в соответствии с правилом Марковникова), напр.:

$$H^+ + R'R''C{=}CH_2 \longrightarrow R'R''C^+{-}CH_3 \qquad (15)$$

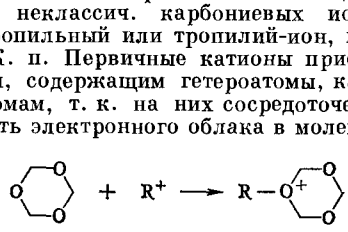
Реакции R^+ с монозамещенными олефинами приводят к вторичным карбкатионам, а с несимметричными дизамещенными олефинами — к третичным:

$$R^+ + CH_2{=}CHR' \longrightarrow RCH_2{-}\overset{+}{C}HR' \qquad (16)$$

$$R^+ + CH_2{=}CR'R'' \longrightarrow RCH_2{-}\overset{+}{C}R'R'' \qquad (17)$$

Такое направление атаки согласуется с квантовохимич. расчетами относительной электронной плотности на углеродных атомах алкенильной группы мономеров.

При реакции H^+ с олефинами возможно, кроме того, образование неклассич. карбониевых ионов, таких как циклопропильный или тропилий-ион, к-рые также активны в К. п. Первичные катионы присоединяются к мономерам, содержащим гетероатомы, как правило, по гетероатомам, т. к. на них сосредоточена наибольшая плотность электронного облака в молекуле, напр.:



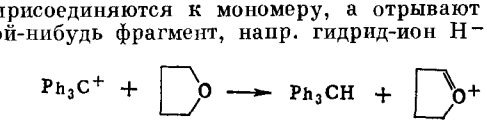
(18)

Исключение составляют лишь простые виниловые эфиры, присоединение катиона к к-рым происходит по двойной связи:

$$R^+ + R'R''C{=}CHOR \longrightarrow RR'R''C{-}\overset{+}{C}H{-}OR''' \qquad (19)$$

Такое направление реакции обусловлено стабилизацией образующегося иона за счет энергии сопряжения.

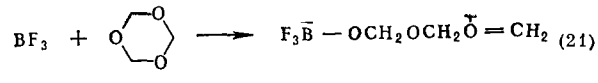
Др. первичные катионы, напр. R_3O^+, RCO^+, присоединяются к мономерам так же, как R^+, т. е. обычно к гетероатому, а в случае виниловых эфиров — по двойной связи. В нек-рых случаях первичные катионы не присоединяются к мономеру, а отрывают от него какой-нибудь фрагмент, напр. гидрид-ион H^-:



(20)

При этом истинной инициирующей частицей является тетрагидрофурилиевый катион.

Инициирование цвиттер-ионами. Одна из первых схем механизма катализа К. п. была предложена в 1933 Хантером и Иохе. Согласно этой схеме, катализатор и мономер (обычно олефин) при взаимодействии образуют цвиттер-ион $X_nMe^-{-}CH_2{-}\overset{+}{C}(CH_3)_2$, к-рый способен инициировать рост цепи. Позднее было показано, однако, что для начала К. п. олефинов в присутствии MeX_n необходим сокатализатор и, следовательно, цвиттер-ионный механизм процесса не осуществляется. Иначе обстоит дело с полимеризацией мономеров, содержащих гетероатомы. Так, при инициировании К. п. триоксана образуется значительно более стабильный, чем в случае олефинов, цвиттер-ион:



(21)

Стабильность этого карбоксониевого иона обусловлена резонансной стабилизацией его за счет атома кислорода и возможностью выгодного расположения зарядов с точки зрения их кулоновского взаимодействия за счет свободы вращения вокруг связей С — О. Против приведенного механизма инициирования пока нет существенных возражений, поскольку принято считать, что сокатализатор для этой реакции не нужен.

Инициирование К. п. через образование цвиттер-ионов предложено также для сополимеризации тетрагидрофурана с *n*-бензохинондиазидом.

Инициирование ион-радикалами. В ряде случаев первичной катионной частицей в К. п. могут быть катион-радикалы $\dot{K}^+$. Последние легко образуются при отрыве электронов от органич. молекул под действием излучения. В дальнейшем катион-радикал может реагировать, в зависимости от условий, по катионному или радикальному механизму или по обоим механизмам одновременно. Катион-радикалы могут образовываться также при взаимодействии сильных акцепторов электронов (*n*-хлоранил, тетрацианэтилен, соли стабильных карбкатионов — тропилия, нек-рых производных пирилия, ксантилия, акридиния) с мономером, напр. с N-винилкарбазолом:

$$M + Ок \rightleftharpoons \dot{M}^+ + \dot{O}к^- \qquad (22)$$

где Ок — окислитель. Очень часто в качестве промежуточного продукта реакции [22] образуется устойчивый комплекс с переносом заряда, к-рый, медленно распадаясь, приводит к образованию радикалов. Так, соли тропилия $T^+[BF_4]^-$ мгновенно реагируют с карбазолом и N-метилкарбазолом при комнатной темп-ре, образуя комплексы состава 1 : 1. Комплекс, включающий метилкарбазол, медленно переходит в соединение, к-рому приписана структура метилкарбазольного катион-радикала, а катион тропилия переходит в его радикал.

Такой тип инициирования был предложен в 1963 Скоттом, Миллером и Лейбесом и назван «инициированием с переносом электрона». В дальнейшем происходит либо рекомбинация радикалов и растущая частица становится катионом, либо цепь растет на $\sim\dot{M}^+$.

Инициирование без участия ионов. В 1964 Плеш и Гандини пришли к заключению, что при полимеризации стирола в присутствии типичного катионного инициатора $HClO_4$ рост полимерных цепей происходит на частицах неионного типа. Попытки обнаружить ионы в системе в течение процесса К. п. из измерений электрич. проводимости и изучения УФ-спектров привели к отрицательным результатам. Такой процесс был назван «псевдокатионной полимеризацией». Было высказано предположение, что инициирующая частица в этом процессе — молекула эфира, образующаяся при взаимодействии хлорной к-ты с мономером, однако существование такого соединения не было доказано. Возможно и др. объяснение: течение процесса обусловлено ионами неизвестного строения, концентрация к-рых очень мала, и поэтому они не могут быть обнаружены использованными в работах методами. Тем не менее, важность предложенной гипотезы очевидна.

Несмотря на то, что изучению инициирования К. п. посвящено большое число работ, многие вопросы остаются нерешенными. Количественное изучение стадии инициирования не может быть осуществлено при К. п. столь же простым способом, как при радикальных процессах, т. е. на основании данных по кинетике разложения инициатора в отсутствие мономера.

Специфика генерирования начальных активных частиц при ионном инициировании состоит в том, что эти реакции часто зависят от присутствия мономера, а в неполярных средах возможны только при его участии.

Рост цепи. Существование различных типов растущих частиц. Образование высокомолекулярных продуктов при К. п. различных мономеров свидетельствует о том, что основная реакция катионного активного центра — присоединение мономера, т. е. рост цепи:

$$\sim M_n^+, A^- + M \longrightarrow \sim M_{n+1}^+, A^- \qquad (23)$$

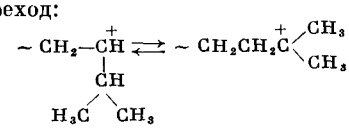
где A^- — противоион. Эта реакция протекает с заметно большей относительной скоростью, чем др. реакции, в к-рые может вступить растущий центр. Концевые реакционноспособные ионные частицы в К. п. существуют в разнообразных формах: в виде свободных ионов, ионных пар, ионных тройников [—+—] или [+—+], квадруполей [±∓] и более сложных агрегатов. Реакции этих образований протекают в жидкой фазе, где большинство из них м. б. координировано с молекулами растворителя. В нек-рых средах одни и те же ионные частицы находятся в двух или более различных координационных состояниях. В полимеризующейся в присутствии растворителя S системе могут существовать в равновесии следующие типы активных центров:

$$\sim MA \rightleftarrows \underset{I}{\sim M^+, A^-} \rightleftarrows \underset{II}{\sim M^+, S_n, A^-} \rightleftarrows \underset{III}{M^+ + A^-} \qquad (24)$$

где I, II, III — соответственно контактные ионные пары, ионные пары, разделенные растворителем ($n \geqslant 1$), и свободные ионы. Прямых доказательств участия всех перечисленных структур в К. п. еще не получено, однако в *анионной полимеризации* показано, что все подобные структуры принимают участие в росте цепей и имеют различную реакционную способность.

Как правило, различные ионные формы растущего полимера находятся в динамич. равновесии друг с другом. Равновесие между различными типами ионных частиц в значительной степени зависит от темп-ры и концентрации реагентов, и поэтому кинетика К. п. может быть очень сложной и неожиданно меняться при изменении внешних условий.

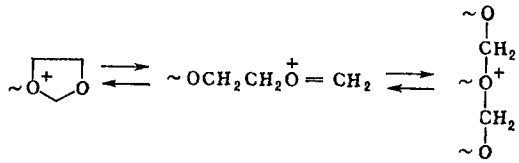
Иногда в процессе роста полимерной цепи происходит изменение стереохимич. структуры ее катионного конца, что также увеличивает число различных активных центров. Так, хорошо известна способность карбониевых ионов к изомеризации (см. *Изомеризационная полимеризация*). При К. п. 3-метилбутена-1 в присутствии BF_3 при изменении темп-ры происходит спонтанный переход:



(25)

Кроме различного кинетич. поведения этих ионов, рост цепи на каждом из них приводит к полимерам с различной структурой макромолекул. Если во время реакции роста один и тот же активный центр несколько раз изменяет свою структуру, полученная макромолекула будет представлять собой блоксополимер с различной стереохимией мономерных звеньев в различных блоках.

При росте цепей на оксониевых ионах также возможно сосуществование различных типов активных центров. Напр., при К. п. 1,3-диоксолана, по-видимому, сосуществуют линейные и циклические ионы:



(26)

В присутствии протонодонорных примесей в системе, кроме указанных ионов, возможно появление оксониевых ионов:

(27)

где В — электроноакцепторная группа. Аналогичные превращения активных центров возможны при К. п. других кислородсодержащих циклов. Различные ионы оксония имеют разную реакционную способность, однако, в отличие от карбкатионных процессов, пространственная структура линейных макромолекул, растущих на различных ионах оксония, одинакова. Наконец, активные центры $\sim M^+$, A^- в К. п. могут отличаться строением противоиона A^-, напр. $A = [MeX_{n+1}]^-$ или $[MeX_nOH]^-$, что также оказывает влияние на их реакционную способность.

Существование многих типов активных центров сильно осложняет кинетич. анализ полимеризационного процесса, особенно в тех случаях, когда равновесие между различными ионами смещается по мере протекания полимеризации. В области К. п. пока не разработаны методы надежной идентификации различных типов активных частиц и поэтому измеряемые величины элементарных констант роста цепи являются эффективными.

Реакции катионных частиц в растворах. Катионы в свободном виде или в ионных парах, кроме реакции с мономерами, способны к множеству превращений, важнейшие из которых рассмотрены ниже.

1. Нейтрализация заряда, происходящая при взаимодействии катиона с противоионом A^- или электроном e, в результате чего образуется нейтральная молекула или свободный радикал:

$$K^+ \xrightarrow{+A^-} KA, \quad K^+ \xrightarrow{+e} K^{\cdot} \qquad (28)$$

2. Изменение структуры исходного иона за счет его изомеризации или отрыва от нейтральной органич. молекулы гидридного H^- (гидридный переход) или метидного $\overline{C}H_3$ анионов:

$$K^+ \xrightarrow{+RH} KH + R^+, \quad K^+ \xrightarrow{+RCH_3} KCH_3 + R^+ \qquad (29)$$

Реакции (28) и (29) ограничивают рост цепей при К. п. (см. стр. 987). Выход, молекулярная масса и структура полимера, образующегося при К. п., определяются относительной интенсивностью протекания всех этих реакций, что, в свою очередь, зависит от полярности среды, относительной активности и стабильности катионов.

Стабильность катиона определяется изменением свободной энергии при его образовании. Данные по термодинамике соответствующих реакций ограничены; известны гл. обр. теплоты образования карбониевых ионов из алкилгалогенидов.

Образование катиона R^+ из алкилгалогенида связано с гетеролитич. диссоциацией связи R — X, что, в зависимости от вида R, требует затраты теплоты от 710 до 920 *кдж/моль* (от 170 до 220 *ккал/моль*). Наиболее устойчивы третичные карбкатионы, наименее — первичные.

Из общих положений органич. химии следует, что оксониевые и аммониевые ионы более стабильны, чем карбониевые, однако количественные данные для стабильности таких ионов, участвующих в К. п., пока отсутствуют.

Активность катионов характеризует их кинетич. поведение. Из данных по относительным скоростям сольволиза галогеналкилов установлен ряд активности

карбкатионов: $^{+}CH_3 > ... > (CH_3)_3C^+ > ... > (C_6H_5)_3C^+$. Этот ряд совпадает с рядом активности соответствующих свободных радикалов. Ход изменения активности катионов объясняется индуктивным влиянием заместителей в них. Чем большее значение имеет положительный индуктивный эффект, тем меньше становится положительный заряд на валентноненасыщенном атоме углерода катиона и тем меньше его реакционная способность. По величине электронной плотности у реакционного центра *трет*-бутильный катион наиболее стабилен и, следовательно, наименее реакционноспособен в ряду алкилкатионов. Высокая стабильность карбкатионов, содержащих фенильные группы в α-положении к активному центру, обусловлена эффектом сопряжения. Катионы, стоящие в ряду активности слева от *трет*-бутильного, легко вступают как в реакции роста цепи, так и в побочные реакции. Катионы, стоящие в ряду активности справа, слишком медленно реагируют с мономером. В обоих случаях не происходит образования длинных неразветвленных цепных молекул. Оптимальное сочетание стабильности и активности катиона $(CH_3)_3C^+$ оказывается весьма благоприятным для реакции роста цепи. Поэтому при К. п. изобутилена легко образуются линейные продукты высокой мол. массы.

Активность оксониевых ионов также сильно зависит от их структуры. Так, при К. п. кислородсодержащих циклов наиболее активны триалкилоксониевые ионы R_3O^+ или линейные карбоксониевые ионы $\sim\overset{+}{O}{=}CH_2$. Диалкилоксониевые ионы R_2HO^+ менее активны, ион гидроксония H_3O^+ совершенно не активен при К. п. Триалкилсульфониевые ионы R_3S^+ значительно менее активны, чем оксониевые. Количественные данные по активностям катионов других типов отсутствуют.

Таблица 1. Константы скорости κ_p и энергии активации ΔE_p реакции роста цепи при полимеризации

Растущая частица	Возбудитель полимеризации	Среда	Темп-ра, °C	κ_p, *моль*$^{-1}\cdot$*сек*$^{-1}$	ΔE_p, *кдж/моль* (*ккал/моль*)
Мономер — стирол					
Свободный катион	Быстрые электроны	Мономер	15	$3,5\ 10^6$	0
Свободный анион	Na	Тетрагидрофуран	25	$6,5\ 10^4$	—
»	$NaBPh_4$	»	25	$1,3\ 10^5$	4,7 (1,0)
Свободный радикал	Свет	Мономер	20	35	32,7 (7,8)
Катион в ионной паре	H_2SO_4	Дихлорметан	25	7,7	—
»	H_2ClO_4	»	25	17	34,8 (8,3)
»	I_2	»	25	$4\cdot10^{-3}$	27,2 (6,5)
»	$SnCl_4$	»	25	0,41	—
Анион в ионной паре	Na	Тетрагидрофуран	25	80	—
Мономер — α-метилстирол					
Свободный катион	Быстрые электроны	Мономер	0	$4\cdot10^6$	0
»	»	»	30	$3\ 10^6$	0
Анион в ионной паре	Na	Тетрагидрофуран	25	2,5	—
Мономер — винилизобутиловый эфир					
Свободный катион	Быстрые электроны	Мономер	30	$3\ 10^5$	27,6 (6,6)
Катион в ионной паре	I_2	Дихлорметан	30	6,5	—
Катион в ионной паре	»	*н*-Гексан	30	$4,5\cdot10^{-2}$	—
»	»	Дихлорэтан	30	6,5	—
»	»	Четыреххлористый углерод	30	0,04	—
»	$BF_3\ Et_2O$	*н*-Гексан—толуол	40	7,67	—
»	$Ph_3\overset{+}{C}[SbCl_6]^-$	Хлористый метилен	0	$3,67\cdot10^3$	—
»	$[C_7H_7]^+[SbCl_6]^-$	»	0	$4,5\ 10^3$	—
Мономер — винилметиловый эфир					
Катион в ионной паре	$SnCl_4\ CCl_3COOH$	Хлористый метилен	−50	29,2	63,7 (15,2)
»	»	»	−20	44,0	134 (32,0)
»	$BF_3\ Et_2O$	»	−50	12,4	27 (6,4)
»	»	»	−20	14,4	131 (31,2)
Мономер — циклопентадиен					
Свободный катион	Быстрые электроны	Мономер	−78	$6\cdot10^8$	< 8,4 (< 2)

Рост цепи на свободных ионах. Доказано, что при К. п. стирола, α-метилстирола, винилизобутилового эфира и циклопентадиена под действием пучка быстрых электронов рост цепи идет на свободных катионах. Образующиеся при взаимодействии излучения с мономером «горячие» частицы взаимодействуют друг с другом и со средой за время порядка 0,1 *мксек* (10^{-7} *сек*), после чего в системе устанавливается стационарная концентрация свободных катионов, к-рые и являются активными частицами процесса. Значение константы скорости роста цепей κ_p на свободных катионах и анионах много выше, чем на свободных радикалах или ионных парах (табл. 1). Кроме того, κ_p для свободных катионов примерно в 50 раз (стирол) больше, чем для свободных анионов. Энергия активации роста цепи ΔE_p на свободных катионах близка к нулю. Это связано со структурой реагирующих частиц: свободный катион имеет незанятые низко расположенные энергетич. электронные орбиты, на к-рые легко переходит пара электронов мономера (π-электроны олефина или неспаренные электроны гетероатома). Рост цепи представляет собой электрофильную атаку мономером активного катиона, и силы притяжения между реагирующими частицами, по-видимому, доминируют на всех расстояниях, что объясняет малые значения ΔE_p. Предэкспоненциальный множитель A_p в ур-нии для константы скорости реакции $\kappa_p = A_p \exp\left\{\frac{\Delta E_p}{RT}\right\}$ оказывается порядка 10^7—10^9 *моль*$^{-1}\cdot$*сек*$^{-1}$, что близко к значению этой величины ($2,2\cdot10^7$ *моль*$^{-1}\cdot$*сек*$^{-1}$) для свободнорадикальной полимеризации. Меньшие значения κ_p в свободнорадикальных процессах связаны с большими значениями ΔE_p.

Данные о росте цепи при К. п. на свободных оксониевых, сульфониевых и аммониевых катионах отсутствуют.

Рост цепи на ионных парах. В подавляющем большинстве систем активными частицами процесса являются ионные пары. Характерная особенность роста цепи на таких частицах — зависимость κ_p от условий процесса, природы среды и катализатора. Различия в приводимых в табл. 1 величинах κ_p для ионных пар обусловлены различной структурой активных центров К. п. Реакционная способность активного конца цепи в ионной паре зависит от природы противоиона и от расстояния между компонентами ионной пары. Это пос-

леднее может зависеть от полярности среды, ее способности к специфич. сольватации компонентов пары растворителем или мономером и темп-ры. Количественных данных, отражающих влияние противоиона на кинетику процесса К. п., недостаточно. Получение их затруднено, т. к. обычно неизвестна концентрация растущих ионных пар (исключение составляют «живущие» системы — см. *Живущие полимеры*) и константа их диссоциации на свободные ионы. Последнее обстоятельство может внести существенные ошибки в измеряемые значения k_p из-за высокой реакционной способности свободных ионов, образующихся из ионных пар.

Данных о константах роста цепи k_p для К. п. на цвиттер-ионах, ион-радикалах и неионных частицах в литературе нет.

Энергия активации роста цепи также существенно зависит от степени диссоциации растущих ионных пар. Как правило, диссоциация экзотермична; вследствие этого концентрация свободных ионов, имеющих высокую активность, увеличивается при понижении темп-ры. Это обусловливает отрицательное значение измеряемой энергии активации.

Специфичен рост цепи на ионных парах при К. п. нек-рых азотсодержащих гетероциклов — конидина, хинуклидина и др. В этом случае растущие ионы и ионные пары, имеющие структуру четвертичных аммониевых солей, обладают сравнимой активностью, и в нек-рых случаях k_p для ионных пар даже выше, чем для соответствующих свободных ионов.

Если отрицательный противоион взаимодействует с мономером до реакции последнего с катионом, и такое взаимодействие проявляется в образовании нестойкого промежуточного продукта, то скорость роста может определяться стационарной концентрацией этого продукта или скоростью его образования. Классич. катионная реакция роста цепи электрофильна, но если ее скорость определяется предварительным взаимодействием с отрицательным противоионом, реакция приобретает нуклеофильный характер.

Итальянский ученый Дануссо предложил подразделять такие процессы на положительную и отрицательную К. п.

В случае «пушпульного» механизма реакции мономер поляризуется одновременно обоими полюсами растущего центра, каждый из к-рых воздействует на соответствующий конец присоединяющейся молекулы.

Микроструктура полимерных цепей. Механизм роста цепи определяет стереохимию полимерных цепочек, что, в свою очередь, оказывает существенное влияние на многие макроскопич. свойства полимерного материала.

Стереорегулярные кристаллизующиеся полимеры получены при К. п. лишь для нек-рых простых виниловых эфиров, стирола и его производных, 3-метилбутена и диенов. Наивысшая стереоспецифичность в К. п. достигается при использовании малоактивных катализаторов, низких темп-р и в средах с невысокой диэлектрич. проницаемостью. Согласно точке зрения Натта, пониженная стереоспецифичность катионного процесса по сравнению с анионным обусловлена более легкой диссоциацией ионных пар, бóльшим объемом противоионов, участвующих в координации с растущим концом цепи, а также склонностью карбкатионов к изомеризации. Последний процесс в значительной степени обусловливает образование разветвленных полимеров при К. п. олефинов в присутствии протонных к-т.

Из катализаторов К. п. лишь галогениды Фриделя — Крафтса приводят к стереорегулярным цепям (чаще всего эфират BF_3); особенно сильный стереорегулирующий эффект при К. п. диенов проявляют комплексы $MeSO_4\ nH_2O \cdot H_2SO_4$, где Me=Fe, Al, Mg, Cr.

Ограничение роста цепи. Во многих случаях К. п. образуются продукты невысокой мол. массы, что свидетельствует об интенсивном протекании при К. п. реакций передачи и обрыва цепей. Часто при К. п. передачу и обрыв цепей можно разделить лишь весьма условно, т. к. при обрыве происходит регенерация катализатора, к-рый способен вызвать дальнейшую К. п.

Ограничение роста цепи может произойти при взаимодействии активного центра с противоионом, мономером, растворителем, примесями или полимером. Реакции с противоионом м. б. следующих двух типов.

1. Нейтрализация заряда на конце цепи (истинный кинетич. обрыв). При этом следует различать мономолекулярные реакции (30, 31), протекающие в пределах ионных пар, и бимолекулярные реакции (32, 33) с донорами анионов или со свободными анионами:

$$\sim M^+,\ A^- \longrightarrow \sim MA \qquad (30)$$

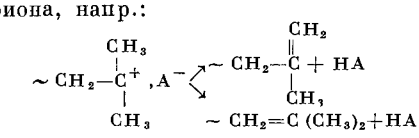
$$\sim M^+,\ BA^- \longrightarrow \sim MB + A \qquad (31)$$

$$\sim M^+,\ A^- + BX \longrightarrow \sim MX + BA \qquad (32)$$

$$\sim M^+,\ A^- + X^- \longrightarrow \sim MX + A^- \qquad (33)$$

где B — основание, являющееся частью катализатора.

2. Протонирование противоиона или реакция с частью противоиона, напр.:



(34)

Реакции (30—33) часто происходят в системах, где К. п. возбуждается излучением высокой энергии или к-тами HX, где X=Cl, Br, F. В присутствии HX эти процессы протекают тем чаще, чем прочнее вновь образующаяся химич. связь Me — X и чем менее стабилен противоион X^-.

Иногда реакции (32—33) идут с противоионами, образованными из апротонных к-т. Напр., BCl_3 из-за слабости связи B — Cl легко участвует в обрыве цепи по схеме:

$$\sim M^+,\ BCl_3\overline{O}H \longrightarrow \sim M{-}Cl + BCl_2OH \qquad (35)$$

Однако до настоящего времени необратимый обрыв доказан лишь для случаев К. п. изобутилена и стирола на нек-рых металлгалогенидах и протонных к-тах. Если растущей частицей является оксониевый ион, реакции (30—33) встречаются очень редко. Все типы мономеров, участвующих в К. п., склонны к реакции (34). Если соединение HA имеет ярко выраженный кислотный характер, то оно способно иногда снова инициировать К. п., и реакция (34) является передачей цепи.

При К. п. очень большую роль играет передача цепи на мономер:

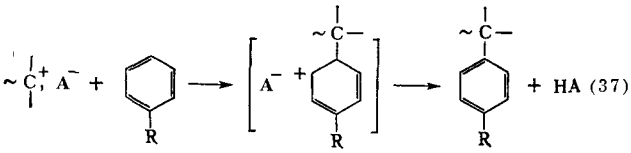
$$\sim M^+,\ A^- + M \longrightarrow \sim M^+HM^+,\ A^- \qquad (36)$$

В большинстве случаев К. п. интенсивность протекания этой реакции определяет мол. массу образующихся продуктов. Однако при К. п. нек-рых кислородсодержащих циклов, напр. тетрагидрофурана, передача на мономер отсутствует.

Особенность реакции передачи цепи — зависимость ее константы скорости от условий процесса, что связано, по-видимому, с ролью противоиона A^- в нем. Относительная скорость передачи цепи на мономер растет с кислотностью катализатора в ряду $TiCl_4 > SnCl_4 > FeCl_3 > BF_3Et_2O$ и падает с увеличением полярности среды. Передача на мономер при К. п. встречается чаще, чем в анионной или радикальной полимеризации.

В общем случае, несмотря на бóльшую скорость К. п. по сравнению с радикальной полимеризацией, длина макромолекул, образующихся в катионных процессах, оказывается меньше, чем в радикальных, что в большой степени определяется интенсивностью протекания реакции (36).

Характерной для К. п. является передача цепи на растворители, например ароматич. углеводороды, протекающие через стадию протонирования или алкилирования ароматич. ядра с последующим отщеплением протона от продукта первичного взаимодействия:



(37)

При проведении К. п. в среде галогенпалкилов также возможна реакция передачи:

$$\sim M^+ + RX \longrightarrow \sim MX + R^+ \qquad (38)$$

В случае присутствия в катионной полимеризующейся системе таких активных примесей, как вода или спирт, бóльшая доля растущих цепей гибнет на них, напр.:

$$\sim \overset{|}{\underset{|}{C}}{}^+ \xrightarrow{H_2O} \sim \overset{|}{\underset{|}{C}}OH + H^+ \xrightarrow{H_2O} H_3O^+ \qquad (39)$$

$$\sim \overset{+}{O}{=}CH_2 + H_2O + M \longrightarrow \sim OCH_2OH + HM^+ \qquad (40)$$

Вновь образующиеся ионы HM^+ могут иметь активность, отличающуюся от активности $\sim M^+$.

При взаимодействии растущей цепи с примесями можно ожидать появления новых катионов, неспособных к дальнейшему росту, напр.:

$$\sim M^+ + R_3N \longrightarrow \sim MR_3N^+ \qquad (41)$$

Подобный процесс наблюдался при К. п. пропилена.

Передача цепи на полимер может происходить как с разрывами цепи полимера, так и без него. Пример второй реакции — полимеризация пропилена, при к-рой образуется разветвленный полимер вследствие переноса гидридного иона от «мертвого» полимера к вторичному иону карбония.

Передача цепи с разрывом интенсивно протекает при К. п. циклич. ацеталей и окисей, альдегидов, лактамов, лактонов (см. *Передача цепи*). Схема акта такова:

$$\sim \overset{+}{R'} + \sim R''{-}X{-}R''' \longrightarrow \sim R'{-}X{-}R''' + \sim \overset{+}{R''}$$

$$\sim \overset{+}{R'} + \sim \overset{+}{R''} \longrightarrow \begin{cases} \sim R' \sim + \overset{+}{R''} - \overset{+}{R''} \\ \sim R'' + \sim R' - \overset{+}{R''} \end{cases} \qquad (42)$$

где X — гетероатом (O, S, N, P, Si).

Реакция (42) является, по-видимому, одним из наиболее общих методов модификации основной и боковой цепей полимера. Проведение этой реакции в ходе полимеризации или с уже готовыми гомополимерами является методом для получения блоксополимеров с самым различным составом и чередованием блоков или гомополимеров с заданными концевыми группами. Передача цепи с разрывом играет очень важную роль при К. п., т. к. оказывает определяющее влияние на молекулярно-массовое распределение продуктов.

В К. п. распространен также случай передачи цепи при взаимодействии активных центров процесса с мономером, растворителем или полимером — отрыв гидридного (H^-) или метидного ($\overline{C}H_3$) ионов.

Скорости и характер реакций ограничения роста цепи при К. п. зависят от активности растущего катиона и стабильности противоиона. При оптимальном сочетании этих величин ограничение роста цепи практически не происходит, т. е. образуются *живущие полимеры*. Такой процесс происходит, напр., при К. п. стирола в жидком SO_2, что связано с прочной сольватацией (и, следовательно, дополнительной стабилизацией) противоиона молекулами растворителя. В других случаях К. п. углеводородов растущие катионы, по-видимому, слишком активны, а противоионы недостаточно стабильны для реализации «живущей» системы. При полимеризации с участием более стабильных оксониевых и сульфониевых ионов найдено существование «живущих» цепей для тетрагидрофурана, диоксолана и тиоокисей. Противоионами в этих системах были комплексные анионы типа $[SbF_6]^-$, $[BF_3OR]^-$, $[SbCl_6]^-$, $[ClO_4]^-$ или $[PF_6]^-$.

Роль среды и добавок. Влияние среды в ионной полимеризации можно в основном свести к двум эффектам: 1) стабилизация образующихся заряженных частиц, 2) изменение реакционной способности активных центров.

Стабилизация за счет среды необходима при возникновении активных центров процесса, т. к. в этом случае компенсируются энергетич. потери на гетеролиз химич. связей при образовании инициирующих ионов. Изменение реакционной способности активных центров в различных средах происходит за счет: а) влияния полярности среды, б) ее сокаталитич. действия, в) специфич. сольватации, г) образования комплексов с компонентами системы.

В К. п. принято считать, что среди этих факторов (не считая химич. действия среды как сокатализатора) доминирующим является полярность среды. Обычно в К. п. при увеличении полярности среды скорость процесса и мол. масса образующегося полимера возрастают. Так, в системе стирол — $SnCl_4$ — растворитель скорость полимеризации возрастает в ~100 раз, а мол. масса в 5 раз при переходе от бензола (диэлектрич. проницаемость 2,3) к нитробензолу (диэлектрич. проницаемость 36).

Характер зависимости скоростей различных элементарных стадий К. п. от полярности среды определяется характером взаимодействующих частиц (ионы, полярные или неполярные молекулы). Увеличение полярности среды обычно увеличивает скорость инициирования и уменьшает скорость обрыва цепи. Для стадии роста трудно сказать что-нибудь определенное, поскольку увеличение среднего расстояния между компонентами ионной пары должно привести к увеличению константы скорости роста, однако степень изменения реакционной способности ионных пар в зависимости от расстояния между катионом и анионом пока неизвестна.

Сольватирующая способность растворителя также влияет на кинетику К. п. Так, молекулы растворителя, способные к комплексообразованию с молекулами катализатора, могут сильно изменить и в нек-рых случаях совершенно подавить его активность. Напр., *о*-нитротолуол и этиловый спирт имеют близкую диэлектрич. проницаемость, однако в среде этилового спирта, в отличие от полимеризации в *о*-нитротолуоле, К. п. не идет. Другой пример сольватации — полимеризация в средах ароматич. углеводородов, к-рые являются донорами электронов и вследствие этого способны сольватировать молекулы акцепторов электронов — катализаторов К. п. Парафиновые углеводороды и бензол имеют близкую диэлектрическую проницаемость, однако К. п. в бензоле протекает, как правило, с бóльшими скоростями, чем в парафиновых углеводородах, вследствие лучшей сольватации растущих частиц.

К. п. очень чувствительна к малым количествам примесей, что обусловливает трудность получения воспроизводимых результатов. При малых концентрациях примеси наблюдается, как правило, увеличение общей скорости процесса, что связано обычно с ее сокаталитич. действием. Увеличение концентрации примеси приводит к обратному эффекту, обусловленному реакциями ограничения роста цепи.

Катионная сополимеризация

Катионная сополимеризация в большой степени подчиняется закономерностям, хорошо известным для радикальной сополимеризации.

Таблица 2. Относительная реакционная способность некоторых мономеров при катионной сополимеризации

M_1	M_2	r_1	r_2	Условия процесса		
				Инициатор	Среда	Темп-ра, °C
α-Метилстирол	Изопрен	7,1	1,6	$SnCl_4$	Этилхлорид	0
α-Метилстирол	Винил-2-хлорэтиловый эфир	5,03	0,33	$SnCl_4$	Бензол	30
α-Метилстирол	*n*-Хлорстирол	15,5	0,35	$SnCl_4$	CCl_4	0
Изобутилен	Стирол	3	0,6	—	—	—90
»	*n*-Хлорстирол	1,0	1,0	$AlBr_3$	*н*-Гексан	0
»	Изопрен	2,5	0,4	$AlCl_3$	CH_3Cl; C_2H_4	—100
»	Бутадиен	115	0,01	$AlCl_3$	CH_3Cl	—100
Винил-*н*-бутиловый эфир	Аценафтилен	1,3	0,38	$BF_3\ Et_2O$	Бензол	30
3,3-*бис*-Хлорметилоксациклобутан	β-Пропиолактон	38±3	0,6±0,05	$BF_3 \cdot Et_2O$	—	0
»	»	16±3	0,05±0,5	$BF_3\ Et_2O$	—	—50
Тетрагидрофуран	»	2,9±0,5	0,4±0,2	$BF_3 \cdot H_2O$	—	0

Для выражения относительных скоростей реакций мономеров M_1 и M_2 пользуются обычным соотношением Майо — Льюиса.

Для большинства случаев катионной сополимеризации произведение $r_1\ r_2$ лежит в пределах 0,5—5,0, но чаще всего оно близко к единице. Это указывает на статистич. картину присоединения сомономеров друг к другу. Однако при сополимеризации кислородсодержащих циклов такая простая картина нарушается вследствие протекания реакций передачи цепи с разрывом.

В табл. 2 представлены нек-рые данные по катионной сополимеризации различных соединений. Особенность этого процесса — зависимость значений константы сополимеризации от условий. Влияние среды и типа противоиона в этом случае сложнее, чем для гомополимеризации. Кроме зависимости r_1 и r_2 от полярности среды, существенный вклад в конечный брутто-состав и распределение звеньев в сополимере вносит специфич. сольватация активных центров полимеризации одним из мономеров. В катионной сополимеризации мономеров, диэлектрич. проницаемость к-рых равна или выше, чем у среды, замечено, что более полярные мономеры проявляют повышенную активность. Этот эффект связан, по-видимому, со сравнительно большим содержанием полярного сомономера в сольватной оболочке активных центров. Очень важную роль играет также сокатализатор, формирующий структуры противоиона. Противоионы различной химич. природы могут неодинаково «пропускать» сомономеры к растущему катиону вследствие стерических или электростатич. препятствий.

Разработан новый метод получения блоксополимеров сополимеризацией живущих макрокатионов с живущими макроанионами. Так, взаимодействием молекул политетрагидрофурана, имеющих на обоих концах активные оксониевые частицы, с молекулами живущего полистирола удалось получить блоксополимеры типа $\sim(St)_m—(ТГФ)_n\sim$.

Катионная сополимеризация изучалась меньше радикальной, и количественных данных, характеризующих процесс, пока недостаточно.

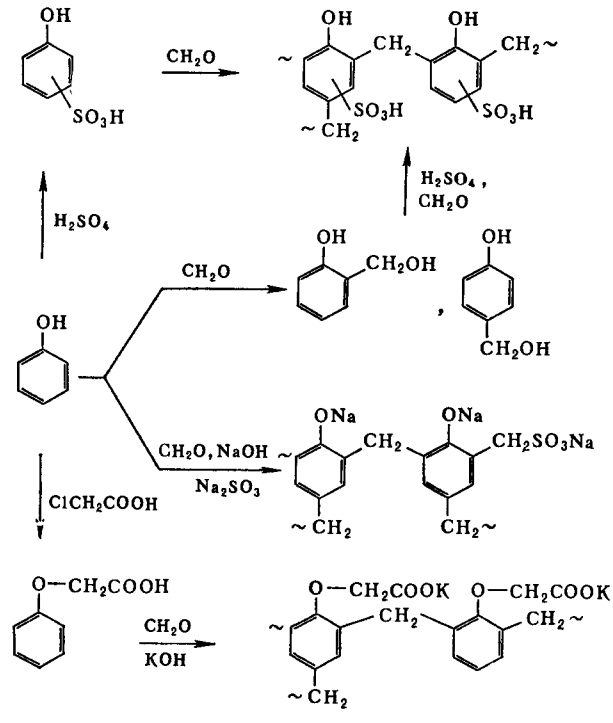
Лит.: Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, пер. с англ., М., 1966; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 3, N. Y.— [a. o.], 1965, p. 35, Розенберг Б. А., Людвиг Е. Б., в сб.: Успехи химии полимеров, М., 1966, Фурукава Д., Саегуса Т., Полимеризация альдегидов и окисей, пер. с англ., М., 1965; Арест-Якубович А. А., в сб. Успехи химии полимеров, М., 1966; Whitmore F. C., Ind. Eng. Chem., 26, № 1, 94 (1933), Кеннеди Д. П., Лангер А. В., Усп. хим., 36, № 1, 77 (1967); Шварц М., Анионная полимеризация, пер. с англ., М., 1971, Williams F., Disc. Faraday Soc., № 36, 258(1963), J. Am. Chem. Soc., 87, № 2, 199 (1965): J. Chem. Phys., 44, № 12, 4377 (1966), J. Polymer Sci., pt B, 3, № 5, 363 (1965), Ерусалимский Б. Л., Усп. хим., 32, № 12, 1458 (1963), Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л., Физика и химия макромолекул, М.— Л., 1965, Reppe D. Ca., Qurt. Revs, 8, № 1, 88 (1954), Ениколопян Н. С., в кн. Химическая кинетика и цепные реакции, М., 1966, с. 431, Ерусалимский Б. Л., Ионная полимеризация полярных мономеров, Л., 1970.

Н. С. Ениколопян,
Э. Ф. Олейник.

КАТИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ, смоляные катиониты (cation-exchange resins, Kationenaustauscherharze, résines échangeuses des cations) — синтетические органич. *иониты*, способные обменивать катионы. К. с. представляют собой твердые ограниченно набухающие высокомолекулярные поликислоты. Отрицательный заряд молекулярного каркаса (матрицы) К. с. компенсируется подвижными противоионами (катионами). Катиониты классифицируют в соответствии с общими принципами классификации ионообменных смол: по строению матрицы, типу ионогенных групп и степени их диссоциации, способу получения, различным физическим и технологич. признакам (см. *Ионообменные смолы*).

Синтез. К. с. получают поликонденсацией или полимеризацией мономеров, содержащих ионогенные группы или группы (эфирные, амидные и др.), к-рые легко превращаются в ионогенные, а также путем полимераналогичных превращений высокомолекулярных соединений.

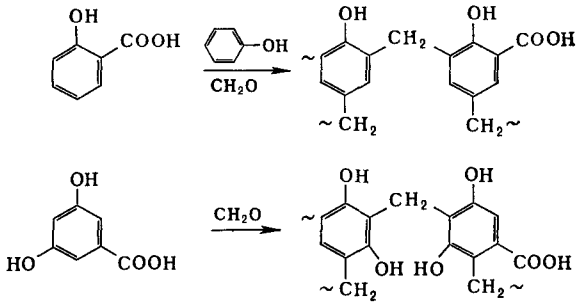
Поликонденсационные К. с. обычно получают взаимодействием фенолов или их производных с альдегидами:



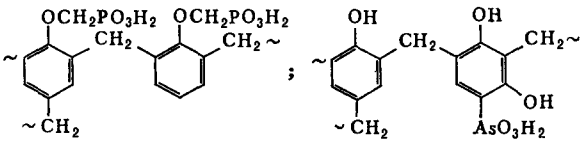
Широко известны поликонденсационные К. с. этого типа, содержащие карбоксильные группы и сульфогруппы. Фенол частично или полностью м. б. заменен

другими одно- или многоатомными соединениями фенольного типа (резорцином, нафтолом и др.) и их производными. Наиболее часто в синтезе поликонденсационных К. с. в качестве альдегида применяют формальдегид. Вместо него или наряду с ним используют другие ароматич. и алифатич. альдегиды, в том числе содержащие ионогенные группы. Так получены сульфокатиониты щелочной поликонденсацией натриевой соли 2,4-бензальдегиддисульфокислоты (и добавкой формальдегида) с фенолами, а также калиевой соли ацетальдегиддисульфокислоты или ее монохлорпроизводного с фенолами. Ряд сульфокатионитов синтезирован поликонденсацией сульфонатов фурфуралиденкетонов, получаемых обработкой кетонов сульфитом натрия, с фурфуролом или другими альдегидами, а также сульфированием поликонденсационных полимеров на основе соединений, содержащих фурановый цикл (фурфурола, фурфурилового спирта, сополимеров фурфурола и стирола). При сульфировании твердых продуктов поликонденсации из-за побочной реакции окисления в К. с., помимо сульфогруппы, образуются карбоксильные группы. Весьма дешевые К. с. получают из отходов целлюлозного производства и лигносульфоновых к-т. В синтезе поликонденсационных К. с. используют также производные нафталина, напр. нафталинсульфокислоту, и другие ароматич. соединения, способные к образованию метилольных производных.

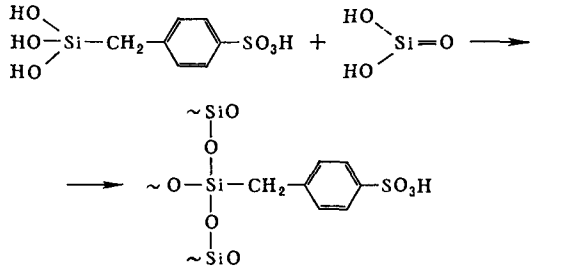
Слабокислотные К. с. с карбоксильными и фенольными группами получены на основе салициловой и 1,3,5-резорциновой к-т:



К. с., содержащие одновременно карбоксильные группы и сульфогруппы, получают поликонденсацией смеси соответствующих замещенных фенолов и альдегидов. Синтезированы поликонденсационные К. с. с фосфоно- и арсоногруппами:

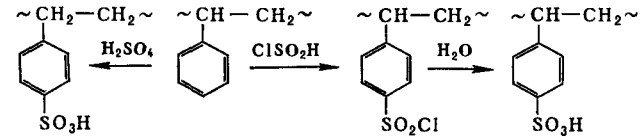


Поликонденсацией *n*-бензилтриолсилансульфокислоты с ортокремневой к-той могут быть получены кремнийорганические К. с., отличающиеся повышенной термостойкостью:

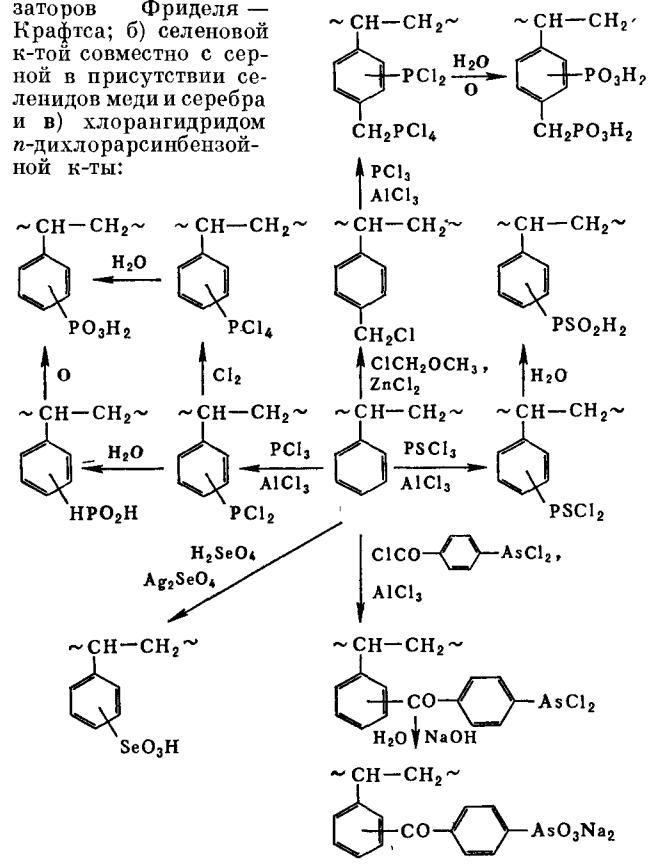


Полимеризационные К. с. благодаря повышенной хим- и термостойкости и однородности структуры получили большее распространение, чем поликонденсационные.

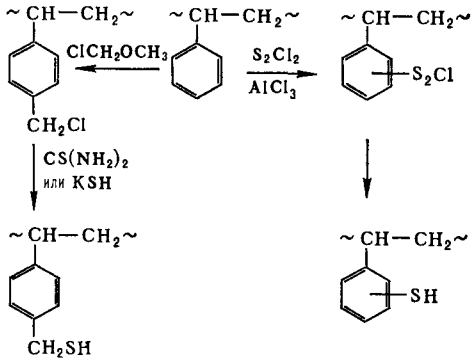
Большинство промышленных К. с. синтезируют путем полимераналогичных превращений высокомолекулярных соединений. Сополимеризацией винилароматич. соединений (стиролы, винилнафталин, аценафтен) с диеновыми (дивинилбензол, диметакрилаты гликолей или бисфенолов, бутадиен и др.) получают трехмерный макромолекулярный каркас, после чего в сополимер вводят ионогенные группы. Чаще всего синтез К. с. осуществляют на основе суспензионного или гранульного сополимера стирола с дивинилбензолом (см. *Дивинилбензола сополимеры*). Наиболее распространенные сульфокатиониты получают сульфированием набухшего в подходящем растворителе сополимера конц. серной к-той или олеумом в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса или Ag_2SO_4; кроме того, используют хлорсульфоновую к-ту:



Фосфорилированием дивинилбензол-стирольного сополимера с последующим гидролизом и окислением получают фосфоновокислотные К. с. Предварительное хлорметилирование сополимера позволяет ввести остаток фосфоновой к-ты не только в ядро, но и в боковую группу. К. с. с фосфор-, селен- и мышьяксодержащими кислотными группами получают также обработкой сополимера: а) тиохлоридом фосфора в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса; б) селеновой к-той совместно с серной в присутствии селенидов меди и серебра и в) хлорангидридом *n*-дихлорарсинбензойной к-ты:



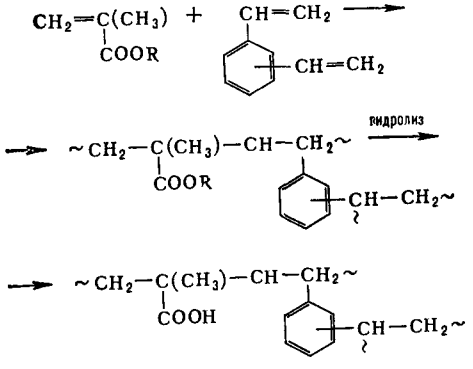
Введение сульфгидрильных (тиольных) групп в стирол-дивинилбензольную матрицу приводит к образованию селективного катионита, являющегося также *электронообменным полимером*:



Бифункциональные К. с. можно получать в две стадии, напр. фосфорилированием предварительно сульфированного сополимера.

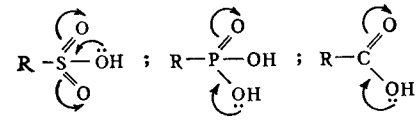
К. с. получают также сульфированием *бутадиен-стирольных каучуков* и резин. Сульфированием полиакрилатов (см. *Акрилатов полимеры*) синтезированы бифункциональные К. с. с карбоксильными группами и сульфогруппами. Ряд К. с. получен обработкой *поливинилового спирта* и его производных полифункциональными к-тами; однако такие катиониты не получили широкого распространения из-за невысокой химич. и термич. стойкости. Кроме того, применение полифункциональных к-т без предварительной нейтрализации их аминами приводит к образованию поперечных связей, количество которых трудно контролировать. К этому типу К. с. близки катиониты на основе целлюлозы.

Полимеризацию мономеров с ионогенными группами используют при синтезе малых партий К. с., предназначенных для научных и специальных целей. Эти мономеры хорошо сополимеризуются и позволяют легко регулировать степень сшивки сополимеров, что дает возможность получать смолы заранее заданной структуры. Так получены К. с. на основе производных акриловой, стиролсульфоновой, винилфосфоновой, стиролборной, стиролкремневой, стиролкарбоновой, стиролфосфоновой и α-фенилвинилфосфоновой к-т. Недостаток этого способа — ограниченная доступность мономеров. Наибольшее распространение из К. с. этой группы имеют карбоксилсодержащие катиониты, получаемые сополимеризацией метилакрилата или метилметакрилата со сшивающими агентами с последующим щелочным или кислотным гидролизом:



Свойства. На обменную емкость К. с. сильно влияют различные факторы: степень набухания, темп-ра, вид обмениваемого иона, ионная сила внешнего р-ра и др. (см. *Ионный обмен*).

Кислотная сила катионита зависит от вида заместителей у центрального атома функциональной группы и от способности его к передаче электрич. эффектов. Важнейшие ионогенные группы К. с. имеют следующую структуру:



Электроотрицательность системы центрального атома сильно зависит от количества оксидных атомов кислорода. В сульфогруппе суммарное смещение электронов под влиянием оксидных атомов кислорода значительно сильнее, чем в карбоксильных и фосфоновых группах, поэтому она легче диссоциирует. Функциональная сила определяется значением pK (K — константа диссоциации ионогенной группы). Знание pK ионита позволяет правильно выбирать условия эксплуатации К. с. Так, для наиболее полного использования обменной емкости в статич. условиях следует выбирать область pH≫pK+2, в к-рой К. с. диссоциированы практически полностью (на 99%). Ниже приведены кажущиеся значения pK для ионогенных групп, наиболее часто встречающихся в К. с.:

$$-SO_2O^-H^+ \quad \ldots <1 \quad -COO^-H^+ \quad \ldots 4{,}6$$

$$-P(O)\begin{cases} O^-H^+ \\ OH \end{cases} \ldots 2{,}6-3{,}2 \quad -ArO^-H^+ \ldots 9-10$$

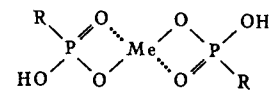
$$-P(O)\begin{cases} O^-H^+ \\ O^-H^+ \end{cases} \ldots 7{,}4-8{,}2$$

(Ar — ароматическая группировка).

Существенное влияние на кислотно-основное равновесие оказывает пористость К. с. Значительно большее содержание в пористых и макропористых К. с. свободной воды по сравнению с гидратационной повышает активность ионов в фазе геля и увеличивает скорость сорбции и установления равновесия.

Одно из наиболее важных свойств К. с.— способность к избирательному поглощению катионов из многокомпонентных смесей. С повышением темп-ры селективность падает, что связано с увеличением степени набухания К. с. и уменьшением разницы объемов гидратированных ионов. С увеличением валентности замещаемого иона подвижность его в фазе К. с. уменьшается, что значительно повышает селективность. Весьма большую роль играет степень насыщения К. с. замещаемыми ионами. Например, для катионообменника с карбоксильными группами в Na-форме при замене 50% ионов Na^+ на Ca^{2+} избирательность по сравнению с начальным периодом сорбции возрастает в 500 раз.

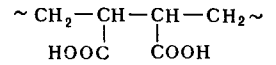
Большая избирательность фосфорнокислых К. с. к ионам поливалентных металлов объясняется способностью фиксированных ионов к образованию дополнительной координационной связи.

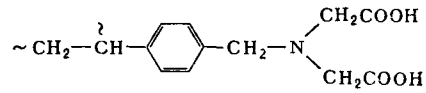


(R — группировка, входящая в состав макромолекулярного каркаса К. с.). Образующийся комплекс прочен в интервале pH от 14 до 2. Бифункциональные фосфорсодержащие К. с. с ионогенными группами — $P(O)(OH)_2$ занимают промежуточное положение по кислотности между слабокислотными и сильнокислотными. Первая ступень диссоциации бифункциональных фосфорнокислых катионитов является сильнокис-

лотной (универсальной), а вторая — слабокислотной (селективной), способной, аналогично карбоксильным группам, к образованию донорно-акцепторных комплексов. Монофункциональные катионы с ионогенными группами — P(O)(X)(OH), где X=R, OR, в отличие от бифункциональных, не образуют прочных комплексов. Кислотность их ниже, поскольку при введении электронодонорного заместителя сила функциональных групп падает.

Многие К. с., содержащие карбоксильные группы, являются *комплексообразующими ионообменными смолами*. Типичными примерами К. с. этого типа могут служить иониты с карбоксильными группами, расположенными «попарно», т. е. у соседних атомов углерода в алифатической цепи, или с аминодиацетатными группировками:





Для наиболее распространенных типов К. с. определены ряды сродства противоионов и построены шкалы селективности. Напр., к сульфосмолам сродство ка-

Таблица 1. Характеристика катионообменных смол отечественных марок

Марка	Статич обменная емкость по 0,1 н NaOH ($CaCl_2$), *мг-экв/г*	Уд. объем набухшего катионита *, *мл/г*	Функциональные группы	Основное сырье **
Полимеризационные сульфокислотные смолы				
КУ-2	4,9—5,1 (4,6—4,8)	2,8—3,0	$-SO_3H$	Стирол, ДВБ
КУ-3	5,5 (5,2)	2,5—3,0	$-SO_3H$	Винилнафталин, ДВВ
КУ-4	5,6 (5,4)	3,0	$-SO_3H$	Аценафтилен, ДВБ
СДВ	4,2 (4,0)	3,5—4,0	$-SO_3H$	Стирол, ДВБ
СВС	2,3—2,7 (2,5)	2,5—3,0	$-SO_3H$	Бутадиен-стирольный каучук
СБС-Р	3,2 (2,5)	1,9—2,0	$-SO_3H$, —OH, —COOH	Вутадиеновая резина
СМ-12	4,5	—	$-SO_3H$, —COOH	Малеиновый ангидрид, стирол, ДВБ
СХВ	6,8 (3,5—4,2)	1,9—3,0	$-SO_3H$, —COOH	Поливинилхлорид
СЭ	4,9 (3,9)	—	$-SO_3H$, —COOH	Полиэтилен
Полимеризационные фосфорнокислотные смолы				
КФ-1	5,0 (0,5)	2,7	$-PO_3H_2$	Стирол, ДВВ
КФ-2	7,0 (1,0)	2,7	$-PO_3H_2-CH_2-CH_2PO_3-H_2$	Стирол, ДВБ
КФ-3	3,5 (0,5)	3,0	$-PO_3H_2$	Винилнафталин, ДВБ
КФ-4	5,5 (1,0)	3,0	$-CH_2PO_3H_2$	Винилнафталин, ДВБ
СФ	10,2	3,5	$-PO_3H_2$	Стирол, ДВБ
СФ-М	10,2—10,8	1—10	$-PO_3H_2$	Дихлорангидрид стиролфосфоновой к-ты, ДВБ
Полимеризационные карбоксильные смолы				
КБ-1	10,0	2,7	—COOH	Метакриловая к-та, ДВБ
КБ-2	10,0	—	—COOH	Метилакрилат, ДВБ
КБ-3	6,7 (0,1)	2,8	—COOH	Акрилонитрил, ДВБ
КБ-4	8,5—9,5 (0,1)	2,5—4,0	—COOH	Метилметакрилат, ДВВ
СГ-1	8,9	2,0—2,5	—COOH	Метилметакрилат, ДВБ
КС-1	10,0 (1,0)	2,8	—COOH	Малеинов. ангидрид, метилакрилат, ДВБ
КН	6,0	—	—COOH	Акрилонитрил, ДВБ
КМ	7,4—7,6	—	—COOH	Метакриловая к-та, ДВБ
КМД (КМГ)	7,8—8,8	—	—COOH	Метакриловая к-та, ДВБ
КМТ, КМДА, КМТБ	10,1 (0,4)	3,5	—COOH	Метакриловая к-та, акриламиды
КР	7,7	—	—COOH	Метакриловая к-та, ДВБ
Поликонденсационные сульфокислотные смолы				
КУ-1	4,2—4,7 (2,0—2,5)	2,7—3,0	$-SO_3H$, —OH	Фенолсульфокислота, формальдегид
КУ-5	3,0 (2,5)	5,7	$-SO_3H$	Нафталинсульфокислота, формальдегид
КУ-6	5,5 (3,4)	2,7	$-SO_3H$, —COOH	Аценафтен, формальдегид
КУ-7	5,5 (3,2)	3,0	$-SO_3H$, —OH	Фенол, бензальдегид, 2,4-дисульфокислота, формальдегид
КУ-8	6,0 (4,0)	5,0	$-SO_3H$, —OH	Фенол, алифатические сульфоальдегиды, формальдегид
СН	6,5 (3,9)	3,0	$-SO_3H$, —OH	Фенольные новолаки
ССФ	3,9—4,0	3,7	$-SO_3H$, —OH	Стирол, формальдегид
МСФ-3	4,3 (1,8)	2,8	$-SO_3H$, —OH	Хлорбензолсульфокислота, формальдегид
МСФ	3,0 (2,4)	5,0—7,0	$-SO_3H$	Нафталин, формальдегид
КУ-6Ф	5,6 (3,8)	3,0	$-SO_3H$, —COOH	Аценафтен, фенол, формальдегид
КУ-9	6,0 (3,5)	5,0	$-SO_3H$, —COOH	Фенол, сульфокислоты кетонов, формальдегид
КУ-21	5,5 (4,5)	4,0	$-SO_3H$	Нафталинсульфокислоты, формальдегид
Поликонденсационные карбоксильные смолы				
КБ-5	7,5	6,0	—COOH, —OH	Монохлоруксусная к-та, резорцин, формальдегид
КРФУ, КФФУ, КРФФУ	2,5—4,0	2,5—3,2	—COOH, —OH	Монохлоруксусная к-та, резорцин, фенол
КФУА	3,0—3,3	2,2—2,5	—COOH, —OH	Феноксиуксусная к-та, анизол, формальдегид
КФУХ	3,0—3,5	2,5—2,7	—COOH, —OH	Феноксиуксусная к-та, *п*-хлорфенол, формальдегид
КФУ	4,8—6,0	3,0—4,0	—COOH, —OH	Феноксиуксусная к-та, фенол, формальдегид
Поликонденсационные фосфорнокислотные и мышьяковокислые смолы				
РФ	5,0	—	$-PO_3H_2$, —OH	Фенол, резорцин, формальдегид
ВФ	4,5	3,0—3,5	$-PO_3H_2$	Поливиниловый спирт
АР	3,0	1,5—1,6	$-ASO_3H_2$, —OH	Оксифенилкрезоловая к-та, формальдегид

* Насыпной вес К.с. колеблется в пределах 0,3—0,8 *г/мл*. ** ДВБ — дивинилбензол.

Таблица 2. Катионообменные смолы, выпускаемые за рубежом *

Торговое название (страна)	Обозначение марки			
	полимеризационные сильнокислотные смолы на основе стирола (функциональная группа — SO_3H)	полимеризационные слабокислотные смолы на основе акриловых мономеров (функциональная группа — COOH)	поликонденсационные сильнокислотные смолы на основе фенола (функциональные группы — SO_3H, —OH)	поликонденсационные слабокислотные смолы на основе фенола (функциональная группа —CH_2COOH)
Алозьон (Франция)	CS	CC	—	—
Амберлит (США, Япония)	IR-120 (122, 124), IR-200 *	IR-50, IRC-84	IR-100, IR-105	—
Диайон (Япония)	SK-1A, SK-18	—	—	—
Дауекс (США)	50, 50 W	—	30	
Дуолит (США, Франция)	C-20 (25, 27), ES-27 **	CS-101	C-3, C-10	CS-100
Имак (Голландия)	C-12, C-26, C-10P **	Z-5	C-11	—
Ионак (США)	C-240	C-270	C-265	—
Кастель (Италия)	C-300	C-100	—	—
Леватит (ФРГ)	S-100 (115), SP-100 ** SP-120 **	CNP *	KSN, PN, CNS ***	CNO
Вофатит (ГДР)	KPS	CP	F, P	CN
Зеролит (Англия)	225	226	215 (315)	216

* Смолы средней кислотности, содержащие группы — PO_3H_2 и (H) PO_2H, выпущены под названием дуолит C-63, C-62 (на основе стирола) и дуолит ES-65 (на основе фенола) ** Макропористые смолы. ***Содержат также карбоксильные группы

тионов возрастает в следующем порядке:

$$Li^+ < H^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Ag^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$$

Сродство растет с увеличением валентности катиона: $Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$. В случае карбоксилсодержащих смол соблюдается аналогичная зависимость при увеличении валентности, но внутри ряда селективности наблюдается обратный порядок:

$$H^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$$

Бифункциональные смолы, напр. фосфорнокислотные с метиленфосфоновыми группами, показывают смешанный порядок селективности: $Th^{4+} \approx U^{4+} > UO_2^{2+}$; $Fe^{3+} > La^{3+} > H^+ > Ca^{2+} > Ba^{2+} > Cs^+ > Rb^+$; $Ca^{2+} > Sn^{2+}$; $Li > Na > K$ (в щелочной среде); $K > Na > Li$ (в кислой среде). Иногда строят логарифмич. шкалы сродства или номограммы коэфф. распределения катионов между К. с. и раствором.

К. с., как и другие иониты, являются ионными проводниками. Их электрич. проводимость обусловлена наличием фиксированных ионов и противоионов, сольватированных находящимся в смоле растворителем. Сухие смолы обладают значительным электрич. сопротивлением.

Электрич. свойства К. с. допускают применение поля постоянного тока для их регенерации. Электрохимич. регенерацию К. с., заряженных щелочными и щелочноземельными металлами, можно осуществлять с применением ионитовых мембран. Такая регенерация позволяет сократить расход регенерирующих р-ров на 60—80%. Наиболее эффективно она проходит на 70—85%, далее эффективность резко падает. Благородные металлы при электрохимич. регенерации К. с. выделяются на катоде в виде тонкого порошка высокой чистоты.

Получил распространение обмен в неводных и смешанных средах. Специфика сольватации в неводных средах обусловливает в ряде случаев обращение порядка селективности на определенных К. с. Обычно при переходе к органич. средам коэфф. диффузии катионов снижаются. В случае равновалентных металлов на сильнокислотных К. с. константы обмена линейно уменьшаются с уменьшением полярности среды. Для реакций нейтрализации и регенерации слабокислотных К. с. зависимости носят экстремальный характер.

Возможны обменные процессы в гетерогенных водно-органич. фазах, напр. между насыщенными водой К. с. и органич. р-рами экстрагентов. Эти обратимые процессы могут быть использованы для сорбции из органич. фазы продуктов экстракции, для регенерации К. с. экстрагентами.

Применение. К. с. находят широкое применение в различных областях науки и техники. С их помощью очищают и селективно извлекают целевые компоненты как органического, так и неорганического происхождения из р-ров сложного состава. Проблема извлечения и концентрирования ценных и токсичных компонентов из р-ров малых концентраций практически не может быть решена без применения ионообменных смол. Различные хроматографич. методы с использованием К. с. позволяют разделять элементы с очень близкими свойствами. Широко известно использование К. с. в смеси с *анионообменными смолами* в процессах получения деминерализованной и деионизированной воды для паросиловых установок, а также при получении особо чистых веществ с электрическим сопротивлением 1—6 *Мом*.

Особенно интенсивно развиваются в последнее время гидрометаллургич. процессы разделения, очистки и концентрирования металлов с использованием К. с., а также бесфильтрационные способы извлечения из рудных пульп.

Большое применение находит блокированный ионный обмен, т. е. молекулярная сорбция на К. с. в недиссоциированной форме. Применяют ионообменный синтез различных реагентов, заключающийся в замене одного катиона соли на другой. К. с. используют как кислотные катализаторы при гетерогенном катализе в жидких и газообразных средах, напр. при этерификации к-т, гидролизе эфиров, конденсации, восстановлении, дегидратации спиртов, инверсии сахаров, окислении, алкилировании ароматич. углеводородов винильными соединениями. Основные преимущества таких катализаторов — отсутствие побочных реакций, легкость регенерации и отделения катализатора, возможность многократного его использования, а также выделения промежуточных продуктов (см. *Катализаторы полимерные*).

Использование К. с. для аналитич. целей позволяет сконцентрировать катионы и провести точный анализ элюата; чрезвычайно просты методы анализа к-т в смеси с их солями.

Лит. Гельферих Ф., Иониты, пер. с нем., М., 1962; Салладзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С., Ионообменные высокомолекулярные соединения, М., 1960, Тремийон В., Разделение на ионообменных смолах, пер. с франц., М., 1967.

См. также лит. к ст. *Иониты, Ионообменные смолы, Ионный обмен.*

Ю. А. Лейкин.

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ (natural rubber, Naturkautschuk, caoutchouc naturel).

Содержание.

Классификация каучука 1001
Химический состав каучука 1001
Структура и физические свойства каучука 1002
Химические свойства каучука 1002
Получение каучука 1004
Переработка каучука 1005
Резиновые смеси 1006
Вулканизация 1008
Свойства вулканизатов 1009
Применение каучука 1009

Каучук натуральный — продукт растительного происхождения, содержащийся в млечном соке (латексе) каучуконосных растений или в виде отдельных включений в клетках их коры и листьев. К. н. добывают гл. обр. из латекса бразильской гевеи, к-рая произрастает на плантациях, расположенных преимущественно в странах Юго-Восточной Азии.

Классификация каучука. Согласно международной классификации, К. н. подразделяют на 8 типов и 35 сортов. Тип определяется исходным сырьем и методом получения К. н., сорт — качеством каучука, к-рое оценивают на основании внешнего осмотра и сопоставления с эталонным образцом. Важнейшие типы К. н.— рифленый смокед-шит, светлый креп и коричневый креп. Кроме К. н. этих типов, производят 5 типов каучука более низкого качества.

Существует также т. наз. технич. классификация К. н. по его *пласто-эластическим свойствам* и скорости вулканизации (табл. 1).

Таблица 1. Техническая классификация натурального каучука

Группа	Вязкость по Муни	Модуль вулканизата * при растяжении 600%, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	Маркировка
Жесткие, быстро вулканизующиеся	>87	>5 (>50)	Синий круг
Среднежесткие со средней скоростью вулканизации	73—87	3—5 (30—50)	Желтый круг
Мягкие, медленно вулканизующиеся	<73	<3 (<30)	Красный круг

* Вулканизация 40 *мин* при 127 °С.

Особую группу составляют каучуки с улучшенной шприцуемостью и каландруемостью (т. наз. каучуки SP), к-рые получают из смесей невулканизованного и вулканизованного латексов (смокед шит SP, креп SP, листы воздушной сушки SP, коричневый креп SP и каучук РА-80).

Химический состав каучука. Основная составная часть К. н. (~93—94%) — углеводород каучука, к-рый рассматривают как полиизопрен $[-C_5H_8-]_n$. К. н. содержит также некаучуковые компоненты (табл. 2).

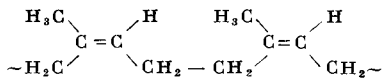
Таблица 2. Содержание некаучуковых компонентов в натуральном каучуке (в % по массе)

Компоненты	Смокед-шит	Светлый креп
Ацетоновый экстракт	1,50—3,50	2,20—3,50
Азотсодержащие вещества	2,20—3,50	2,30—3,70
Зола	0,15—0,85	0,20—0,90
Влага	0,20—0,85	0,10—0,90

В состав ацетонового экстракта входят (%): олеиновая и линолевая к-ты — 45, стеариновая к-та — 6 (эти к-ты являются диспергаторами ингредиентов и активаторами вулканизации резиновых смесей из К. н.), стерины — 8, их эфиры — 3 и глюкозиды — 7. В ацетоновом экстракте содержатся также каротин (0,002%) и нек-рые вещества основного характера, к-рые защищают К. н. от светового старения, и соединения состава $C_{27}H_{42}O_3$ и $C_{20}H_{30}O$ (0,08—0,16%), являющиеся ингибиторами окисления К. н.

Азотсодержащие вещества состоят, по-видимому, гл. обр. из белков, а также продуктов их разложения — аминокислот. Белковые вещества ускоряют вулканизацию К. н., защищают его от старения и повышают набухание резин в воде. Зола содержит соединения Na, K, Ca, Mg, P, Fe, а также следы Cu (≤0,0008%) и Mn (≤0,001%). к-рые являются сильными катализаторами окисления К. н. Соли Fe также ускоряют окисление.

Структура и физические свойства каучука. Макромолекулы К. н. содержат 98—99% звеньев изопрена, присоединенных в положении 1,4-*цис*:



Остальные звенья изопрена присоединены в положении 3,4. В макромолекулах К. н. имеются небольшие количества кислородсодержащих функциональных групп. Ненасыщенность К. н.— 96% от теоретической. Мол. масса фракций непластицированного К. н., определенная методами осмометрии и светорассеяния, находится в пределах от $70 \cdot 10^3$ до $2{,}5 \cdot 10^6$. Пластикация К. н. на вальцах в течение 4 *мин* приводит к понижению его средней мол. массы, определенной методом светорассеяния, от $1{,}31 \cdot 10^6$ до $0{,}37 \cdot 10^6$. Средняя мол. масса непластицированного К. н., определенная из ур-ния Марка — Хувинка $[\eta]=5{,}0\ 10^{-4}M^{0{,}67}$, составляет $1{,}3 \cdot 10^6$ (растворитель — толуол; $[\eta]$ — характеристич. вязкость в *дл/г*). Макромолекулы К. н. характеризуются высокой гибкостью; параметр их равновесной термодинамич. гибкости в интервале темп-р 0—60 °С составляет 1,71.

К. н. хорошо растворяется в толуоле, ксилоле, бензине, четыреххлористом углероде, хлороформе, сероуглероде, циклогексане; в меньшей степени — в сложных эфирах, высших кетонах. Данные, характеризующие набухание К. н. в различных растворителях, приведены ниже (в % по объему):

Четыреххлористый углерод	1900	Бензин	525
Хлороформ	1800	Этиловый эфир	345
Сероуглерод	1250	Ацетон	20
Бензол	800	Метиловый спирт	10

В ассоциированных жидкостях (спиртах, ацетоне, феноле и др.) К. н. не растворим. К. н. стоек к действию воды; его влагопоглощение после пребывания в воде в течение 24 *ч* при 20 °С составляет 1,0%, при 70 °С—3,5%.

К. н. аморфен при темп-рах выше 10 °С. Длительное хранение при темп-рах ниже 10 °С или растяжение при комнатной темп-ре более чем на 70% приводят к кристаллизации К. н. Темп-ра максимальной скорости кристаллизации К. н. —25 °С. Плавление кристаллов при нагревании сопровождается поглощением тепла [~17 *кдж/кг* (~4 *кал/г*)]. Вулканизаты К. н. кристаллизуются в условиях комнатной темп-ры при растяжении более чем на 200%.

Физич. свойства К. н. и его вулканизатов приведены в табл. 3—5 (механич. свойства вулканизатов см. ниже).

Химические свойства каучука. Ненасыщенный характер макромолекул К. н. обусловливает его высокую реакционную способность. Он реагирует с кислородом, галогенами, водородом, хлористым водородом, малеиновым ангидридом, тиокислотами, меркаптанами и др. При обработке тиокислотами (напр., тиобензойной), сернистым ангидридом, бутадиенсульфоном или при

Таблица 3. Некоторые физические свойства натурального каучука и его вулканизатов

Показатели	Каучук	Ненаполненный вулканизат	Наполненный вулканизат (50 мас ч. сажи)
Плотность, *г/см³*	0,913	0,97	1,12
Показатель преломления n_D^{20}	1,5191	1,5264	—
Плотность энергии когезии, *Мдж/м³* (*кал/см³*)	267 (63,7)	—	—
Темп-ра стеклования, °C	от —69 до —74		—65
Сжимаемость, $(Мн/м^2)^{-1}$	$510\ 10^{-6}$	$510\ 10^{-6}$	$410\ 10^{-6}$
$(кгс/см^2)^{-1}$	$(51\ 10^{-6})$	$(51\ 10^{-6})$	$(41\ 10^{-6})$
Уд. теплоемкость, *кдж/(кг К)* [*кал/(г·°C)*]	1,88 [0,449]	1,83 [0,437]	1,49 [0,357]
Коэфф. теплопроводности, *вт/(м К)* [*кал/(см сек °C)*]	0,13 [$32\ 10^{-5}$]	0,14—0,15 [(34—36) 10^{-5}]	0,29 [$68\ 10^{-5}$]
Теплота сгорания, *Мдж/кг* (*кал/г*)	45,2 ($10,8\ 10^3$)	44,4 ($10,6\ 10^3$)	—

Таблица 4. Диэлектрические свойства натурального каучука и его вулканизата при 20 °C

Показатели	Каучук	Ненаполненный вулканизат
Уд. объемное электрич сопротивление, *Том·м* (*ом см*)	—	22 ($2,2\ 10^{15}$)
Тангенс угла диэлектрич потерь (1 *кгц*)	0,001—0,003	0,002—0,004
Диэлектрич. проницаемость (1 *кгц*)	2,37—2,45	2,5—3,0

УФ-облучении К. н. претерпевает *цис-транс*-изомеризацию (см. *Изомеризация каучуков*). Каучук, содержащий после изомеризации ок. 6% *транс*-звеньев, кристаллизуется при —26 °C в 500—1000 раз медленнее, чем исходный.

При нагревании (50—150 °C) в присутствии сульфокислот, галогенсодержащих соединений металлов, дающих амфотерные окислы, и др. каучук циклизуется (см. *Циклизация каучуков*). Несмотря на высокую мол. массу, продукты циклизации растворимы в обычных растворителях. На их основе изготовляют клеи, обладающие высокой адгезией к металлу (напр., клей на основе т. наз. термопрена — продукта циклизации К. н. в присутствии сульфокислот).

При хлорировании К. н. протекают реакции четырех типов: присоединение, замещение, циклизация, сшивание. Хлорпроизводные обычно получают обработкой хлором раствора К. н. в CCl_4. Каучук, содержащий 65% хлора (т. наз. хлоркаучук), негорюч, стоек к действию горячей воды, щелочей, к-т, окислителей, растворим в хлорированных алифатич. растворителях и не растворим в спиртах. Хлоркаучук используют для изготовления типографских красок, клеев, лаков (см. *Хлорирование каучуков*).

Присоединение HCl сопровождается циклизацией К. н. Обычно гидрохлорид К. н. получают пропусканием HCl в р-р каучука в хлороформе, бензоле или дихлорэтане; содержание хлора в этом продукте составляет 28—30%. Пленки из гидрохлорида К. н. (см. *Гидрохлоридкаучуковые пленки*) используют для упаковки различных продуктов, в том числе пищевых. HBr присоединяется аналогично HCl; HF вызывает сильную циклизацию К. н.

Гидрирование К. н. при высоких темп-рах сопровождается его деструкцией с образованием жидких, а в нек-рых случаях и газообразных продуктов. В присутствии катализаторов (Ni, Pd, платиновая чернь) можно провести гидрирование при достаточно низких темп-рах с образованием твердого продукта (см. *Гидрирование каучуков*).

К. н. присоединяет малеиновый ангидрид как в присутствии (120—150 °C), так и в отсутствие (180—240 °C) перекисей. Продукты взаимодействия могут содержать до 50% малеинового ангидрида и, в зависимости от его количества, обладать свойствами эластомеров или пластиков. Вулканизаты на основе этих продуктов, полученные в присутствии серы или окислов металлов, характеризуются высокими механич. и динамич. свойствами.

При взаимодействии К. н. с формальдегидом в CCl_4 в присутствии органич. или неорганич. к-т или безводных хлоридов металлов получают термопластичные продукты, обладающие повышенной стойкостью к действию ароматич. растворителей и оснований.

К. н. легко деструктируется под действием кислорода. Скорость деструкции повышается при удалении из К. н. естественных противостарителей, а также под действием тепла, света и соединений металлов переменной валентности (Cu, Mn, Fe).

В отсутствие кислорода К. н. выдерживает длительное нагревание при 200 °C; при 220 °C начинается его деструкция. Нагревание в течение нескольких часов при 250—300 °C приводит к превращению жидких продуктов деструкции К. н. в структурированные, не растворимые в бензоле. При нагревании (300—350 °C) в вакууме более 60% каучука деструктируется до образования летучих продуктов и менее 40% остается в структурированном состоянии. Под влиянием УФ-лучей в отсутствие кислорода К. н. структурируется, выделяя летучие продукты. При фотоокислении К. н. сначала деструктируется, а затем структурируется. Под действием ионизирующих излучений происходит интенсивное структурирование К. н. Озон быстро присоединяется по двойным связям К. н. с образованием озонидов и др. продуктов; реакция сопровождается растрескиванием К. н. и резин на его основе (см. *Озонное старение*).

Получение каучука. Технологич. схема получения К. н. включает след. основные операции: 1) добыча латекса и введение в него антикоагулирующих агентов, напр. аммиака, формалина (см. *Латекс натуральный*); 2) фильтрование латекса через сита для отделения сгустков каучука, образовавшихся в результате частичной самопроизвольной коагуляции; 3) разбавление латекса до получения продукта 15—20%-ной концентрации; 4) выделение каучука коагуляцией с помощью уксусной или муравьиной к-ты (выделение каучука возможно также путем испарения воды из латекса); 5) вальцевание, промывка, сушка и упаковка каучука.

Таблица 5. Газопроницаемость натурального каучука при 25 °C

Показатели	He	H_2	N_2	O_2	CO_2	C_2H_2
Коэфф газопроницаемости, *м²/(сек н/м²)* [*см²/(сек кгс/см²)*]	$234\ 10^{-18}$ [$230\ 10^{-9}$]	$369\ 10^{-18}$ [$363\ 10^{-9}$]	$60,4\ 10^{-18}$ [$59,3\cdot10^{-9}$]	$175\ 10^{-18}$ [$172\ 10^{-9}$]	$983\cdot10^{-18}$ [$964\cdot10^{-9}$]	$765\ 10^{-18}$ [$750\ 10^{-9}$]
Коэфф диффузии $D\ 10^9$, *м²/сек* (*см²/сек*)	0,0031 (31)	0,026 (260)	0,260 (2 600)	0,194 (1940)	0,37 (3700)	0,43 (4300)
Энергия активации диффузии, *кдж/моль* (*кал/моль*)	18 (4300)	25 (6000)	36 (8700)	35 (8300)	37 (8900)	40 (9500)

При получении каучука типа смокед-шит коагуляцию проводят в деревянных резервуарах, обложенных алюминием и разделенных на секции с таким расчетом, чтобы в каждой секции образовался один лист коагулюма определенной толщины. По окончании коагуляции листы каучука обрабатывают на вальцах с рифленой поверхностью, где их одновременно промывают водой. Полученные рифленые листы толщиной ~ 3 *мм* выдерживают на открытом воздухе в течение 2 *ч* (иногда для предупреждения зарождения микроорганизмов листы предварительно вымачивают в 0,1%-ном р-ре *п*-нитрофенола), а затем сушат и коптят в специальных камерах. Темп-ра в начале сушки 20—30 °С; окончательную сушку и копчение (для этого камеры наполняют дымом, образующимся при сжигании сырого дерева, скорлупы кокосовых орехов и др.) производят при 40—50 °С. В результате копчения листы пропитываются веществами, входящими в состав дыма; эти вещества защищают К. н. от окисления. Листы готового каучука сортируют и укладывают в кипы (~100 *кг*).

При получении каучука типа светлый креп в латекс вводят специальные отбеливающие вещества, напр. ксилилмеркаптан, и бисульфит натрия (60%-ный р-р); последний предупреждает окисление и потемнение каучука при сушке. Иногда производят дробную коагуляцию; в этом случае основная масса окрашивающих веществ остается в первой фракции коагулюма.

Коагуляцию при получении светлого крепа проводят в резервуарах без перегородок. Коагулюм промывают сначала на рифленых, а затем на быстроходных гладких вальцах. С последних каучук снимают в виде тонких ажурных листов, к-рые сушат на воздухе под навесом или в хорошо вентилируемых сушильных камерах (без подогрева воздуха). Для получения т. наз. «толстого» светлого крепа листы каучука дублируют, пропуская их через гладкие вальцы еще три раза. Затем каучук сортируют, укладывают в кипы (~100 *кг*), опудривают снаружи тальком и упаковывают в мешковину.

Для получения К. н. более низкого качества используют отходы производства высококачественных каучуков, а также т. наз. скрап. В состав скрапа входят: сгустки, образующиеся в результате самопроизвольной коагуляции каучука; нити каучука, остающиеся в надрезах дерева при испарении воды; каучук, содержащийся в коре деревьев; пленки каучука, остающиеся на стенках чаш, в к-рые собирают латекс; загрязненный каучук, образовавшийся при падении капель латекса на землю. Основные операции при получении К. н. из скрапов: очистка от коры и др. включений, сортировка, промывка на мощных вальцах, сушка.

Переработка каучука. Перед пуском в производство каучук подвергают декристаллизации (т. наз. распарке) при 50—70 °С в камерах, обогреваемых паром. Продолжительность процесса зависит от времени года и составляет 30—70 *ч*. При использовании токов высокой частоты продолжительность декристаллизации м. б. сокращена до 60 *мин*.

Пластикацию К. н. производят на *вальцах*, в обычных (20 *об/мин*) или скоростных (30—40 *об/мин*) резиносмесителях (см. *Смесители*), а также в червячных *пластикаторах*. Для интенсификации процесса часто применяют 0,3—0,5 мас. ч. (здесь и далее количество ингредиентов указано в расчете на 100 мас. ч. каучука) ускорителей пластикации, напр. пентахлортиофенол или его цинковую соль (ренациты V и IV), *о, о'*-дибензамидодифенилдисульфид или его цинковую соль (пептоны 22 и 65), дибензоилдисульфид, каптакс и др.; наиболее эффективны тиофенолы (см. также *Пластикация каучуков*). Пластичность К. н., используемого в производстве, лежит в пределах 0,25—0,50. В ряде случаев пластикацию К. н. в скоростных резиносмесителях в присутствии ускорителей пластикации совмещают с изготовлением резиновой смеси.

Изготовление резиновых смесей. Основной вид оборудования для изготовления смесей из К. н.— обычные и скоростные резиносмесители; иногда используют также *вальцы*. Продолжительность смешения в скоростных смесителях 2—4 *мин*, в обычных — 8—13 *мин*, на вальцах — 15—20 *мин*. В обычных резиносмесителях смеси изготовляют в одну стадию, в скоростных — в большинстве случаев в две стадии. При одностадийном смешении в пластицированный каучук последовательно вводят все ингредиенты. Если темп-ра смеси лежит в пределах ~90—105 °С, в резиносмеситель за 0,5—1 *мин* до окончания цикла вводят серу; при более высоких темп-рах серу вводят в резиновую смесь при ее листовании на вальцах. При двухстадийном смешении на первой стадии пластицируют каучук и изготовляют маточную смесь, содержащую все ингредиенты за исключением серы и ускорителей вулканизации; последние вводят в маточную смесь на второй стадии смешения. Небольшая продолжительность циклов позволяет изготовлять маточные смеси из К. н. в скоростных резиносмесителях при относительно высоких темп-рах (до 160 °С). Резиновые смеси из К. н. обладают высокой когезионной прочностью и очень хорошей клейкостью.

Каландрование и шприцевание. Смеси из К. н. легко листуются и дублируются на каландрах. Применение этих смесей для промазки и обкладки тканей также не вызывает затруднений. Типовой температурный режим при промазке тканей: верхний валок 70—80 °С, средней 80—90 °С, нижний 60—65 °С (см. также *Каландрование*). Смеси из К. н. отличаются очень хорошей шприцуемостью. Примерный темп-рный режим шприцевания: загрузочная часть корпуса 35—60 °С, корпус 60—90 °С, головка 90—110 °С (см. также *Экструзия*).

Резиновые смеси. Наряду со смесями на основе одного К. н. широко применяют смеси из его композиций с синтетич. изопреновыми каучуками, бутадиеновыми каучуками (СКД и СКБ), бутадиен-стирольными каучуками всех типов, в том числе и маслонаполненными, и др.

Наполнители. Наибольшее влияние на технологич. свойства смесей и механич. свойства вулканизатов К. н. оказывают газовые канальные и печные активные сажи (30—80 мас. ч.). Вязкость по Муни смесей, содержащих эти сажи, убывает в след. ряду: SAF > ISAF > HAF > HPC > MPC > EPC. В этом же ряду убывает и износостойкость резин. Смеси с печными сажами проявляют бóльшую склонность к *подвулканизации*, чем смеси с канальными сажами. Сажи типа FEF, GPF, HMF используют для получения резин с достаточно высоким сопротивлением раздиру и эластичностью и с низким теплообразованием; сажи типа SRF и GPF — для получения резин с высокими динамич. свойствами и удовлетворительной эластичностью. Мягкие смеси из К. н. получают при использовании термических (типа MT и FT) и ламповых (типа ПМ-15) саж. Применение электропроводящих саж (типа CF и SCF) позволяет получать резины с уд. объемным электрическим сопротивлением в пределах 0,2—2 *ом·м* (20—200 *ом·см*).

Для изготовления белых и цветных резин из К. н. применяют тонкодисперсную SiO_2, ZnO, активный осажденный мел, а также неактивные наполнители — каолин, мел, литопон, тальк. Наиболее высоким усиливающим действием обладает SiO_2; ее использование позволяет также получать резины с хорошим сопротивлением тепловому старению. ZnO применяют для повышения сопротивления резин раздиру, активный осажденный мел — для получения смесей, сохраняющих форму после технологич. обработки (напр., после шприцевания). Использование каолина способствует улучшению технологич. свойств смесей из К. н.

Пластификаторы. В смесях на основе К. н. могут быть использованы пластификаторы всех основных типов (5—15 мас. ч.). Наиболее широко применяют сосновую и кумароно-инденовые смолы, рубракс, канифоль.

Антиоксиданты и антиозонанты. Для эффективной защиты резин из К. н. от теплового старения в смеси вводят 1—2 мас. ч. окрашивающих или неокрашивающих антиоксидантов. К первым относятся N-фенил-β-нафтиламин (неозон Д), 1,4-дифенилфенилендиамин (ДФФД), N-фенил-N′-изопропил-*п*-фенилендиамин (продукт 4010 NA), *п*-оксифенил-β-нафтиламин (параоксинеозон) и др., ко вторым — 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол), 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол (продукт П-23), 2,2-метилен-*бис*-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол) (продукт 2246), меркаптобензимидазол и др.

Окрашивающие антиоксиданты более эффективны, чем неокрашивающие; последние вводят, как правило, только в белые и цветные резиновые смеси. Особенно эффективны смеси различных продуктов, напр. неозона Д и ДФФД. В присутствии неозона Д, *п*-оксинеозона, 4,4′-динафтилфенилендиамина полностью подавляется каталитич. действие на окисление К. н. соединений металлов переменной валентности. Нек-рые вещества, напр. 4010 NA и ДФФД, обладают также свойствами противоутомителей.

Для защиты резин от озонного старения применяют 1—2 мас. ч. продукта 4010 NA, *п*-оксинеозона, ацетонанила или их смесей в сочетании с 2—3 мас. ч. восков (напр., сплава АФ-1). Эффективная защита резин из К. н. от светового старения достигается при совместном использовании дезактиваторов УФ-света, напр. 2,4-диоксибензофенона, диэтил- или дибутилдитиокарбаматов никеля, и ингибиторов теплового и озонного старения.

Вулканизующие системы. Основной вулканизующий агент для К. н.— сера (до 3 мас. ч.). В качестве ускорителей серной вулканизации используют гл. обр. тиазолы, тиурамы, сульфенамиды. Скорость вулканизации смесей, содержащих тиазолы, недостаточно высока (табл. 6); поэтому эти ускорители вулканизации часто применяют в сочетании с вторичными ускорителями — гуанидинами, напр. с дифенилгуанидином, тиурамами, дитиокарбаматами. С применением тиазолов получают вулканизаты, к-рые характеризуются достаточно высокими динамич. свойствами и сопротивлением тепловому старению, но низким модулем и недостаточно высокой прочностью при растяжении. При введении в смеси вторичных ускорителей повышаются модуль, прочность, твердость и эластичность вулканизатов при сохранении достаточно хороших динамич. свойств. Ускорители вулканизации класса сульфенамидов придают смесям исключительную стойкость к подвулканизации; вулканизаты таких смесей превосходят вулканизаты с тиазолами по прочностным и динамич. свойствам, эластичности. Скорость вулканизации смесей с сульфенамидами повышают с помощью вторичных ускорителей (тиурамов, дитиокарбаматов и др.).

При вулканизации К. н. с помощью тиурамов (2—4 мас. ч. в отсутствие серы или 1,0—1,5 мас. ч. в присутствии ~1 мас. ч. серы) получают вулканизаты, обладающие высокой теплостойкостью и пониженными динамич. свойствами.

Активаторами серной вулканизации смесей из К. н. служат ZnO (1—4 мас. ч.) и жирные к-ты, гл. обр. стеариновая (до 4 мас. ч.); иногда используют также лаурат цинка. В качестве замедлителей подвулканизации применяют фталевый ангидрид, N-нитрозодифениламин, трихлормеламин, салициловую и бензойную к-ты (до 0,5 мас. ч.).

Для получения теплостойких резин из К. н. могут быть использованы бессерные вулканизующие агенты — органич. перекиси (напр., перекиси кумила и изопропилбензола) и алкилфеноло-формальдегидные смолы. С применением органич. перекисей получают прозрачные вулканизаты.

Вулканизация. Обычные температуры вулканизации смесей из К. н. 133—143 °С. В современной технологической практике применяют и более высокие темп-ры (до 170 °С), что позволяет сократить продолжительность процесса. Вулканизация К. н. может

Таблица 6. Влияние ускорителей вулканизации на некоторые свойства смесей и вулканизатов натурального каучука *

Ускоритель вулканизации	Стойкость смеси к подвулканизации	Оптимум вулканизации, *мин*	Прочность вулканизата при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	Модуль вулканизата при растяжении 500%, *Мн/м²* (*кгс/см²*)
2-Меркаптобензтиазол	низкая	30	16 (160)	6 (60)
Дибензтиазолилдисульфид	высокая	30—35	16 (160)	6 (60)
Цинковая соль меркаптобензтиазола	низкая	30	16 (160)	6 (60)
N-Циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид	очень высокая	25	22 (220)	12 (120)
Тетраметилтиурамдисульфид	низкая	8	21 (210)	10 (100)
Тетраметилтиураммоносульфид	удовлетворительная	10	21 (210)	10 (100)
Диэтилдитиокарбамат цинка	очень низкая	12	20 (200)	8 (80)

* Смеси содержат 47,5 мас ч сажи типа HAF.

Таблица 7. Физико-механические свойства резин из натурального каучука

Показатели	Ненаполненная смесь *	Наполненная смесь **
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)		
при 20 °С	29—31 (290—310)	32—35 (320—350)
при 100 °С	18—21 (180—210)	20—23 (200—230)
после теплового старения (2 *сут*, 100 °С)	20—24 (200—240)	22—26 (220—260)
Относительное удлинение, %		
при 20 °С	800—900	600—700
при 100 °С	850—950	700—750
после теплового старения (2 *сут*; 100 °С)	600—700	600—650
Остаточное удлинение, %	10—13	28—33
Модуль при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)		
300%	1,2—1,4 (12—14)	6,5—7 (65—70)
500%	2,8—3,3 (28—33)	12—13 (120—130)
Сопротивление раздиру, *кн/м*, или *кгс/см*	40—45	130—140
Эластичность по отскоку, %		
при 20 °С	69—72	50—53
при 100 °С	73—77	62—64
Твердость по ТМ-2	33—36	55—57
Темп-ра хрупкости, °С	от —59 до —61	от —59 до —61
Коэфф морозостойкости		
при —45 °С	0,80—0,90	0,45—0,50
при —55 °С	0,65—0,75	0,25—0,30

* Состав смеси (мас ч) каучук — 100,0, сера — 3,0, каптакс — 0,7, ZnO — 5,0, стеариновая к-та — 0,5 Вулканизация 20—30 *мин* при 143 °С. ** Состав смеси (мас ч) каучук — 100,0, сера — 3,0, каптакс — 0,7, ZnO — 5,0, стеариновая к-та — 3,0, сажа ДГ-100 — 30,0 Вулканизация 30—40 *мин* при 143 °С.

быть также осуществлена с помощью ионизирующих излучений.

Свойства вулканизатов. Способность К. н. к кристаллизации обусловливает высокую прочность при растяжении резин на его основе. При введении активных наполнителей прочность резин при растяжении изменяется незначительно, но существенно повышаются их модуль и сопротивление раздиру. Резины из К. н. характеризуются хорошей эластичностью, износо- и морозостойкостью, высокими динамич. свойствами (табл. 7), но низкой стойкостью к действию растворителей, масел и нек-рых др. сред (табл. 8).

Таблица 8. Стойкость резин из натурального каучука в различных средах

Среда	Темп-ра, °С	Оценка стойкости *
Бензол, толуол, крезол	20	—
Метиловый, этиловый, бутиловый и др. простые эфиры	20	—
Ацетон	20	+
Метилэтилкетон	20	±
Формальдегид 40%-ный	60	+
Анилин	20	+
Уксусный ангидрид	20	+
Уксусная к-та 50%-ная	60	—
Муравьиная к-та	60	±
Растительные масла (кукурузное, льняное)	65	—
Животные масла	20	—
Азотная к-та 10%-ная	60	—
Серная к-та 50%-ная	80	±
Соляная к-та конц	65	—
Бисульфит натрия (водный р-р)	65	±
Перманганаты (водный р-р)	65	±
Бромистый водород 40%-ный	20	+
Фтористый водород 15%-ный	20	±
Иод (водный)	20	±
Фтор	20	—
Хлор	20	—

* «+» резина стойка, «±» ограниченно стойка, «—» нестойка.

Применение каучука. Сочетание хороших технологич. свойств смесей с комплексом ценных свойств вулканизатов обусловило широкое применение К. н. в производстве разнообразных резиновых изделий. Основная область его применения — производство шин. К. н. используют также в производстве транспортерных лент, приводных ремней, рукавов и др. формовых и неформовых *резино-технических изделий* (амортизаторы, прокладки, уплотнители и др.). К. н. применяют в кабельной пром-сти для изготовления электроизоляционных материалов. С применением К. н. изготовляют клеи (см. *Резиновые клеи*), *эбониты*, *губчатые резины*; его используют для обкладки валов и *гуммирования* химич. аппаратуры. Важные области применения К. н.— резиновые изделия народного потребления (резиновая обувь, игрушки, мячи и др.), санитарии и гигиены (грелки, пузыри для льда, соски), медицинского назначения (трубки для переливания крови, зонды, катетеры, перчатки), резины пищевого назначения. Значительную часть К. н. используют в виде латекса (см. *Латекс натуральный*, *Латексные изделия*).

Мировое производство К. н. в 1970 составило ок. 3 млн. *т*. Создание стереорегулярных синтетич. каучуков (изопреновых, бутадиеновых), а также широкого ассортимента синтетич. каучуков, обладающих комплексом специальных свойств (бензо-, масло-, термостойкостью и др.), обусловило сокращение потребления К. н. в ряде отраслей пром-сти. Подробно об этом см. *Каучуки синтетические*.

Лит. Бызов Б. В., Природный каучук, Л., 1932; Догадкин Б. А., Химия и физика каучука, М.— Л., 1947, Прокофьев А. А., Локализация, образование и состояние каучука в растениях, М.— Л., 1948, Chemistry and technology of rubber, ed. C. C. Davis, J. T. Blake, N. Y., 1937. Stern H. J., Rubber natural synthetic, L., 1954. The applied science of rubber, ed. W. J S. Naunton, L., 1961, Ле Бра, Химия и технология полимеров, № 5, 127 (1965), Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, пер. с англ., т.1—2, М., 1967, Гофманн В., Вулканизация и вулканизующие агенты, пер. с нем., Л., 1968; Бухина М. Ф., Журн. ВХО, 13, № 1, 67 (1968); Справочник резинщика, М, 1971, с. 21. *Э. Я. Девирц.*

КАУЧУКИ СИНТЕТИЧЕСКИЕ (synthetic rubbers, synthetische Kautschuke, caoutchoucs synthétiques) — синтетич. полимеры, к-рые, подобно натуральному каучуку, могут быть переработаны в резину. Большинство К. с. превращается в резину после смешения с наполнителями, вулканизующими агентами и др. ингредиентами резиновой смеси и последующей *вулканизации*. Существуют также К. с., из к-рых могут быть получены резиновые изделия без вулканизации (т. наз. *термоэластопласты*). Высокоэластич. свойства резин обусловлены физич. свойствами макромолекул каучуков, гл. обр. их гибкостью (см. *Высокоэластическое состояние*, *Гибкость макромолекул*).

Способность к вулканизации определяется присутствием в макромолекулах каучуков реакционноспособных центров (см. *Вулканизация*). При вулканизации между макромолекулами каучука образуются поперечные связи (см. *Вулканизационная сетка*). При этом резко изменяются твердость, растворимость, стойкость к действию агрессивных сред и др. свойства каучуков. Наличием в макромолекулах К. с. реакционноспособных центров обусловлены также их склонность к окислению, старению под действием атмосферных факторов (см. *Старение каучуков*) и способность к другим химич. превращениям (см. *Гидрирование каучуков*, *Циклизация каучуков*, *Изомеризация каучуков*, *Хлорирование каучуков*), к-рые обычно коренным образом изменяют свойства каучуков и часто приводят к образованию продуктов, не обладающих каучукоподобными свойствами. Для обеспечения стабильности К. с. при хранении в них обычно вводят *антиоксиданты*. Другие защитные добавки (*антиозонанты*, *противоутомители*) вводят, как правило, при изготовлении резиновых смесей.

Классификация. Общепринятой является классификация К. с. по областям применения (табл. 1): 1) каучуки общего назначения, применяемые в массовом производстве таких изделий, в к-рых реализуется основное свойство резины — эластичность (шины, транспортерные ленты, резиновая обувь и др.); 2) каучуки специального назначения, применяемые в производстве изделий, к-рые наряду с эластичностью должны обладать стойкостью к воздействию различных агентов (растворителей, к-т, щелочей, нефтепродуктов, кислорода, озона и др.), тепло- и морозостойкостью (т. е. способностью сохранять эластичность в широком диапазоне темп-р) или др. специальными свойствами. Классификация К. с. по областям применения в известной мере условна, т. к., с одной стороны, многие К. с. обладают комплексом свойств, позволяющих применять их как каучуки общего и специального назначения, а с другой стороны, к ряду резиновых изделий общего назначения иногда предъявляют также и нек-рые специфич. требования (напр., масло- и бензостойкость для резиновых перчаток и обуви, морозостойкость для шин и др.). Часто пользуются также классификацией К. с. по химич. составу макромолекулы (напр., бутадиен-стирольные, бутадиеновые, изопреновые). Большинство К. с. относится к карбоцепным полимерам, получаемым из углеводородов. Нек-рые К. с., напр. полисульфидные, уретановые, содержат в главной цепи макромолекулы гетероатомы. Существуют также каучукоподобные полимеры с неорганич. главными цепями макромолекул, напр. кремнийорганические каучуки и полифосфонитрилхлорид, или полидихлорфосфазен (последний полимер является полностью неорганическим — см. *Полифосфазены*).

Особые группы К. с.— водные дисперсии каучуков (*латексы синтетические*), *жидкие каучуки*, а также К. с.,

Таблица 1. Важнейшие промышленные синтетические каучуки

Название каучуков и их отечественные марки	Химич. состав	Специальные свойства
Каучуки общего назначения		
Бутадиеновые СКБ	Полибутадиен нерегулярного строения	—
СКД	Стереорегулярный полибутадиен с высоким содержанием звеньев 1,4-*цис*	—
Бутадиен-стирольные (α-метилстирольные) СКС (СКМС)	Сополимеры бутадиена со стиролом (α-метилстиролом)	—
Изопреновые СКИ	Стереорегулярный полиизопрен с высоким содержанием звеньев 1,4-*цис*	—
Этилен-пропиленовые СКЭП	Сополимеры этилена с пропиленом	Стойкость к окислению, действию химич. агентов, атмосферостойкость
СКЭПТ	Сополимеры этилена с пропиленом и третьим мономером	
Бутилкаучук БК	Сополимеры изобутилена с небольшим количеством изопрена	Высокая газонепроницаемость, стойкость к окислению, атмосферостойкость
Хлоропреновые (наирит)	Полихлоропрен	Удовлетворительная масло- и бензостойкость
Каучуки специального назначения		
Бутадиен-нитрильные СКН	Сополимеры бутадиена с акрилонитрилом	Масло- и бензостойкость
Полисульфидные (тиокол)	Полисульфиды	Масло- и бензостойкость
Кремнийорганические СКТ	Полиорганосилоксаны	Тепло- и морозостойкость, высокие диэлектрич. свойства, физиологич инертность
Фторсодержащие СКФ	Полифторопрен, сополимеры фторолефинов, полиперфторалкилакрилаты, фторированные полиэфиры и др.	Тепло-, масло-, атмосферо- и огнестойкость, стойкость к действию агрессивных сред
Акрилатные	Сополимеры эфиров акриловой к-ты с различными непредельными соединениями (напр., бутилакрилата с акрилонитрилом)	Удовлетворительная тепло- и маслостойкость
Уретановые СКУ	Полиуретаны	Высокая прочность при растяжении и износостойкость
Хлорсульфированный полиэтилен ХСПЭ	Полиэтилен, содержащий хлорсульфоновые группы	Атмосферо-, тепло- и износостойкость
Полиизобутилен	Полиизобутилен	Стойкость к действию агрессивных сред, высокие диэлектрич свойства

наполненные при их получении маслами, сажей и др. наполнителями (см. *Наполненные каучуки*).

Выбор типа К. с. определяется требованиями к свойствам резинового изделия. Так, наиболее массовые изделия (шины, транспортерные ленты, резиновая обувь, внешняя оболочка кабелей) должны обладать эластичностью в сочетании с достаточно высокой прочностью при растяжении, высоким сопротивлением абразивному износу (истиранию), малыми внутренними потерями на гистерезис. Среди К. с. в наибольшей степени этим требованиям отвечают синтетич. изопреновый и, частично, стереорегулярный бутадиеновый каучуки. В известной степени этим требованиям удовлетворяют также бутадиен-стирольный, натрий-бутадиеновый, этилен-пропиленовый каучуки, из к-рых получают резины с высокой прочностью при растяжении только при введении активных наполнителей (см. *Наполнители резин*); однако повышение прочности сопровождается в ряде случаев ухудшением эластич. свойств резин. В табл. 2 приведены нек-рые типичные свойства резин из различных К. с. Изменяя состав резиновых смесей (напр., тип и количество наполнителей, *пластификаторов, вулканизующих агентов*) и условия вулканизации, можно на основе одних и тех же К. с. получать резины с различными свойствами (подробно о свойствах резин см. в статьях о соответствующих К. с., напр. *Бутадиеновые каучуки, Бутилкаучук, Кремнийорганические каучуки*).

Получение. К. с. получают гл. обр. с помощью методов полимеризации. Важнейшие мономеры — бутадиен, стирол, α-метилстирол, изопрен, изобутилен, этилен, пропилен, акрилонитрил, диорганодихлорсиланы и др. Основное требование к мономерам для получения К. с. — строго ограниченное содержание примесей (кислород, серусодержащие и карбонильные соединения, вода, амины, нитросоединения и др.), реагирующих с катализаторами процесса или с образующимися макромолекулами. Обычно содержание основного вещества в мономерах составляет не ниже 99,5% (конкретные требования к чистоте различных мономеров

Таблица 2. Свойства резин на основе различных каучуков *

Показатели	Натуральный	Бутадиен-стирольный	Изопреновый	Бутадиеновый стереорегулярный	Бутилкаучук	Этилен-пропиленовый	Хлоропреновый	Бутадиен-нитрильный	Уретановый	Полисульфидный	Фторсодержащий	Кремнийорганический
Прочность при растяжении												
наполненные резины	Х	Х	Х	У	У	У	Х	У	О	П	У	П
ненаполненные резины	Х	П	Х	П	У	П	Х	П	О	П	У	П
Сопротивление раздиру	О	П	Х	У	Х	У	Х	П	О	П	У	П
Износостойкость	Х	Х	Х	О	У	Х	Х	Х	О	П	У	У
Эластичность	О	У	О	О	П	Х	У	У	У	П	П	П
Температурные пределы эксплуатации, °С	от −60 до 150	от −40 до 150	от −60 до 150	от −80 до 150	от −30 до 190	от −35 до 200	от −35 до 180	от −40 до 170	от −15 до 100	от −45 до 180	от −45 до 300	от −150 до 250
Атмосферостойкость	У	У	У	У	О	О	О	У	Х	Х	Х	О
Стойкость к окислению	У	У	У	У	О	О	Х	У	Х	Х	О	Х
Маслостойкость	П	П	П	П	П	У	Х	О	О	О	Х	У
Стойкость к действию растворителей												
алифатических	П	П	П	П	П	П	Х	Х	Х	О	Х	Х
ароматических	П	П	П	П	П	П	У	У	П	О	—	Х
хлорированных	П	П	П	П	П	П	П	П	П	О	—	П

* О — отличные; Х — хорошие, У — удовлетворительные; П — плохие.

см. в статьях о соответствующих каучуках). Важное требование к мономерам для К. с. общего назначения — дешевизна и доступность.

Наиболее распространенный способ получения К. с.— *эмульсионная полимеризация* в присутствии систем, инициирующих образование свободных радикалов (см. также *Инициаторы полимеризации*). Широко применяют также стереоспецифическую полимеризацию в р-ре в присутствии алкилпроизводных щелочных металлов (гл. обр. лития) или комплексных каталитич. систем, содержащих алкилпроизводные алюминия и соли Ti, V, Ni или Co (см. *Координационно-ионная полимеризация*, *Циглера — Натта катализаторы*). При получении нек-рых К. с. специального назначения применяют методы поликонденсации (*полисульфидные каучуки*, *уретановые каучуки*).

Развитие промышленного производства. Успешное решение проблемы промышленного синтеза каучука относится к числу наиболее значительных достижений науки и техники 20 столетия. Синтез каучука в крупном заводском масштабе впервые в мире был осуществлен в СССР в 1932 по способу, разработанному С.В. Лебедевым (полимеризацией на металлич. натрии бутадиена, полученного из этилового спирта). В годы первой пятилетки в СССР были построены и введены в действие четыре завода, положивших начало созданию в стране пром-сти синтетич. каучука. Промышленное производство К. с. в др. странах было организовано: в Германии — в 1938, в США — в 1942—44 (крупное производство), в Канаде — в 1943, в Великобритании, Италии и Франции — в 1958. К 1967 К. с. производили более чем в 20 странах. Объемы производства К. с. в капиталистич. странах в 1970 приведены ниже (в тыс. *т*):

США	2231,1
Япония	697,5
Великобритания	306,2
ФРГ	301,9
Франция	315,9
Канада	205,4
Нидерланды	205,6
Италия	155,0
Бразилия	75,4
Мексика	40,0
Испания	40,0
Бельгия	40,0
Австралия	33,0
Индия	30,3
ЮАР	28,5

СССР занимает по объему производства К. с. второе место в мире и намного опережает все капиталистич. страны за исключением США.

Мировое производство К. с. развивается более быстрыми темпами, чем производство натурального каучука (табл. 3). Это объясняется значительно более низкой себестоимостью производства бутадиен-стирольного каучука (наиболее широко применяемого каучука общего назначения), чем производство натурального каучука, а также невозможностью использования последнего в изделиях, к-рые должны обладать специальными свойствами.

Таблица 3. Рост мирового производства каучуков *

Годы	Объем производства, тыс. *т*		Доля синтетич. каучуков, %
	синтетич. каучуки	натуральный каучук	
1940	43,5	1440,0	3,0
1950	544,1	1889,8	22,4
1955	1102,7	1948,3	36,1
1960	1909,8	2021,9	48,6
1965	3030,8	2380,0	56,0
1969	4572,5	2855,0	61,6
1970	4857,5	2947,5	62,2

* Без СССР и др. социалистич. стран

До появления стереорегулярных К. с. натуральный каучук был незаменим в производстве изделий, к-рые должны обладать одновременно высокими прочностными и эластич. свойствами (шины для большегрузных автомобилей, тонкостенные и нек-рые другие изделия). Стереорегулярные К. с., в особенности изопреновые, оказались конкурентоспособными с натуральным каучуком. Однако для полного исключения потребления натурального каучука необходимо найти экономичные промышленные способы синтеза изопрена, к-рые позволят получать синтетич. изопреновый каучук, более дешевый, чем натуральный.

Технический прогресс. Начиная с середины 50-х гг. в производстве К. с. наметились след. тенденции.

1. Развивается производство стереорегулярных К. с. В СССР расширяются мощности по стереорегулярным бутадиеновым и изопреновым каучукам, в капиталистич. странах — гл. обр. по бутадиеновым (темпы развития производства изопреновых каучуков в этих странах будут определяться ценами на натуральный каучук и успехами в разработке дешевого метода получения изопрена).

2. Внедряется способ полимеризации в растворах, что позволяет упростить технологич. процесс и дает возможность получать К. с. более регулярной структуры и с лучшими технич. свойствами, чем при полимеризации в эмульсии или в массе.

3. Расширяются исследования в области синтеза и применения жидких олигомеров с концевыми функциональными группами (*жидких каучуков*), перерабатываемых методами литья, экструзии и др. с образованием резиноподобных материалов, обладающих ценными специальными свойствами.

4. Разрабатываются способы модификации существующих каучуков, напр. введением в состав их макромолекул карбоксильных групп (см. *Карбоксилатные каучуки*).

5. Синтезируются принципиально новые материалы — *термоэластопласты* (блоксополимеры бутадиена со стиролом, этилена с виниловыми эфирами ароматич. к-т и др.), к-рые обладают свойствами резин, но м. б. переработаны по технологии, близкой к принятой для переработки термопластов.

6. Используются средства автоматич. контроля и регулирования технологических процессов производства К. с.

Применение. Номенклатура резиновых изделий, изготовляемых на основе К. с., насчитывает ок. 50 000 наименований. Наиболее крупный потребитель К. с.— шинная пром-сть. На производство шин расходуется более половины общего объема потребления каучуков. К. с. применяют также для изготовления транспортерных лент, плоских приводных и клиновых ремней, разнообразных рукавных изделий, формовых и неформовых деталей для автомобилей, тракторов, комбайнов и др. машин, для изготовления шнуров, трубок, изделий сложного профиля и т. п. (см. *Резино-технические изделия*).

Важные области применения К. с.— производство резиновой обуви, *прорезиненных тканей*, изделий санитарии и гигиены (хирургич. перчатки, грелки, соски), бытовых резиновых изделий (мячи, игрушки и др.), *губчатых резин*. К. с. различных типов используют в электротехнической пром-сти для изготовления изоляции проводов и оболочек кабелей.

Многочисленные резиновые изделия (напр., метеорологич. радиозондовые оболочки, губчатые резины, изделия санитарии и гигиены) изготовляют из латексов К. с. (см. *Латексные изделия*). Жидкие каучуки применяют для изготовления *герметизирующих составов*, *клеев*, антикоррозионных материалов (см. *Гуммирование*), в качестве связующего при изготовлении твердого ракетного топлива.

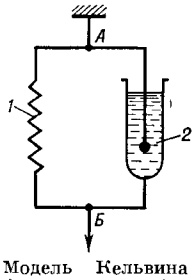
Приведенными примерами не исчерпываются области применения К. с. Развитие современной техники выдвигает перед пром-стью К. с. ряд новых задач в области создания каучуков специального назначения. Производство реактивных самолетов, радиолокационных приборов и установок, развитие реактивной и атомной техники, применение атомной энергии в мирных целях, а также технич. прогресс в ряде др. отраслей пром-сти требуют расширения температурных пределов эксплуатации резиновых изделий, повышения их стойкости к действию агрессивных сред, ионизирующих излучений.

Одна из важных задач — создание каучуков, в к-рых высокая термостойкость должна сочетаться с бензо- и маслостойкостью и стойкостью к действию др. агрессивных сред. Эта задача м. б. решена путем синтеза каучука из мономеров, содержащих гетероатомы — F, N, Si, B, P и др.

Лит. Уитби Г. С., Синтетический каучук, пер. с англ., Л., 1957, Литвин О. Б., Основы технологии синтеза каучуков, 3 изд., М., 1972, Долгоплоск Б. А. [и др.], Полимеризация диенов под влиянием π-аллильных комплексов, М., 1968, Кирнос Я. Я., Литвин О. Б., Современные промышленные методы синтеза бутадиена, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1967, Литвин О. Б., Соловьев К. С., Яковлев К. А., Современный промышленный синтез изопрена, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1968; Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О., Химия и технология синтетического каучука, Л., 1970.

О. Б. Литвин, А. П. Троицкий.

КЕЛЬВИНА МОДЕЛЬ, Фойхта модель (Kelvin model, Kelvinsches Modell, modèle de Kelvin) — простейшая модель вязкоупругого полимерного тела (см. *Реология*), состоящая (см. рисунок) из параллельно соединенных пружины с модулем жесткости G и демпфера, заполненного жидкостью с вязкостью η. Смещение точек *А* и *Б* модели одной относительно другой моделирует деформацию γ вязкоупругого тела, а сила, прикладываемая к модели,— аналог напряжений τ, возникающих в теле. Полное τ складывается из напряжений, действующих в ветвях модели. Поэтому реологич. уравнение состояния К. м. имеет вид $G\gamma+\eta(d\gamma/dt)=\tau$, где t — время. При мгновенном задании $\tau=\text{const}$ развитие деформации в К. м. происходит с запаздыванием по закону $\gamma=\gamma_0(1-e^{-t/\theta})$, где $\gamma_0=\lim\limits_{t\to\infty}\gamma=\tau/G$, а $\theta=\eta/G$ представляет собой т. наз. время запаздывания. При задании $\gamma=\text{const}$ остается постоянным также τ, к-рое не релаксирует, т. е. время релаксации К. м. бесконечно большое. При гармонич. колебаниях К. м. наблюдается разность фаз между τ и γ, возрастающая с увеличением частоты колебаний или основного параметра К. м.— времени запаздывания. При снятии внешней нагрузки происходит упругое восстановление К. м. без необратимых деформаций.



Модель Кельвина *1* — пружина, *2* — демпфер.

К. м., как и *Максвелла модель*, используют для построения обобщенной теории линейной вязкоупругости, в к-рой вязкоупругие свойства тела описываются не одним, а набором (спектром) времен запаздывания. Зависящие от времени характеристики К. м., за редким исключением, слишком упрощенно воспроизводят вязкоупругие свойства реальных полимерных материалов, однако анализ реологич. ур-ния состояния К. м. позволяет понять нек-рые особенности деформации полимерных твердых тел по сравнению с простейшими чисто упругими телами при различных режимах нагружения.

Лит. Ферри Дж., Вязкоупругие свойства полимеров, пер. с англ., М., 1963, с. 60.

А. Я. Малкин.

КИСЛОТНОЕ ЧИСЛО (acid number, Säurezahl, indice d'acide) — количество KOH или NaOH (в *мг*), расходуемое на нейтрализацию 1 *г* полимера. Для определения К. ч. точно отвешенную навеску полимера (~1 *г*) растворяют в $CHCl_3$, CCl_4 или др. подходящем растворителе, нагревают в течение 1 *ч* с вертикальным холодильником и оттитровывают свободную к-ту 0,1 н. водным р-ром щелочи в присутствии фенолфталеина. Для темноокрашенных полимеров титрование проводят в двухфазной системе: верхний (спиртово-бензольный) слой содержит р-р полимера, а нижний (водный) слой, насыщенный NaCl для получения более резкой границы раздела,—хемилюминесцентный индикатор люцигенин (нитрат N,N′-диметилбиакридилия).

При определении К. ч. фенольных смол весьма эффективно добавление NaCl, препятствующего ионизации фенолятов, к-рые в противном случае вели бы себя как карбоновые к-ты.

К. ч. рассчитывают по ф-ле

$$\text{К. ч.}=\frac{56{,}1\,(V_1-V_2)\,N}{a}$$

где V_1 и V_2 — объемы KOH, пошедшие на титрование соответственно в холостом и рабочем опытах, *мл*; N — нормальность р-ра щелочи; a — навеска полимера, *г*; 56,1 — масса KOH в 1 *мл* 1 н. р-ра, *мг*.

К. ч. используют для *идентификации* полимеров со значительным количеством способных к нейтрализации кислотных групп (природные и нек-рые алкидные смолы), а также для определения мол. массы по концевым кислотным группам. К. ч. может быть определено также потенциометрич. титрованием в неводных средах или измерением электрич. сопротивления р-ров полимеров при их прямом титровании.

Лит. Аналитическая химия полимеров, пер. с англ., т. 3, М., 1966, с. 78; Лосев И. П., Федотова О. Я., Практикум по химии высокополимерных соединений, 2 изд., М., 1962, Коновалов П. Г., Жебровский В. В., Шнейдерова В. В., Лабораторный практикум по химии пленкообразующих и по технологии лаков и красок, [М.], 1963.

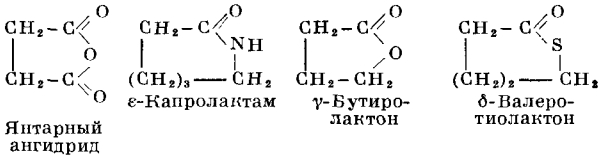
М. Г. Чаусер.

КИСЛОТЫ КАРБОНОВЫЕ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ (carboxylic acids and their derivatives, Karbonsäuren und ihre Derivate, acides carboxyliques et leurs dérivés). Карбоновые кислоты (К) — органич. соединения, молекулы к-рых содержат карбоксильную группу — $C\langle^{O}_{OH}$. Гидроксильная группа в карбоксиле обусловливает его кислотный характер. Заменой ее на другие группировки можно получить ряд производных К. При этом кислотный остаток $R-C\langle^{O}$ (где R — водород, алифатич. или ароматич. углеводородный радикал) остается неизменным. К таким производным относятся сложные эфиры $R-C\langle^{O}_{OR'}$, тиоловые к-ты $R-C\langle^{O}_{SH}$, тиоэфиры $R-C\langle^{O}_{SR'}$, амиды $R-C\langle^{O}_{NR'R''}$, ангидриды $R-C\langle^{O}_{OCOR'}$, галогенангидриды $R-C\langle^{O}_{Hal}$, надкислоты $R-C\langle^{O}_{OOH}$, ацилперекиси $R-C\langle^{O}_{OOR'}$, гидразиды $R-C\langle^{O}_{NH-NH_2}$, азиды $R-C\langle^{O}_{N_3}$, гидроксамовые к-ты $R-C\langle^{O}_{NH-OH}$ и нек-рые другие. *Альдегиды* $R-C\langle^{O}_{H}$ и кетоны $R-C\langle^{O}_{R'}$ считают самостоятельными классами соединений.

При замене карбонильной группы ее гетероаналогами — тионовой $-C\langle^{S}$, азометиновой $-C\langle^{NR}$ или альдоксимовой $-C\langle^{NOH}$ группами получают аналогичные производные тионовых к-т, иминокислот и гидроксамовых к-т, напр. дитиокислоты $R-C\langle^{S}_{SH}$, имино-

эфиры $R-C\begin{smallmatrix}\diagup NR'\\ \diagdown OR''\end{smallmatrix}$, имидхлориды $R-C\begin{smallmatrix}\diagup NR'\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix}$, амидины $R-C\begin{smallmatrix}\diagup NR'\\ \diagdown NR''R'''\end{smallmatrix}$, амидоксимы $R-C\begin{smallmatrix}\diagup NOH\\ \diagdown NR'R''\end{smallmatrix}$ и т. д. Ортоэфиры $R-C(OR')_3$— это производные не существующих в свободном состоянии ортокарбоновых к-т $R-C(OH)_3$, формальным азотным аналогом к-рых являются вполне устойчивые нитрилы $R-C\equiv N$.

Замещением в углеводородной части кислотного остатка получают ряд замещенных К., важнейшими из к-рых являются *аминокислоты*, оксикарбоновые, галогенкарбоновые и кетокарбоновые к-ты, ненасыщенные к-ты, дикарбоновые к-ты. При внутримолекулярном взаимодействии карбоксильной группы со второй функциональной группой такого соединения образуются циклич. соединения — ангидриды, лактамы, лактоны и тиолактоны, напр.:



Многие производные замещенных карбоновых к-т являются исходным сырьем для производства таких важных полимерных материалов, как полиамиды, полиэфиры, полиангидриды, полиимиды, поливинилацетат, полиакрилаты, катионообменные смолы и т. д.

Физические свойства. Низшие жирные К. (C_1—C_9)— жидкости с резким запахом (табл. 1). Муравьиная, уксусная и пропионовая к-ты растворяются в воде; растворимость К. с увеличением длины углеродной цепи уменьшается и, начиная с C_{10}, они практически нерастворимы в воде и являются кристаллич. веществами. Ароматич. к-ты, оксикислоты (за исключением рацемич. молочной к-ты), аминокислоты и дикарбоновые к-ты— кристаллические вещества. Оксикислоты и дикарбоновые кислоты обладают повышенной растворимостью в воде.

Многие свойства К. и их производных объясняются значительной электроотрицательностью атомов кислорода и высокой полярностью связи $C=O$. Смещение электронов в направлении кислородных атомов приводит к возникновению положительного заряда на карбонильном углероде и уменьшению электронной плотности связи $O-H$. Последнее обстоятельство облегчает отрыв гидроксильного водорода, чем и обусловлены кислотные свойства карбоксильной группы. Ионизованная карбоксильная группа симметрична и ее кислородные атомы совершенно тождественны [длина связи $C-O$ составляет 0,127 *нм* (1,27 Å)]. Сила К. выражается значением константы диссоциации К (см. табл. 1) или pK (экспонента кислотности):

$$K=\frac{[RCOO^-][H^+]}{[RCOOH]},\quad pK=-\log K$$

Если радикал R содержит электроотрицательные группы, напр. атомы галогена (у галогенкарбоновых к-т) или карбоксильную группу (у дикарбоновых к-т), то отрыв протона облегчается и кислотные свойства карбоксильной группы усиливаются. Константа диссоциации второй карбоксильной группы дикарбоновой к-ты всегда меньше, чем первой (табл. 2), т. к. образующаяся на первой стадии ионизованная карбоксильная группа является электронодонорным заместителем. α, β-Ненасыщенные (напр., акриловая) и ароматические (напр., бензойная) К. обладают повышенной кислот-

Таблица 1. Свойства монокарбоновых кислот

Кислота	Темп-ра плавления, °C	Темп-ра кипения, °C/*мм рт ст*	Плотность, (20 °C), *г/см³*	n_D^{20}	Константа диссоциации в водных р-рах при 25 °C
Муравьиная HCOOH	8,4	100,7	1,2196	1,37137	$1,77\cdot10^{-4}$ (20 °C)
Уксусная CH_3COOH	16,6	118,1	1,0492	1,37182	$1,76\cdot10^{-5}$
Пропионовая CH_3CH_2COOH	—22	141,1	0,9934	1,38736 (19,9 °C)	$1,34\cdot10^{-5}$
Масляная $CH_3(CH_2)_2COOH$	—7,9	163,5/757 *	0,9587	1,39906	$1,54\cdot10^{-5}$ (20 °C)
Валерьяновая $CH_3(CH_2)_3COOH$	—34,5	187	0,942	1,4086	$1,56\cdot10^{-5}$
Капроновая $CH_3(CH_2)_4COOH$	—1,5	205	0,929	1,41635	—
Энантовая $CH_3(CH_2)_5COOH$	—10	223,5	0,9127 (25 °C)	1,42162 (19,8 °C)	—
Пеларгоновая $CH_3(CH_2)_7COOH$	12	254	0,9055	1,4330	—
Лауриновая $CH_3(CH_2)_{10}COOH$	44	225/100	0,8679 (50 °C)	1,4183 (82,1 °C)	—
Миристиновая $CH_3(CH_2)_{12}COOH$	58	250,5/100	0,858 (60 °C)	1,4308 (60 °C)	—
Пальмитиновая $CH_3(CH_2)_{14}COOH$	64	271,5/100	0,853 (62 °C)	1,4273 (79,8 °C)	—
Стеариновая $CH_3(CH_2)_{16}COOH$	69,4	383	0,847 (69 °C)	1,4299 (80,2 °C)	—
Арахиновая $CH_3(CH_2)_{18}COOH$	76,3	328	0,824 (100 °C)	—	—
Пропиоловая $CH\equiv C-COOH$	9	144 (разл.)	1,139 (15 °C)	—	—
Акриловая $CH_2=CHCOOH$	12,3	141,9	1,062 (16 °C)	1,4224	$5,6\cdot10^{-5}$
Метакриловая $CH_2=C(CH_3)-COOH$	16	163	1,015	1,43143	—
транс-Кротоновая $CH_3CH=CHCOOH$	72	189	1,018	1,4228 (79,7 °C)	$2,03\cdot10^{-5}$
цис-Олеиновая $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	14	286/100	0,895 (18 °C)	1,463 (17,7 °C)	—
Линолевая $CH_3(CH_2)_3(CH_2CH=CH)_2(CH_2)_7COOH$	—11	230/16	0,9025	—	—
Линоленовая $CH_3(CH_2CH=CH)_3(CH_2)_7COOH$	—	230—232/17	0,905	—	—
Бензойная C_6H_5COOH	122	249	1,2659 (15 °C)	1,53974 (15 °C)	$6,46\cdot10^{-5}$ (20 °C)
транс-Коричная $C_6H_5CH=CHCOOH$	133	300	1,2475 (4 °C)	—	$3,65\cdot10^{-5}$
Хлоруксусная $ClCH_2COOH$	63(α); 55—56 (β), 50(γ)	194	1,5634	1,4659 (22 °C)	$1,40\cdot10^{-3}$
Трихлоруксусная CCl_3COOH	57,5	197,5	1,6298 (61 °C)	—	$2\cdot10^{-1}$
Трифторуксусная CF_3COOH	—15,25	72,4	1,4890	1,2850	—
Циануксусная $N\equiv CCH_2COOH$	66	108/15	—	—	$3,65\cdot10^{-3}$
Гликолевая $HOCH_2COOH$	63 (α) 79 (β)	разл.	—	—	$1,48\cdot10^{-4}$
Молочная (DL)$CH_3CH(OH)COOH$	18	122/15	1,249 (15 °C)	1,4414	$8,4\cdot10^{-4}$ (100 °C)
Салициловая $HO-C_6H_4-COOH$	159	возг. (76 °C)	1,443	1,565	$8,7\cdot10^{-3}$ (19° C)
о-Аминобензойная $H_2N-C_6H_4-COOH$	145	возг.	—	—	—
м-Аминобензойная $H_2N-C_6H_4-COOH$	174	»	1,511	—	$1,67\cdot10^{-5}$
п-Аминобензойная $H_2N-C_6H_4-COOH$	187	»	—	—	$1,2\cdot10^{-5}$

* 1 *мм рт. ст.* = 133,322 *н/м²*.

Таблица 2. Свойства многоосновных карбоновых кислот

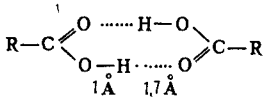
Кислота	Темп-ра плавления, °С	Темп-ра кипения, °С	Плотность, (20 °С), г/см³	n_D^{20}	Константы диссоциации в водных р-рах при 25 °С	
					K_1	K_2
Щавелевая HOOCCOOH	189 (безв.)	150 (возг)	1,653	1,440	$5,90\cdot10^{-2}$	$6,40\ 10^{-5}$
Малоновая $HOOCCH_2COOH$	135,6	разл	1,631 (15 °С)	—	$1,49\ 10^{-3}$	$2,03\ 10^{-6}$
Янтарная $HOOC(CH_2)_2COOH$	185	235 (разл)	1,564 (15 °С)	1,450	$6,89\ 10^{-5}$	$2,47\ 10^{-6}$
Глутаровая $HOOC(CH_2)_3COOH$	97,5	304 (разл)	1,429 (15 °С)	1,4188 (106,4 °С)	—	—
Адипиновая $HOOC(CH_2)_4COOH$	151—153	265/100	1,366	—	$3,71\ 10^{-5}$ (18 °С)	$3,87\ 10^{-5}$ (18 °С)
Пимелиновая $HOOC(CH_2)_5COOH$	103	272/100 (возг.)	1,329 (15 °С)	—	—	—
Субериновая $HOOC(CH_2)_6COOH$	140	279/100	—	—	—	—
Азелаиновая $HOOC(CH_2)_7COOH$	106,5	226/10	1,029	1,4303 (110,6 °С)	—	—
Себациновая $HOOC(CH_2)_8COOH$	133	295/100	—	1,422 (133,3 °С)	—	—
Малеиновая (цис) HOOC—CH=CH—COOH	130,5	135 (разл.)	1,590	—	$1,42\ 10^{-2}$	$8,57\ 10^{-7}$
Фумаровая (транс) HOOC—CH=CH—COOH	287	290 (возг 200)	1,635	—	$9,30\ 10^{-4}$	$3,62\ 10^{-5}$
Ацетилендикарбоновая HOOCC≡CCOOH	179	—	—	—	—	—
Винная $HOOC(CHOH)_2COOH$	204—206	—	1,697	—	$1,04\ 10^{-3}$	$4,55\ 10^{-5}$
Лимонная * $HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$	70—75(—H_2O)	разл.	1,542 (18 °С)	1,493	$8,4\ 10^{-4}$	$1,8\ 10^{-5}$
Фталевая $HOOC—C_6H_4—COOH$	206—208 (разл)	разл (191 °С)	1,593	—	$1,3\ 10^{-3}$ (18 °С)	$3,9\ 10^{-5}$ (18 °С)
Изофталевая $HOOC—C_6H_4—COOH$	345—347	возг.	—	—	$2,9\ 10^{-4}$ (18 °С)	$2,5\ 10^{-5}$ (18 °С)
Терефталевая $HOOC—C_6H_4—COOH$	возг.	возг. (ок. 300 °С)	1,510	—	$2,95\ 10^{-4}$	$3,4\ 10^{-5}$
Дифеновая $HOOCC_6H_4C_6H_4COOH$	228—229	возг.	—	—	—	—
Пиромеллитовая $(HOOC)_4C_6H_2$	275	—	—	—	—	—

* $K_3=4,0\ 10^{-6}$ (18 °С)

ностью вследствие стабилизации образующихся карбоксилатных ионов. Кислотные свойства карбоксилсодержащих полимеров используют в *катионообменных смолах*.

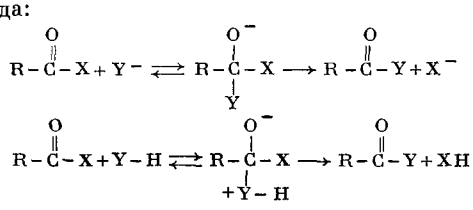
Ионизованный карбоксил обладает большим сродством к воде, поэтому щелочные соли К. (мыла) хорошо растворимы в воде. Вследствие частичного гидролиза р-ры имеют щелочную реакцию.

Благодаря возникновению межмолекулярных водородных связей, энергия каждой из к-рых составляет 29 *кдж/моль*(7 *ккал/моль*), К. образуют устойчив. димеры:

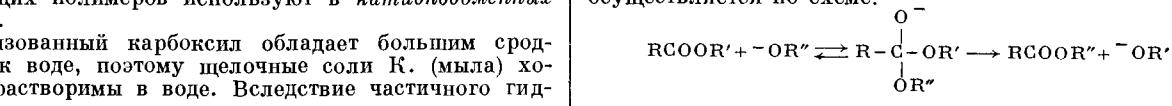


Этим объясняется тот факт, что К. имеют более высокие темп-ры кипения, чем эфиры (табл. 3) и галогенангидриды (табл. 4) с близкими мол. массами. Водородные связи так же ярко выражены у амидов. Все амиды, кроме формамида,— нелетучие кристаллич. вещества. Замена водородных атомов амидных групп на метильные группы резко понижает темп-ры плавления амидов. Существованием межмолекулярных водородных связей обусловлена кристалличность полиамидов, внутримолекулярных водородных связей — спиральная конформация *полипептидов* и *белков*.

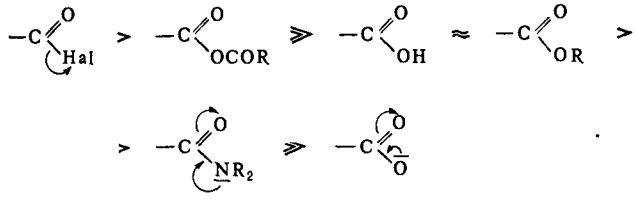
Химические свойства. Наиболее характерная реакция для К. и их производных (как и для их гетероаналогов) — нуклеофильное замещение у карбонильного углерода:



При щелочном гидролизе сложных эфиров или их алкоголизе алкоголятами Na нуклеофильное замещение осуществляется по схеме:



Склонность к взаимодействию с нуклеофильными реагентами понижается с падением электроотрицательных свойств группы X в ряду:



Самые сильные ацилирующие агенты — галогенангидриды и ангидриды к-т (в особенности низших). При их взаимодействии с аминами, спиртами, меркаптанами, водой, азидами и перекисью натрия легко образуются соответственно амиды, эфиры, тиоэфиры, к-ты, азиды и ацилперекиси. Именно поэтому хлорангидриды к-т используют для получения полиамидов, полиэфиров и политиоэфиров путем низкотемпературной или межфазной поликонденсации с диаминами, бисфенолами и димеркаптоалканами, напр.:

$$nClOC(CH_2)_8COCl + nH_2N(CH_2)_6NH_2 + 2nN(C_2H_5)_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [-OC(CH_2)_8CONH(CH_2)_6NH-]_n + 2n(C_2H_5)_3N\cdot HCl$$

Бензоилхлорид на холоду образует с водными р-рами перекиси (Na или Ba) перекись бензоила, используемую для инициирования радикальных процессов:

$$2C_6H_5COCl + Na_2O_2 \xrightarrow{-2NaCl} (C_6H_5COO)_2 \xrightarrow{\text{Нагревание}} 2C_6H_5COO\cdot$$

Таблица 3. Свойства эфиров карбоновых кислот

Эфир	Темп-ра плавления, °C	Темп-ра кипения, °C	Плотность (20 °C), г/см³	n_D^{20}
Метилформиат $HCOOCH_3$	—99,8	31,8	0,98149 (15 °C)	1,34332
Этилформиат $HCOOC_2H_5$	—80,5	54,3	0,9236 (25 °C)	1,35975
Винилформиат $HCOOCH=CH_2$	—	46,6	0,9651	1,4757
Метилацетат CH_3COOCH_3	—98,5	57,2	0,9390	1,3612
Этилацетат $CH_3COOC_2H_5$	—82,4	77,1	0,9006	1,3719
Пропилацетат $CH_3COOC_3H_7$	—95,0	101,5	0,8867	1,38442
н-Бутилацетат $CH_3COO(CH_2)_3CH_3$	—73,3	126,5	0,8813	1,3947
н-Амилацетат $CH_3COO(CH_2)_4CH_3$	—	149,2	0,8753	—
Метилстеарат $CH_3(CH_2)_{16}COOCH_3$	39,1	215	—	1,4346 (45 °C)
Метилакрилат $CH_2=CH-COOCH_3$	—	80,5	0,953	1,3984
Метилметакрилат $CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$	—50	100	0,936	1,413
Метилбензоат $C_6H_5COOCH_3$	—12,5	199,6	1,0937 (15 °C)	1,5181 (16 °C)
Бензилбензоат $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$	21	324—325	1,114 (18 °C)	1,5681 (21 °C)
Диметилмалонат $CH_3OOC(CH_2)_2COOCH_3$	19,5	192,8	1,1202 (18 °C)	1,41976 (18,3 °C)
Диэтилмалонат $C_2H_5OOC(CH_2)_2COOC_2H_5$	—21	217,7	1,0402	1,42007
Диметиладипинат $CH_3OOC(CH_2)_4COOCH_3$	8,5	110/12	1,0625	1,4284
Диэтиладипинат $C_2H_5OOC(CH_2)_4COOC_2H_5$	—21,4	127/13	1,0261	1,4272
Диметилсебацинат $CH_3OOC(CH_2)_8COOCH_3$	26,4	294	0,98818 (28 °C)	1,43549 (28 °C)
Диэтилсебацинат $C_2H_5OOC(CH_2)_8COOC_2H_5$	5,1	308	0,96461	1,43589
Диметилмалеинат $CH_3OOCCH=CHCOOCH_3$	—19	205	1,1606	1,441556 (19,9 °C)
Диэтилмалеинат $C_2H_5OOCCH=CHCOOC_2H_5$	—11,5	225	1,062 (25,7 °C)	1,4400
Диэтилфталат $C_6H_4(COOC_2H_5)_2$	—40	295	1,118 (25 °C)	1,499 (25 °C)
Диметилизофталат $C_6H_4(COOCH_3)_2$	66—67	150/15	—	—
Диэтилизофталат $C_6H_4(COOC_2H_5)_2$	11,5	285	1,1239 (16,7 °C)	1,508 (17,5 °C)
Диметилтерефталат $C_6H_4(COOCH_3)_2$	141—142	возг.	—	—
Диэтилтерефталат $C_6H_4(COOC_2H_5)_2$	44	302	1,1098 (45 °C)	—
Тетраметиловый эфир пиромеллитовой к-ты $C_6H_2(COOCH_3)_4$	141,5	—	—	—
Тетраэтиловый эфир пиромеллитовой к-ты $C_6H_2(COOC_2H_5)_4$	54	—	—	—
Метилрицинолеат $C_{17}H_{32}(OH)COOCH_3$	—30	170/1	0,925 (25 °C)	1,4620 (25 °C)

Ацетилхлорид и уксусный ангидрид применяют для ацилирования слабых нуклеофильных реагентов, напр. фенолов или амидов:

$$(CH_3CO)_2O + HNCO(CH_2)_5 \longrightarrow CH_3CO-NCO(CH_2)_5 + CH_3COOH$$

К. реагируют с нуклеофильными реагентами значительно медленнее, чем ангидриды и галогенангидриды. Для ускорения процесса используют кислые катализаторы:

$$R-C(=O)OH + H^+ + HOR' \rightleftarrows R-C^+(OH)(OH) + O(H)-R' \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows R-C^+(OH)-OR' + H_2O \rightleftarrows R-C(=O)OR' + H_3O^+$$

Приведенная реакция этерификации К. обратима. Обратный процесс, катализируемый к-тами,— гидролиз эфиров. Кислые катализаторы повышают реакционную способность большинства производных К., причем во всех случаях протонируется карбонильный атом кислорода.

Сложные эфиры реагируют с аминами (с образованием амидов)

$$RCOOC_2H_5 + R'NH_2 \longrightarrow RCONHR' + C_2H_5OH$$

с гидроксиламином (с образованием гидроксамовых к-т)

$$RCOOC_2H_5 + H_2NOH \longrightarrow RCONHOH + C_2H_5OH$$

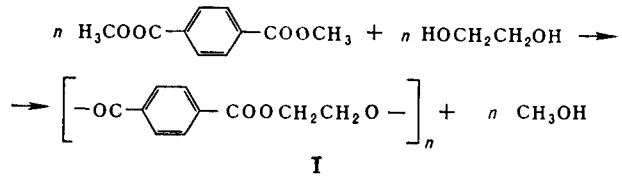
и с гидразином. Образующиеся в последней реакции гидразиды используют для получения азидов, применяемых в синтезе *полипептидов*:

$$RCONHCHR'COOC_2H_5 \xrightarrow[-C_2H_5OH]{+H_2NNH_2} RCONHCHR'CONHNH_2 \xrightarrow[-2H_2O]{HNO_2} RCONHCHR'CON_3 \xrightarrow[-HN_3]{H_2NCHR''COONa} RCONHCHR'CONHCHR''COONa$$

Эфиры легко реагируют с сильными нуклеофильными реагентами: ^-OH (щелочной гидролиз) и ^-OR (алкоголиз). Взаимодействие со слабыми нуклеофильными реагентами (в отсутствие H^+) — H_2O и HOR — протекает при нагревании. Так, полиэтиленгликольтерефталат получают алкоголизом эфира (переэтерификацией) при 200—280° C (см. ниже реакцию I).

Эта реакция катализируется к-тами и основаниями (алкоголяты Zn, Mg).

Амиды еще менее реакционноспособны, чем эфиры. Они очень медленно реагируют даже с гидроксильными ионами, поэтому для их гидролиза применяют горячие минеральные к-ты (кислый катализ). Амиды протонируются в значительной мере при концентрации кислоты 3—5н. (этим объясняется растворимость полиамидов в конц. H_2SO_4).



I

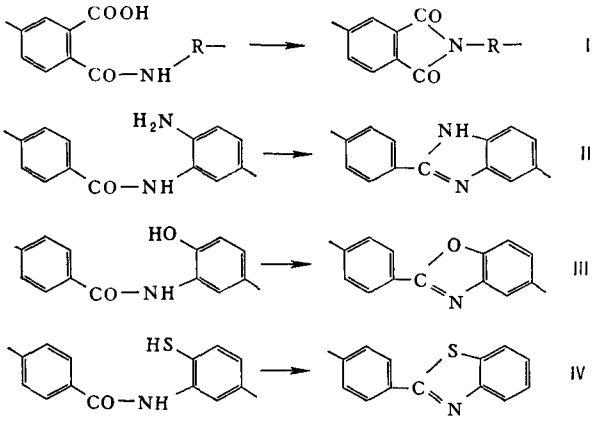
Наименьшим сродством к нуклеофильным реагентам обладают анионы К. Взаимодействие соли адипиновой к-ты с гексаметилендиамином с образованием полиамида происходит при нагревании до 300° C.

Сопряжение карбонильной группы с двойной связью или ароматич. кольцом углеводородного радикала к-ты приводит к стабилизации производных. Поэтому производные акриловой к-ты (но не полиакриловой к-ты) и фталевых к-т обладают наибольшей устойчивостью.

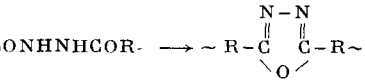
В процессах поликонденсации дикарбоновых к-т с диаминами или гликолями, происходящих при высоких темп-рах (>200° С), образующиеся амидные и эфирные связи могут разрываться под влиянием аминов (аминолиз), карбоновых к-т (ацидолиз), спиртов (алкоголиз), сложных эфиров (эфиролиз) и амидов (амидолиз). Последние три реакции протекают медленнее первых двух и в значительной мере ускоряются кислыми катализаторами.

Все эти процессы оказывают существенное влияние на молекулярно-массовое распределение образующихся полимеров (см. *Обменные реакции*).

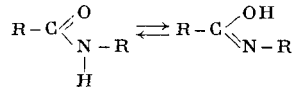
Ароматич. амиды, содержащие в *орто*-положении к амидной группе карбоксильную, амино-, окси- или меркаптогруппу, образуют при термич. дегидратации различные гетероциклы: бензопиррол, бензимидазол, бензоксазол и бензтиазол соответственно. Реакции циклизации используются для получения термостойких полимеров — *полиимидов* I, *полибензимидазолов* II, *полибензоксазолов* III, *полибензтиазолов* IV:



Циклизация *полигидразидов* приводит к образованию *полиоксадиазолов:*



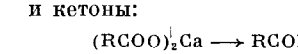
В приведенных реакциях (кроме реакции образования полиимидов) амиды реагируют в таутомерной изоамидной форме:



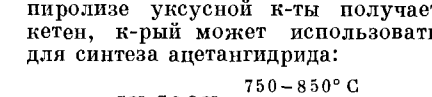
Действительно, связь С — N в амидах (0,132 *нм*, или 1,32 Å) сильно укорочена по сравнению с длиной этой связи в аминах (0,147 *нм*, или 1,47 А). Вращение вокруг нее затруднено (как и вокруг любой двойной связи) и монозамещенные амиды имеют структуру *транс*-изомера. *Цис*-амиды, как и *цис*-эфиры, встречаются обычно лишь в лактамах и лактонах с числом звеньев в цикле не больше 8.

Под действием PCl_5, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, PCl_3, PBr_3 и PI_3 карбоновые к-ты и их соли превращаются в галогенангидриды, под действием P_2S_5— в тиокислоты. Термич. дегидратацию, а также водоотнимающие средства, напр. P_2O_5 или $(CH_3CO)_2O$, используют для превращения к-т в ангидриды, амидов — в нитрилы. По отношению к окислителям К. и их производные (кроме тиокислот, гидразидов и гидроксамовых к-т) устойчивы. Сильные восстановители ($LiAlH_4$, Na+ROH, каталитически активированный водород) превращают К. и эфиры в спирты, азотсодержащие производные — в амины. Галогенангидриды в мягких условиях восстанавливаются до альдегидов.

Монокарбоновые к-ты и их натриевые соли достаточно устойчивы к термич. воздействиям и декарбоксилируются лишь при высоких темп-рах (выше 300° С) с отщеплением CO_2 и образованием соответствующих углеводородов. При термич. расщеплении кальциевых солей образуются $CaCO_3$ и кетоны:



В результате нагревания смешанной кальциевой соли карбоновой и муравьиной к-т образуются альдегиды. При пиролизе уксусной к-ты получается кетен, к-рый может использоваться для синтеза ацетангидрида:



Дикарбоновые к-ты более чувствительны к нагреванию. Щавелевая к-та при 200° С превращается в муравьиную, малоновая при 120° С — в уксусную. К. с карбоксилами в положениях 1,4 и 1,5 (янтарная и глутаровая) превращаются во внутренние циклич. ангидриды. К. с еще более удаленными карбоксилами склонны образовывать циклич. кетоны при отщеплении CO_2 и H_2O.

Электроноакцепторные свойства карбоксильной группы и ее производных в ароматич. ряду проявляются в снижении реакционной способности ароматич. кольца и в протекании электрофильного замещения (нитрование,

Таблица 4. Свойства производных карбоновых кислот

Соединение	Темп-ра плавления, °С	Темп-ра кипения, °С	Плотность (20° С), *г/см³*	n_D^{20}
Ангидриды				
Уксусный ангидрид $(CH_3CO)_2O$	−73,1	140,0	1,08712 (15° С)	1,3904
Бензойный ангидрид $(C_6H_5CO)_2O$	42	360	1,1989 (15° С)	—
Малеиновый ангидрид	53	202	0,934	—
Янтарный ангидрид	119,6	261	1,104	—
Фталевый ангидрид	130,8	284,5 (возг.)	1,527 (4° С)	—
Пиромеллитовый ангидрид	286	возг.	—	—
Дифеновый ангидрид	217	возг.	—	—

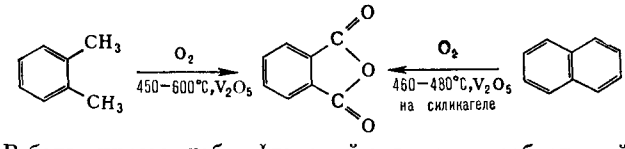
сульфирование) в *мета*-положение. В алифатич. ряду карбоксильная группа увеличивает подвижность α-водородных атомов. К. легко хлорируются и бромируются в α-положение (эту реакцию широко используют для синтеза α-окси- и α-аминокислот). Эфиры ацилируются в α-положение (конденсация Кляйзена):

$$2CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

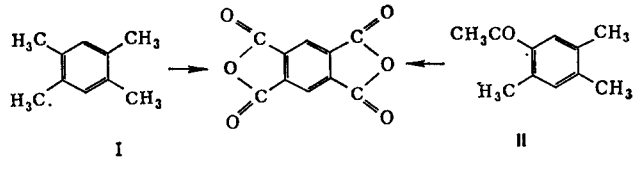
Эта реакция приводит к образованию β-кетокислот, к-рые могут быть превращены в β-окси-, галоген- и аминокислоты, а также в α,β-ненасыщенные К.

Получение. Один из наиболее старых методов получения К.— омыление (гидролиз) жиров, представляющих собой сложные эфиры глицерина и насыщенных алифатич. К. с неразветвленной углеродной цепью, содержащей четное число атомов углерода (от C_4 до C_{26}). Гидролиз проводят щелочами или перегретым паром. В первом случае образуются мыла — щелочные соли жирных К., широко применяемые, в частности, в качестве эмульгаторов при эмульсионной полимеризации виниловых мономеров. Наиболее часто встречаются в жирах пальмитиновая и стеариновая К. Растительные масла содержат также ненасыщенные К., напр. олеиновую, линолевую, линоленовую. Эти К. (*цис*-формы) легко окисляются и затвердевают на воздухе и потому наз. «высыхающими жирными к-тами» (формулы к-т приведены в табл. 1).

Смеси жирных К. с числом углеродных атомов от 6 до 25 получают окислением парафина кислородом воздуха при 80—120° С в присутствии MnO_2. Окислением бутана при 165—170° С и давлении 6 *Мн/м²* (60 *кгс/см²*) в присутствии ацетата кобальта получают уксусную к-ту. Окисление ароматич. углеводородов широко применяют для получения индивидуальных ароматич. К.; при этом любая боковая цепь ароматич. ядра м. б. окислена до карбоксильной группы. Таким путем из моноалкилбензолов получают бензойную к-ту [темп-ра 100° С, давление 0,6 *Мн/м²* (6 *кгс/см²*), катализатор — нафтенат кобальта], из диалкилбензолов и, прежде всего, из ксилолов — изомерные фталевые к-ты. Окисление *о*-ксилола кислородом воздуха приводит к образованию фталевого ангидрида:



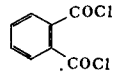
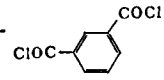
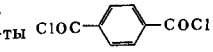
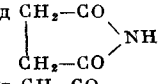
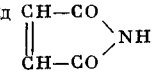
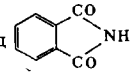
В больших масштабах фталевый ангидрид, необходимый для производства глифталевых смол (см. *Алкидные смолы*) и различных *пластификаторов* (напр., диоктилфталата), получают окислением нафталина. При окислении дурола I (катализатор V_2O_5) или же продукта алкилирования или ацетилирования псевдокумола II образуется пиромеллитовый ангидрид, применяющийся в синтезе полиимидов:



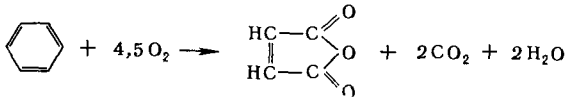
I II

Окисление *п*-ксилола и *м*-ксилола кислородом воздуха проводят в 2 стадии. На первой при 120—150° С в присутствии 1—2% нафтената кобальта образуются толуиловые к-ты, к-рые окисляют на второй стадии в виде их метиловых эфиров до терефталевой и изофталевой к-т соответственно. Используется также непосредственное окисление толуиловых к-т 20%-ной азотной

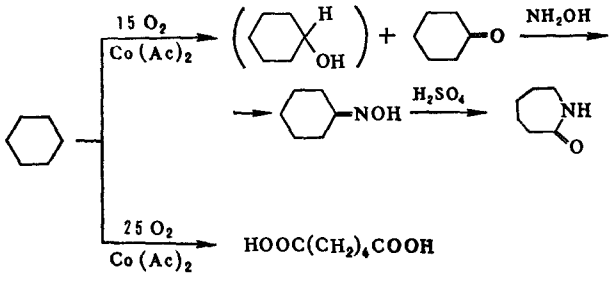
Продолжение

Соединение	Темп-ра плавления, °С	Темп-ра кипения, °С	Плотность (20° С), *г/см³*	n_D^{20}
Хлорангидриды				
Ацетилхлорид CH_3COCl	—112	51—52	1,1051	—
Бензоилхлорид C_6H_5COCl	—1	197	1,2187 (15° С)	1,4683
Сукцинилхлорид $ClOC(CH_2)_2COCl$	17,7	193,3	1,3748	1,4683
Адипилхлорид $ClOC(CH_2)_4COCl$	—	125/11 (разл.)	—	—
Себацилхлорид $ClOC(CH_2)_8COCl$	—	182/16	1,1212	1,46836 (18,3 °С)
Фталоилхлорид 	15,16	281,1	1,4089	1,571 (15,5°С)
Дихлорангидрид изофталевой к-ты 	43—44	276	1,3880 (17,3° С)	1,570 (47° С)
Дихлорангидрид терефталевой к-ты 	83—84	—	—	—
Дихлорангидрид фумаровой к-ты $ClOCCH{=}CHCOCl$	—	158—160	1,4117 (17° С)	—
Амиды и имиды				
Формамид $HCONH_2$	2,55	210,5	1,3339	1,4454
Диметилформамид $HCON(CH_3)_2$	—61	153,0	0,9445 (25° С)	1,4269 (25° С)
Ацетамид CH_3CONH_2	82—83	222	1,159	1,4274 (78° С)
Диметилацетамид $CH_3CON(CH_3)_2$	—	165,5	0,9434	1,43708 (22° С)
Сукцинимид 	126—127	287—288 (разл.)	—	—
Малеинимид 	93	возг.	—	—
Фталимид 	233—234	—	—	—
Нитрилы				
Ацетонитрил CH_3CN	—45,72	81,6	0,77683 (25° С)	1,34411
Пропионитрил CH_3CH_2CN	—91,9	97,2	0,78182	1,36812 (15° С)
Бутиронитрил $CH_3(CH_2)_2CN$	—111,9	117,9	0,79544 (15° С)	1,38600 (15° С)
Акрилонитрил $CH_2{=}CH{-}CN$	—83	77,3	0,7991 (18° С)	—
Бензонитрил C_6H_5CN	—12,9	191,1	1,00948 (15° С)	1,52823

к-той при 200° С. В жестких условиях [400—450° С, 0,2—0,3 *Мн/м*² (2—3 *кгс/см*²), $V_2O_5+Al_2O_3$] происходит окисление бензольного ядра с образованием малеинового ангидрида (50—60%-ный выход):



Продукт гидрирования бензола — циклогексан окисляется [1 *Мн/м*²(10 *кгс/см*²), 100—200° С] до адипиновой к-ты, а в более мягких условиях — до циклогексанона, оксим к-рого превращается при обработке олеумом в ε-капролактам:



Значительно легче, чем углеводороды, окисляются до К. первичные спирты и альдегиды. Так, уксусную к-ту можно получать окислением ацетальдегида или микробиологич. окислением этанола.

Интересны и перспективны синтезы К. и их производных с использованием окиси углерода, напр.:

$$(H_3C)_2C{=}CH_2+CO+H_2O \xrightarrow[\text{конц. } H_2SO_4]{0-50^\circ\text{ C},\ 5-10\ Мн/м^2} (H_3C)_3C{-}COOH$$

$$CH_2{=}CH_2+CO+H_2O \xrightarrow[Ni(CO)_4+NiJ_2]{250-280^\circ\text{ C},\ 20\ Мн/м^2} CH_3CH_2COOH \text{ (выход 85\%)}$$

$$CH{\equiv}CH+CO+H_2O \xrightarrow[Ni(CO)_4+HCl]{40^\circ\text{ C},\ 0,3\ Мн/м^2} CH_2{=}CH{-}COOH \text{ (выход 90\%)}$$

При карбонилировании ненасыщенных соединений в присутствии спиртов, аминов или к-т образуются соответственно эфиры, амиды или ангидриды к-т:

$$HC{\equiv}CH+CO+ROH \xrightarrow[Ni(CO)_4+HCl]{170^\circ\text{ C},\ 3\ Мн/м^2} CH_2{=}CH{-}COOR \text{ (выход 95\%)}$$

$$CH_2{=}CH_2+CO+H_2N{-}C_6H_5 \xrightarrow[Ni(CO)_4]{220^\circ\text{C},\ 40\ Мн/м^2} CH_3CH_2CONHC_6H_5 \text{ (выход 80\%)}$$

$$CH_2{=}CH_2+CO+CH_3CH_2COOH \xrightarrow[Ni(CO)_4]{250-280^\circ\text{ C},\ 20\ Мн/м^2} (CH_3CH_2CO)_2O \text{ (выход 80\%)}$$

В присутствии BF_3 при 125—180° С возможно и прямое взаимодействие окиси углерода со спиртами:

$$ROH+CO \xrightarrow{BF_3} RCOOH$$

Натриевую соль муравьиной к-ты получают по реакции (120—150° С, 0,6—0,8 *Мн/м*²):

$$NaOH+CO \longrightarrow HCOONa$$

К. получают также при щелочном гидролизе 1,1,1-трихлоралканов. Так, образующиеся в результате *теломеризации* 1,1,1,7-тетрахлоргептан и 1,1,1,9-тетрахлорнонан могут быть превращены соответственно в ω-хлорэнантовую и ω-хлорпеларгоновую к-ты, а при обработке аммиаком — в соответствующие ω-аминокислоты, используемые для синтеза полиамидов «энант» и «пеларгон»:

$$Cl(CH_2)_nCCl_3 \longrightarrow Cl(CH_2)_nCOOH \longrightarrow H_2N(CH_2)_nCOOH,$$

где n=6,8.

Галогеналкилы обработкой NaCN или KCN и последующим гидролизом образующихся нитрилов также м. б. превращены в К. На этих реакциях основан один из методов получения адипиновой к-ты:

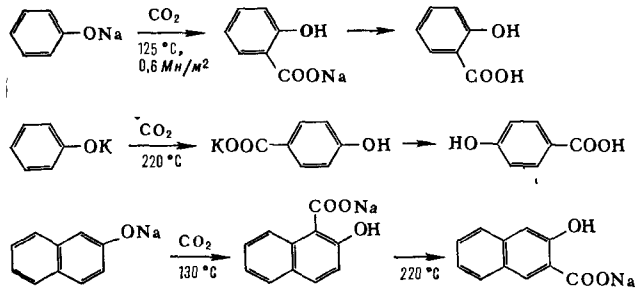
$$(CH_2{-}CH_2)_2O \xrightarrow{HCl} (CH_2CH_2Cl)_2 \xrightarrow{NaCN} (CH_2CH_2CN)_2 \longrightarrow (CH_2CH_2COOH)_2$$

Распространенный лабораторный метод получения К.— карбоксилирование алифатич. металлоорганич. соединений:

$$RBr \xrightarrow{Mg} RMgBr \xrightarrow{CO_2} RCOOMgBr \xrightarrow{HCl} RCOOH$$

$$CH_3(CH_2)_2CH_2Li \xrightarrow{CO_2} CH_3(CH_2)_3COOLi$$

В пром-сти по реакции карбоксилирования получают также ароматич. оксикислоты (реакция Кольбе), напр.:



Анализ. К. количественно определяют титрованием. Навеску К. растворяют в воде или органич. растворителе (спирт, пиридин, этилендиамин и др.) и титруют водными или спиртовыми р-рами щелочей — едкого кали, гидроокиси тетрабутиламмония и т. д. При титровании галогенангидридов и ангидридов для ускорения гидролиза рекомендуется использовать водный р-р пиридина. В весовом анализе К. часто определяют в виде солей металлов.

Амиды и эфиры определяют омылением (кипячение или выдерживание с р-рами КОН в воде или диэтиленгликоле) с последующим титрованием избытка КОН. Для повышения растворимости эфиров и амидов к воде можно добавлять изопропиловый спирт. При определении этим методом сложных виниловых эфиров рекомендуется добавлять фенилгидразин во избежание побочной реакции между образующимся альдегидом и едким кали. Амиды, сложные эфиры и др. производные м. б. также гидролизованы к-тами.

Для количественного определения ангидридов К. проводят реакцию их с различными аминами (анилином, морфолином) в органич. растворителях (пиридине, метаноле, сероуглероде, изопропиловом спирте); при этом из 1 *моль* ангидрида образуются 1 *моль* амида и 1 *моль* свободной к-ты. Метод позволяет определять содержание ангидрида и свободной к-ты в их смесях.

Содержание ненасыщенных К. или их эфиров м. б. определено с помощью галогенирования (бромирования); при этом следует, однако, учитывать возможность протекания реакции замещения. Для определения соединений с изолированной двойной связью (виниловых эфиров и др.) применяют бром-бромидный метод. Важное место при анализе галогенангидридов, ангидридов, эфиров, азидов и амидов занимает реакция с гидроксиламином, приводящая к образованию гидроксамовых к-т. Последние образуют комплексы красного цвета с ионами трехвалентного железа. Количественное определение гидроксамовых к-т основано на измерении интенсивности поглощения света в области 530—540 *нм* для алифатических и 550—560 *нм* для ароматических

к-т. Все шире для определения содержания К. и сложных эфиров применяют газохроматографич. метод.

ИК-спектры К. (димеров) имеют характерную область поглощения 3000—2500 *см*$^{-1}$, где расположено несколько небольших полос, из к-рых наиболее высокочастотная вызвана валентными колебаниями группы OH; остальные частоты — составные. В мономерных к-тах эти колебания проявляются при 3550 *см*$^{-1}$. Полосы поглощения при 1760 *см*$^{-1}$ (мономеры) и 1710 *см*$^{-1}$ (димеры) значительно сильнее кетонных. В р-рах можно видеть обе полосы. Для ароматических и α,β-непредельных К. характерны полосы поглощения при 1720 *см*$^{-1}$ (мономеры) и 1690 *см*$^{-1}$ (димеры). За счет взаимодействия между плоскими деформационными колебаниями O—H и валентными колебаниями C=O димеров появляются полосы при 1420 и в интервале 1300—1200 *см*$^{-1}$. Для карбоксилат-иона $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O^-\end{smallmatrix}$ характерны полосы поглощения при 1610—1550 и 1400 *см*$^{-1}$. Сложные эфиры поглощают ИК-излучение при 1735 *см*$^{-1}$, причем для эфиров ароматических и α,β-непредельных алифатических К. эта полоса сдвигается в область 1720 *см*$^{-1}$. Ангидриды К. имеют две полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы—1820 и 1760 *см*$^{-1}$ и 1—2 сильные полосы поглощения в районе 1300—1060 *см*$^{-1}$, вызванные группой C—O—C. Для малеинового и фталевого ангидридов характерен сдвиг первой полосы в область 1850 *см*$^{-1}$ и второй — до 1790 и 1770 *см*$^{-1}$ соответственно. Галогенангидридам К. присущи полосы поглощения при 1800 *см*$^{-1}$ (для насыщенных) и 1780—1750 *см*$^{-1}$ (для ненасыщенных).

Первичные амиды в свободном или ассоциированном состоянии имеют соответственно две полосы при 3500 и 3400 *см*$^{-1}$ или несколько полос в районе 3050—3200 *см*$^{-1}$. Полоса «амид I» для первичных амидов характеризуется частотой 1690 и 1650 *см*$^{-1}$ (соответственно в свободных и ассоциированных), полоса «амид II» — 1600 и 1640 *см*$^{-1}$ соответственно. Для вторичных амидов — CONHR соответственно в свободном и в ассоциированном состоянии характерны полосы 3440 *см*$^{-1}$ или 3300 и 3070 *см*$^{-1}$; полоса «амид I» 1680 или 1655 *см*$^{-1}$ соответственно; полоса «амид II» 1530 или 1550 *см*$^{-1}$ соответственно. Имеется также полоса 1260 или 1300 *см*$^{-1}$, т. наз. «амид III». Третичные амиды —CO—NR_2 имеют полосу поглощения при 1650 *см*$^{-1}$.

Физиологическое действие. Конц. р-ры сильных К. разрушают живые ткани. Действие К. тем сильнее, чем больше ее константа диссоциации. Слабые К. раздражают ткани, причем характер их действия определяется как степенью диссоциации, так и строением К. Общеядовитым действием обладает щавелевая к-та. Пары многих К. очень легко растворяются в жидкости, покрывающей слизистые оболочки, и задерживаются, в основном, верхними дыхательными путями. Ароматич. К. сравнительно нетоксичны. Галогенангидриды и ангидриды К. ацилируют слизистые оболочки и поэтому действуют сильнее, чем те же количества галогенводородных и карбоновых к-т. Сложные эфиры обладают наркотич. свойствами.

Лит.: Бендер М., Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, пер. с англ., М., 1964; Коршак В. В., Виноградова С. В., Гетероцепные полиэфиры, М., 1958; Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Синтетические гетероцепные полиамиды, М., 1962, Коршак В. В., Прогресс полимерной химии, М., 1965, Вацулик П., Химия мономеров, пер. с чеш., т. 1, М., 1960; Asinger F., Einführung in die Petrolchemie, B., 1959, Кричфилд Ф., Анализ основных функциональных групп в органических соединениях, пер. с англ., М., 1965 Беллами Л., Инфракрасные спектры сложных молекул, пер. с англ., М., 1963.

Д. Г. Вальковский, В. А. Даванков.

КЛАТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

(polymerization of clathrate complexes, Polymerisation von Klathratkomplexen, polymérisation des complexes clathrates). Клатратными соединениями наз. кристаллы, в к-рых молекулы одного вещества (комплексообразователя) образуют решетку с пустотами в каждой элементарной ячейке, а молекулы другого вещества заполняют эти пустоты. Если второе вещество способно полимеризоваться, то в ряде случаев оказывается возможным его заполимеризовать непосредственно в клатратных соединениях. Инициирование в этом случае обычно проводят радиационным путем, быстрыми электронами или γ-квантами. Для полимеризации используют два типа клатратных соединений: 1) канальные комплексы (КК), в к-рых пустоты в решетке комплексообразователя образуют протяженные цилиндрич. полости (каналы); при полимеризации в КК рост макромолекул происходит внутри каждого канала, в к-ром расположены молекулы мономера; 2) слоевые соединения включения, в к-рых молекулы мономера помещаются между слоями комплексообразующего вещества; полимеризация происходит внутри каждого мономерного слоя.

Для получения КК в качестве комплексообразователя используют мочевину и тиомочевину. В элементарной ячейке такого кристаллич. комплекса с тиомочевиной содержится шесть молекул тиомочевины, образующих канал длиной 1,25 *нм* (12,5 Å) и диаметром 0,6—0,7 *нм* (6—7 Å). Внутри канала помещается молекула мономера, причем положение последней фиксируется, так что вращение ее невозможно. Канальные комплексы мочевины имеют аналогичную структуру, но диаметр канала на 0,1 *нм* (1 Å) меньше. Такого рода структуры образуются только при кристаллизации в присутствии соответствующих мономеров. Чистые кристаллич. мочевина и тиомочевина не содержат такого рода пустот. Для того чтобы образовался КК, необходимо соответствие размеров и формы канала и молекулы мономера. Применение в качестве комплексообразователей мочевины и тиомочевины, образующих каналы различного диаметра, позволило получить КК с большим числом мономеров.

Взаимное расположение молекул мономера в канале может либо способствовать соединению мономеров в полимерную цепь, либо препятствовать. В частности, удалось провести полимеризацию комплексов тиомочевины с 2,3-диметилбутадиеном, 2,3-дихлорбутадиеном, 1,3-циклогексадиеном, винилиденхлоридом. При использовании в качестве комплексообразователя мочевины удалось заполимеризовать 1,3-бутадиен, винилхлорид, акрилонитрил, акролеин, пиперилен. Хуже полимеризуются комплексы тиомочевины с циклопентадиеном, окисью циклогексадиена, хлоропреном, бромопреном и изобутиленом. Не удалось получить полимеры при облучении КК тиомочевины с бициклогептадиеном, циклогептадиеном, циклооктатетраеном, окисью циклогексена и перфторбутадиеном, что, по-видимому, связано с неудобным для полимеризации расположением молекул мономера в канале.

КК могут быть получены не только с одним, но и с двумя различными мономерами. При облучении таких КК образуются сополимеры. Так, хорошо сополимеризуются все бинарные смеси 2,3-диметилбутадиена, 2,3-дихлорбутадиена и 1,3-циклогексадиена в комплексе с тиомочевиной и смесь акрилонитрила с винилхлоридом в комплексе с мочевиной. Иногда взаимное расположение различных молекул в канале оказывается даже более удобным для полимеризации, чем в случае одного мономера. Так, циклопентадиен в КК с тиомочевиной полимеризуется плохо, но хорошо сополимеризуется с дихлорбутадиеном и циклогексадиеном и несколько хуже с диметилбутадиеном. Циклооктатетраен вообще не полимеризуется в КК с тиомочевиной, но дает сополимеры с дихлорбутадиеном и циклогексадиеном. Данные по сополимеризации позволяют сделать вывод и о том, что при образовании КК с двумя мономерами молекулы последних располагаются не слу-

чайным образом друг относительно друга. К такому же выводу приводят результаты по влиянию неполимеризующихся добавок. Так, 2% диметилбутана действуют слабее на полимеризацию диметилбутадиена, чем 1%, что указывает на значительную избирательность при образовании комплексов при больших концентрациях насыщенного углеводорода.

Интерес к полимеризации в клатратных комплексах обусловлен высокой структурной и стереохимич. избирательностью этого процесса. В связи с тем что положение молекул внутри канала строго фиксировано по отношению друг к другу, присоединение возможно обычно только по одному пути и одним способом. Этим объясняется большая степень кристалличности и стереорегулярности полимеров, полученных при К. к. п. В отличие от большинства твердофазных реакций, при к-рых разрушается одна кристаллич. фаза и образуется другая, в процессе роста полимерной цепи в КК стенки каналов не разрушаются и не нарушается расположение молекул мономера друг относительно друга.

Макромолекулы, полученные при облучении комплексов мочевины или тиомочевины, ориентированы вдоль направления каналов комплекса. Это свидетельствует о том, что цепь растет только внутри канала. При полимеризации различных диенов в канальных комплексах с тиомочевиной или мочевиной образуются линейные высококристаллич. полимеры, имеющие *транс*-1,4-структуру. Химич. анализ количества двойных связей в полимере (одна двойная связь на мономерное звено) и изучение ИК-спектров полимеров показывает отсутствие при полимеризации в КК, в отличие от жидкофазной полимеризации диенов, реакций циклизации.

При полимеризации винилхлорида и акрилонитрила в комплексе с мочевиной образуются твердые высококристаллич. полимеры, причем полученный таким способом поливинилхлорид не растворяется в обычных органич. растворителях. Предполагается, что эти полимеры имеют синдиотактич. структуру и макромолекулы ориентированы вдоль направления каналов.

В системах, содержащих КК и подвергающихся облучению, присутствует и свободный, не связанный в комплекс, мономер, находящийся в равновесии с КК. Это приводит к тому, что при полимеризации, напр., винилхлорида наряду с высококристаллич. стереорегулярными полимерами образуются полимеры обычной структуры. Этим же, возможно, объясняется и наличие циклич. структур в полидиметилбутадиене, образующемся в КК с тиомочевиной.

Фиксация взаимного расположения молекул мономера оказывает влияние не только на структуру образующегося полимера, но и на кинетику полимеризации. Растущий активный конец полимерной молекулы имеет лишь одну соседнюю молекулу мономера, с к-рой он может реагировать. Кроме того, последовательности мономерных молекул в каналах прерваны различными дефектами структуры, молекулами примесей и т. д. Все это позволяет рассматривать процесс как полимеризацию в одномерном кристалле и приводит к следующим особенностям кинетики реакции: 1) скорость роста цепи зависит лишь от константы скорости взаимодействия двух соседних молекул (но не от средней концентрации мономера в комплексе); 2) рост цепи прекращается при «дорастании» макромолекулы до дефекта (под дефектом понимается всякое нарушение последовательности мономерных молекул, способных присоединяться друг к другу).

Скорость гибели активных центров, следовательно, зависит от константы скорости роста цепи и вероятности встречи дефекта. В ходе облучения комплекса происходит как инициирование, так и образование новых дефектов при взаимодействии излучения с молекулами мономера, причем каждый акт инициирования является одновременно и актом создания дефекта. Встреча активного центра с дефектом приводит к гибели активного центра и исчезновению одного дефекта. Система дифференциальных ур-ний, описывающая изменение количества дефектов (σ), активных центров (R) и мономера (M), имеет вид (начальные условия: $t=0, \sigma=\sigma_0,\ R=0,\ M=M_0$):

$$\begin{cases} \dfrac{d\sigma}{dt} = k_\sigma MI + k_и MI - k_р \dfrac{\sigma}{M} \cdot R \\ \dfrac{dR}{dt} = k_и MI - k_р \dfrac{\sigma}{M} R \\ \dfrac{dM}{dt} = -k_р R \end{cases}$$

где k_σ, $k_и$, $k_р$ — соответственно константы скорости образования дефектов, инициирования и роста, I — интенсивность облучения, σ/M — вероятность встречи дефекта. Решение этой системы ур-ний при условии стационарности ($dR/dt=0$) приводит к след. ур-ниям, связывающим степень превращения $[\varepsilon=(M_0-M)/M_0]$, среднечисленную степень полимеризации (P_n) и дозу облучения ($D=I\ t$):

$$-\left(1+\frac{1}{\gamma}\right)\cdot \lg(1-\varepsilon) = \lg\left(1+\frac{\gamma+1}{\gamma}\cdot\frac{k_и M_0}{\sigma_0}\ D\right)$$

$$\lg\frac{\varepsilon}{P_n} = \lg\gamma\frac{\sigma_0}{M_0} + \lg\left[(1-\varepsilon)^{-1/\gamma}-1\right]$$

где $\gamma = k_и/k_\sigma$.

Экспериментальные результаты по полимеризации КК бутадиена с мочевиной и диметилбутадиена с тиомочевиной хорошо описываются этими ур-ниями. При полимеризации в КК мол. масса полимера обычно падает, что м. б. связано с тем, что вначале полимеризация происходит в каналах большей длины, т. к. в них больше мест для инициирования роста цепи. Это может объясняться и тем, что при инициировании внутри канала и дальнейшем росте цепи в одну сторону от места инициирования остается канал меньшей длины. Так. обр., в ходе облучения уменьшается средняя длина каналов, а следовательно, и длина образующихся в них полимерных цепей. Кроме того, уменьшение длины каналов может происходить из-за образования дополнительных дефектов в канале. Малая величина отношения $k_и/k_\sigma$ ($\sim$0,06) для полимеризации бутадиена в КК с мочевиной свидетельствует о том, что в этом случае последнее обстоятельство служит основной причиной падения мол. массы.

Для получения и полимеризации слоевых соединений включения использовали монтмориллонит, а также акрилонитрил и акриловую к-ту. Монтмориллонит состоит из непрерывных в двух направлениях и наложенных друг на друга слоев, между к-рыми существует очень слабая связь. Благодаря этому полярные молекулы могут внедряться между слоями. Рентгенографич. анализ монтмориллонита и его соединений показывает, что структура двумерных слоев при образовании соединений включения не меняется, а увеличивается лишь расстояние между слоями. При полимеризации расстояние между слоями несколько уменьшается, а при экстракции образовавшегося полимера из соединения включения восстанавливается исходная толщина слоев в монтмориллоните [0,96 *нм* (9,6 Å)]. Это свидетельствует о том, что полимеризация протекает внутри каждого слоя, не разрушая при этом силикатных слоев монтмориллонита. Структура полимеров, образующихся в слоевых соединениях включения, более регулярна, чем синтезируемых при жидкофазной полимеризации.

Лит.: Classen H., Z. Electrochem., 60, 982 (1956); Brown J. F., White D. M., J. Amer. Chem. Soc., 82, № 21, 5671 (1960). Главати О. Л., Полак Л. С., Нефтехимия, 2, № 3, 318 (1962), Stepan V. [a. o.], J. Polymer Sci., pt A, 5, № 3, 503 (1967); White D. M., J. Amer. Chem. Soc., 82, № 21, 5678 (1960), Sakurada J., Nambu K., J. Chem.

Soc Japan., 80, № 3, 307 (1959), International Symposium on macromolecular chemistry, Prague, 1965, pt 1—2, N. Y.— [a. o.], 1967, Blumstein A., Bull. Soc. Chem. France, 1961, 899.
Ал. Ал. Берлин.

КЛЕЕВЫЕ КРАСКИ (distempers, Leimanstrichfarben, peintures de colle) — суспензии пигментов в водных р-рах пленкообразующих веществ. В качестве последних для приготовления К. к. используют *карбоксиметилцеллюлозу* и метилцеллюлозу, поливиниловый спирт, крахмал, казеин, камеди, декстрин и др. Содержание полимера в К. к. составляет от 3% (при использовании производных целлюлозы) до 6% (для крахмала). При получении К. к. применяют неорганические (охру, сурик, мумию, окись хрома, ультрамарин, перекись марганца и т. п.) и органические (напр., фталодианиновые — синий и зеленый) пигменты. В качестве наполнителей для К. к. используют мел, гипс, каолин, известняк.

Обычно К. к. готовят путем смешения конц. водного р-ра пленкообразующего (клея) с пигментной пастой. Для приготовления последней пигменты смешивают с водой до получения однородной массы, к-рая по консистенции должна напоминать цементный р-р. В пасту при постоянном перемешивании непрерывно добавляют клей. При этом паста вначале загустевает, а затем начинает постепенно разжижаться. Подачу клея прекращают по достижении минимальной вязкости композиции (при избытке клея масса вновь начинает загустевать). Недостаточное количество клея обусловливает пониженную прочность покрытия и плохой розлив краски (появление штрихов), избыточное — образование пятен на окрашиваемой поверхности. Сухие К. к. (перед применением их разводят водой до малярной консистенции) пока на находят широкого применения из-за невысокого качества образующихся покрытий.

Для приготовления К. к. не требуется сложного оборудования. Обычно исходные компоненты смешивают непосредственно перед употреблением краски. К. к. применяют для различных отделочных работ в гражданском и промышленном строительстве. Их наносят кистью, валиком или распылением на бетонные, кирпичные, деревянные и оштукатуренные поверхности. Окрашиваемая площадь не должна иметь трещин и выбоин, а также «высолов», битумных и масляных пятен и др. загрязнений. С окрашиваемой поверхности удаляют старую краску, а затем наносят *грунтовку*, к-рая уменьшает пористость окрашиваемого материала и увеличивает прочность сцепления краски с подложкой. Наибольшее распространение получила грунтовка на основе медного купороса (на 10 *л* воды 0,2—0,3 *кг* медного купороса, 0,25 *кг* малярного клея, 3 *кг* мела и 0,2—0,3 *кг* твердого хозяйственного мыла). Применяют также грунтовки на основе цинкового купороса, алюминиевых квасцов и известково-мыльной смеси. Покрытия из К. к. сушат в естественных условиях (внутри помещения — при закрытых окнах).

К. к. образуют пористые неводостойкие покрытия и поэтому их применяют только для декоративной отделки, обычно внутри помещения. Эти покрытия не препятствуют испарению влаги, заключенной в стеновых строительных материалах. Поэтому окраску таких материалов клеевыми красками можно начинать раньше, чем эмалевыми или масляными, что значительно сокращает время отделочных работ. К. к. не содержат вредных для человека веществ, обладают незначительным запахом и образуют покрытия с хорошими декоративными свойствами (матовые или с шелковистым блеском).

Краски на основе крахмала. Для приготовления таких красок в основном применяют картофельный *крахмал*, к-рый замешивают с 1%-ным водным р-ром NaOH до получения однородной пасты. Последнюю выдерживают в течение 1 *ч*, чтобы разрушить оболочки крахмальных зерен для повышения их водорастворимости, а затем щелочь нейтрализуют соляной к-той. В полученную массу вводят 5—7% (от массы крахмала) канифольного или другого мыла, 0,5% фенола или другого антисептика и небольшое количество ароматизаторов (напр., миндального масла) для устранения неприятного запаха краски. Затем массу тщательно перемешивают, разбавляют равным (по объему) количеством воды и добавляют пигментную пасту.

Краску можно приготовлять также на основе готового сухого крахмального клея, к-рый разводят 8 объемами воды, через 10—20 *мин* добавляют канифольное мыло, антисептик и ароматизатор, размешивают до получения однородной массы и добавляют пигментную пасту.

К. к. на основе крахмала не должны содержать комков и налипать на стенки сосуда. Консистенция краски должна быть такой, чтобы она легко стекала с деревянного шпателя (лопаточки), образуя в месте падения струи воронкообразное углубление.

Крахмальные покрытия мало устойчивы к трению и легко размываются водой. Вследствие плохого розлива крахмальных К. к. на окрашенной поверхности остаются явно выраженные штрихи от кисти или валика. Кроме того, эти краски нельзя наносить тонкими слоями. Все это ограничивает применение крахмальных К. к. Ими рекомендуется окрашивать места, удаленные от глаза (потолки, гобелены над высокими панелями, чердачные помещения и т.п.). Основные достоинства этих красок — дешевизна и недефицитность исходного сырья.

К группе крахмальных красок можно отнести К. к. на р-рах декстрина и камеди, изготовляемые аналогичным способом. Разница заключается в том, что камедь или декстрин не нуждаются в обработке, повышающей их водорастворимость.

Краски на основе карбоксиметилцеллюлозы и метилцеллюлозы. Способ приготовления этих красок аналогичен способу получения К. к. на основе крахмала. Однако производные целлюлозы растворяются медленнее (вначале набухают на холоду, а затем растворяются при нагревании), а полученные р-ры имеют более высокую вязкость. Поэтому такие краски содержат меньшее, чем крахмальные, количество пленкообразующего и пигмента, что позволяет получать на их основе более тонкие и гладкие покрытия. Покрытия на основе этих К. к. более стойки к истиранию и действию воды, а также труднее разрушаются плесенью и микроорганизмами, чем покрытия из крахмальных красок.

Краски на основе клея животного происхождения. Для приготовления этих красок используют белковый клей, получаемый из отходов кожевенного производства (животный клей), костей животных (костный клей), рогов и копыт (кератиновый клей) и отходов рыбной пром-сти (рыбий клей). Эти клеи обладают высокой клеящей и пептизирующей способностью и примерно одинаковой технич. ценностью. По содержанию воды их подразделяют на сухие клеи (11—17% воды) и клеи-галерта (до 60% воды), а по форме и размеру частиц — на плиточные, жемчужные, бисерные и т. п.

Для приготовления красок обычно применяют 15—20%-ный водный р-р клея, в к-рый вводят антисептики и ароматизаторы. Т. к. клей такой концентрации не обладает в холодном состоянии необходимой текучестью, его перед смешением с водной пигментной пастой нагревают до 60—70 ° С. Плиточный и бисерный клеи перед растворением заливают холодной водой для набухания, к-рое заканчивается через 10—12 *ч* для плиточного и через 0,5—1,0 *ч* для бисерного клея. Набухший клей растворяют в воде при 60—70 °С (обычно на водяной бане) и непрерывном перемешивании. Нагревать любой клей животного происхождения выше указанной температуры не рекомендуется во избежание его гидролиза; гидролизованный клей обладает меньшей клеящей способностью и имеет неприятный запах.

К. к. на основе животного клея образуют покрытия с высокими декоративными свойствами и хорошей адгезией к окрашиваемой поверхности. Их используют не только для сплошной окраски стен и потолков, но и для нанесения декоративных штрихов, шаблонирования, накатывания рисунков и т. п. За рубежом широко используют «набрызг» этих К. к. по цветному фону, частичное снятие тонкого непросохшего слоя такой краски с цветного основания и др.

Краски на основе казеина. Эти краски принадлежат к числу атмосферостойких К. к., образующих покрытия с очень высокими эксплуатационными и декоративными свойствами (в этом отношении казеиновые краски мало уступают по качеству латексным — см. *Эмульсионные краски*).

Для приготовления краски казеин сначала переводят в набухшее состояние, а затем растворяют в 10 мас. ч. воды с добавкой в нее извести-пушенки или тринатрийфосфата (иногда добавляют другие щелочные соединения, напр. буру, но в этом случае получаются краски, менее пригодные для наружной отделки). В полученную массу вводят пигментную пасту.

К. к. на основе казеина используют для отделки фасадов бетонных, кирпичных и оштукатуренных зданий, а также для получения моющейся отделки внутренних помещений. Долговечность окраски на фасадах составляет 4—5 лет. Фасады деревянных зданий красить казеиновыми красками не рекомендуется, т. к. в этом случае долговечность окраски не превышает 2—3 лет.

Лит. Чернов В. В., Лакокрасочная техника в архитектуре, М., 1941. Справочник архитектора, М., 1946, т. 12.
К. И. Карасев.

КЛЕИ ПРИРОДНЫЕ (natural adhesives, Naturklebstoffe, colles naturelles) — клеи на основе природных полимеров. В зависимости от происхождения связующего, К. п. подразделяют на животные и растительные.

Животные клеи. В эту группу входят глютиновые, казеиновые и альбуминовые клеи.

Глютиновые клеи получают из материалов, богатых коллагеном,— мездры, костей и сухожилий животных, рыбьих плавательных пузырей, чешуи и др. Сухой глютиновый клей выпускают в виде плиток, таблеток, чешуек и порошка. Клей-галерта представляет собой студень с влажностью 50—60%. Глютиновые клеи образуют с древесиной прочные соединения [при склеивании ясеня или дуба мездровым клеем прочность соединения при скалывании 10 *Мн/м*² (100 *кгс/см*²)]. Однако такие клеи отличаются низкой водостойкостью и быстро загнивают под действием микроорганизмов.

Казеиновые клеи содержат в качестве связующего казеин, получаемый из обезжиренного молока при действии на него сычужного фермента или к-т (обычно H_2SO_4 или HCl). Для увеличения жизнеспособности в состав этих клеев вводят щелочи или натриевые соли, для повышения водостойкости казеин предварительно обрабатывают окислами или гидроокисями тяжелых или щелочноземельных металлов, чаще всего $Ca(OH)_2$. Прочность соединений на основе казеиновых клеев выше, чем на основе глютиновых, однако атмосферостойкость этих клеев невысока.

Казеиновые клеи выпускают в виде жидких и порошкообразных композиций. Примерная рецептура жидкого клея (мас. ч.): казеин — 100, $Ca(OH)_2$— 20—40, NaOH — 8—10, вода — 300—400. Жизнеспособность такого клея 5—7 *ч*; прочность при скалывании соединений с древесиной более 13 *Мн/м*² (130 *кгс/см*²). Порошкообразные казеиновые клеи имеют след. примерный состав (мас. ч.): казеин — 100, $Ca(OH)_2$— 27, NaF — 12, медный купорос — 0,5, керосин — 2. Перед употреблением эти клеи разводят водой. Жизнеспособность клея — не менее 4 *ч* (после разведения водой), прочность при скалывании соединения с древесиной 10 *Мн/м*² (100 *кгс/см*²) [после 24 *ч* пребывания в воде 7 *Мн/м*² (70 *кгс/см*²)].

Альбуминовые клеи получают переработкой альбумина крови животных. Примерный состав такого клея (мас. ч.): альбумин — 100, вода — 900, известковое молоко — 7,5. Жизнеспособность такого клея 6—9 *ч*. Клеи отверждают при 100 — 120 °С, а при введении в их состав аммиака и параформальдегида — при нормальной темп-ре. Альбуминовые клеи образуют более водостойкие соединения, чем казеиновые.

Комбинированные животные клеи в качестве связующего содержат альбумин и казеин. Такие клеи обладают более высокой клеящей способностью, чем клеи на основе каждого из этих полимеров. Комбинированные клеи применяют для склеивания древесных материалов; процесс ведут при повышенных температурах и давлениях.

Растительные клеи. Клеи этой группы готовят на основе различной камеди, крахмала, декстрина, натурального каучука, гуттаперчи и др. Их применяют преимущественно в виде р-ров, затвердевающих при испарении растворителя. Основное назначение — склеивание бумаги, кожи, текстильных изделий и др.

Лит. см. при ст. *Клеи синтетические.* *Д. А. Кардашов.*

КЛЕИ СИНТЕТИЧЕСКИЕ (synthetic adhesives, synthetische Klebstoffe, colles synthétiques) — клеи на основе синтетич. полимеров. Обычно К. с. в зависимости от природы синтетич. полимера делят на термореактивные и термопластичные.

Термореактивные К. с. выпускают в виде: 1) р-ров и эмульсий полимеров в органич. растворителях, воде или мономерах; 2) жидких полимеров и олигомеров. Наиболее распространенная группа термореактивных К. с.— р-ры полимеров в органич. растворителях. К таким К. с. относятся *феноло-формальдегидные клеи*, *эпоксидные клеи*, *полиэфирные клеи* и др. Иногда в качестве К. с. используют р-ры не одного, а нескольких полимеров, напр. смеси феноло-формальдегидных смол с поливинилацеталями, полиамидами и др. Полимеры растворяют обычно в аппаратах из нержавеющей стали, снабженных мешалками и обратными холодильниками, в большинстве случаев без нагревания. Полноту растворения контролируют по внешнему виду отобранной пробы. Р-р фильтруют через металлич. сетку или ткань для удаления посторонних включений. Для уменьшения усадки при отверждении в термореактивные К. с. часто вводят наполнители, в основном окислы металлов (напр., MgO, ZnO), а для повышения эластичности — термопластичные полимеры, эластомеры или пластификаторы. Нек-рые наполнители (напр., асбест) повышают теплостойкость клеевых соединений на основе термореактивных К. с.

Клеи, отвержденные без нагревания, обладают, как правило, относительно невысокой прочностью, особенно при повышенных темп-рах. Нагревание обычно обеспечивает более высокую прочность и теплостойкость клеевых швов вследствие более полного отверждения полимера.

Термореактивные К. с. могут быть одно- и многокомпонентными. Однокомпонентные клеи производят в готовом для употребления виде на заводе-изготовителе. Многокомпонентные клеи поставляются потребителям в виде нескольких составных частей, чаще всего двух — полимера и отвердителя, причем каждый из компонентов может храниться в течение достаточно длительного времени.

Термореактивные К. с. обладают в подавляющем большинстве случаев высокой адгезией и теплостойкостью и применяются при изготовлении силовых конструкций из металлов и неметаллич. материалов.

Термопластичные К. с. выпускают в виде: 1) р-ров полимеров в органич. растворителях или мономерах; 2) начальных продуктов полимеризации (оли-

Режим склеивания и свойства клеевых соединений при использовании синтетических клеев

Тип клея	Склеиваемые материалы	Условия склеивания: темп-ра, °С	Условия склеивания: время, *ч*	Условия склеивания: избыточное давление, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	Свойства клеевого соединения: прочность при сдвиге для металлов и конструкционных материалов (20 °С), *Мн/м²* (*кгс/см²*)	Свойства клеевого соединения: термостойкость, °С	Свойства клеевого соединения: водостойкость	Свойства клеевого соединения: среда, в к-рой клеевое соединение длительно устойчиво
Термореактивные клеи								
Феноло-формальдегидный	Древесина, пористые материалы	~20 50—60	4—6 0,5—1,5	0,2—0,4 (2—4)	10—15 (100—150)	75—100	Хорошая	Бензин, масла, спирты, ароматич. углеводороды
Фенольно-каучуковый	Металлы, силикатные стекла	150—200	1	0,8—2,0 (8—20)	15—25 (150—250)	200—300	Отличная	Масла, жидкое топливо, алифатич. углеводороды
Фенольно-поливинилацетатный	Металлы, пластмассы, керамика и др	140—200	1,0—0,5	»	15—30 (150—300)	200—250	Хорошая	Масла, бензин, керосин, спиртоглицериновые смеси
Эпоксидный	Металлы, неметаллич. материалы	~20 120—200	24 0,5—0,7	0,03—0,3 (0,3—3,0)	10—13 (100—130)	60—250	Удовлетворительная	Масла, бензин, спирты, ограниченно стоек в ацетоне и бензоле
Полиэфирный (на основе сополимера ненасыщенного полиэфира со стиролом)	Стеклопластики, асбоцемент и др.	~20 80	24 0,5	Контактное	7,5—12,5 (75—125)	60—125	Хорошая	Масла, топливо, бензин
Полиуретановый	Металлы, неметаллич. материалы	~20 100	24 4	0,05—0,5 (0,5—5,0)	10—20 (100—200)	75—125	Хорошая	Масла, алифатич. углеводороды, спирты
Мочевино-формальдегидный	Древесина	~20	4—6	0,1—0,5 (1,0—5,0)	10—13 (100—130)	75—125	Плохая	Масла, органич. растворители
Кремнийорганический	Металлы, пластмассы, асбоцемент, графит и др.	150—250	1—3	0,3—0,8 (3—8)	10—17,5 (100—175)	350—1200	Хорошая	Масла, бензин, углеводороды
Термопластичные клеи								
Полиэтиленовый	Алюминиевые сплавы, ткани и др.	200	0,5—1,0	0,3—0,5 (3,0—5,0)	15—25 (150—250)	50—60	Хорошая	Масла, спирты, кетоны
Полиизобутиленовый	Бумага, резина и др.	~20	—	Контактное	—	40—50	Хорошая	Спирты, кетоны
Карбинольный	Металлы, керамика, пластмассы	то же	24	0,15 (1,5)	10—15 (100—150)	50—60	Плохая	Жидкое топливо, масла
Полиакриловый	Металлы, неметаллич. материалы	20 80	24 8—12	0,01—0,3 (0,1—3,0)	15—25 (150—250)	60—100	Хорошая	Масла, алифатич. углеводороды
Полиамидный	То же	150	1	0,1—0,5 (1,0—5,0)	то же	50—60	Плохая	Минеральные масла, р-ры солей
Полибензимидазольный	Металлы, стеклопластики	150—400	3—5	0,07—1,4 (0,7—14)	15—30 (150—300)	350—540	Отличная	То же
Полиимидный	То же	180—260	1,5—8,0	0,14—0,28 (1,4—2,8)	то же	300—375	Отличная	Жидкое топливо, масла, р-ры солей
Перхлорвиниловый	Пленочные материалы, ткани, пластмассы	~20	6—24	0,01—0,3 (0,1—3,0)	—	50—60	Хорошая	Масла, алифатич. углеводороды
Поливинилацетатный	Бумага, кожа, ткани, фольга, пластмассы	20	—	Контактное	—	То же	Удовлетворительная	То же

томеров), представляющих собой вязкие жидкости; 3) клейких лент и пленок; 4) мономеров. В группу термопластичных К. с. входят *полиакриловые клеи, полиамидные клеи, карбинольный клей, полиимидные клеи*, а также клеи на основе полиэтилена, поливинилового спирта, поливинилхлорида, полиизобутилена и различных эластомеров (см. *Резиновые клеи*).

Особенности термопластичных К. с. — хорошая эластичность и, в большинстве случаев, относительно невысокая теплостойкость. Последнее обстоятельство в значительной мере ограничивает области их применения. Такие клеи используют гл. обр. для склеивания неметаллич. материалов в конструкциях, эксплуатируемых без больших нагрузок при невысоких темп-рах. Однако карбинольный, модифицированный метилполиамидный, полиимидные, полиакриловые и резиновые клеи используют для склеивания металлов между собой и с различными пластическими массами, резинами и др.

При анализе готовых К. с. обычно определяют: 1) концентрацию полимера (для клеев, содержащих только р-р полимера) или содержание сухого остатка (для клеев с наполнителем) высушиванием навески при определенной температуре; 2) вязкость (с помощью вискозиметров при 20° С); 3) жизнеспособность — время, в течение к-рого готовые К. с. сохраняют свои клеящие свойства; 4) адгезионные свойства, т. е. силу, необходимую для разделения двух склеенных поверхностей (см. *Склеивание*). Свойства К. с. приведены в таблице.

К. с. применяют в производстве различных летательных аппаратов для соединения обшивки с элементами каркаса крыла, фюзеляжа, хвостового оперения, а также в производстве других силовых авиационных конструкций. В станкостроении К. с. используют при склеивании пластмассовых накладных направляющих с чугунными основаниями станин, а также при изготовлении технологич. оснастки и др. В производстве автомобилей К. с. служат для приклеивания обивочных, уплотнительных и звукоизоляционных материалов, тормозных накладок, для крепления трафаретов, шаблонов и

др. К. с. используют в локомотивном хозяйстве (ремонт букс, тяговых электродвигателей и двигателей внутреннего сгорания), при производстве пассажирских и грузовых вагонов (склеивание обшивки и крепление внутреннего оборудования, соединение деталей системы водоснабжения, приклеивание рулонной и листовой кровли).

Большое количество К. с. применяют в деревообрабатывающей пром-сти для склеивания фанеры, декоративных и отделочных материалов и др. В легкой пром-сти К. с. используют при изготовлении обуви, меховых изделий, нетканых материалов и др. Склеивание металлов и др. конструкционных материалов с помощью К. с. распространено при изготовлении различных изделий и конструкций в судостроении (включая постройку небольших судов и судов среднего тоннажа), строительстве, электротехнической, радиотехнической, химической пром-сти и т. д. К. с. применяют также в медицине при склеивании живых тканей, костей и др. О методах склеивания см. *Склеивание*.

Лит. Кардашов Д. А., Синтетич. клеи, 2 изд., М., 1968, Труды I Всесоюзной конференции по клеям и технологии склеивания, Таллин, 1966; Клеи и клеевые соединения, Материалы конференции, М., 1967, Темкина Р З., Технология синтетич. смол и клеев, Л., 1965. *Д. А. Кардашов.*

КЛЕТКИ ЭФФЕКТ, эффект Франка — Рабиновича, первичная рекомбинация (cage effect, Käfigeffekt, effet de cage) — уменьшение выхода свободнорадикальных продуктов мономолекулярного распада различных веществ в жидкой фазе по сравнению с их выходом в газовой фазе. В последней пространственное разделение продуктов распада происходит практически мгновенно; в жидкости же образовавшаяся при распаде радикальная пара сосуществует нек-рое время в микропространстве, ограниченном молекулами субстрата (т. наз. клетке Франка — Рабиновича), вследствие чего вероятность взаимодействия продуктов распада между собой велика. При *радикальной полимеризации* К. э. играет существенную роль на стадии инициирования цепи.

Разделение радикальной пары происходит в результате диффузии или при взаимодействии одного из радикалов пары с молекулами субстрата, образующими стенку клетки. В маловязких жидкостях, для к-рых характерен диффузионный механизм выхода из клетки, время жизни радикальной пары t (в *сек*) может быть легко вычислено из соотношения:

$$t = X^2/2D,$$

где X — размер клетки в *м* (*см*), D — коэфф. диффузии в $м^2/сек$ (соответственно в $см^2/сек$). Учитывая, что $X = 1$ *нм* (10 Å), а $D \approx 10^{-9}$ $м^2/сек$ (10^{-5} $см^2/сек$), получим $t = 10^{-9}$ *сек*. За это время радикалы в клетке претерпевают ок. 10^4 соударений. Расчет показывает, что при этом ок. половины радикальных пар рекомбинирует, причем в первом приближении доля рекомбинирующих в клетке пар не зависит от химич. реакционной способности радикалов и субстрата. Экспериментальные данные находятся в удовлетворительном соответствии с теорией.

По мере возрастания вязкости субстрата скорость диффузии уменьшается и возрастает вероятность химич. взаимодействия радикала с молекулами, образующими стенки клетки, т. к. увеличивается время контакта. Одновременно несколько возрастает доля радикалов, рекомбинирующих в клетке. Очевидно, что в этих условиях вероятность выхода из клетки существенно зависит от реакционной способности радикала и молекул субстрата. Для полимерных сред доля радикалов, выходящих из клетки, может составлять от 25—30% до долей процента.

Продуктом первичной рекомбинации м. б. исходная молекула (напр., при распаде перхлората калия в стироле) или нерадикальные продукты, не идентичные исходной молекуле. Последние могут образоваться путем диспропорционирования, внутримолекулярной перегруппировки, отщепления третьей частицы и др. Этот случай имеет место при распаде нек-рых перекисных и азосоединений, используемых в качестве инициаторов полимеризации. Образование исходной молекулы вследствие К. э. приводит к уменьшению исходной константы скорости распада. В случае образования продуктов, не идентичных исходной молекуле, константа скорости распада остается неизменной, но уменьшается коэффициент использования образующихся радикалов (эффективность инициирования).

Увеличение вязкости системы может оказать влияние также и на направление реакций в клетке. В полимерных средах, находящихся в высокоэластич. состоянии, константа скорости распада органич. перекисей остается практически такой же, как в жидкостях. При переходе к стеклообразному состоянию скорость распада уменьшается в несколько раз. Это связано, по-видимому, с уменьшением «вращательной» подвижности радикалов в клетке. Предполагается, что такая подвижность — необходимое условие образования продуктов, не идентичных исходной молекуле. Поэтому при переходе к стеклообразному состоянию должно происходить увеличение доли радикалов, рекомбинирующих с образованием исходной молекулы.

Лит Багдасарьян Х. С., Теория радикальной полимеризации, 2 изд., М, 1966; Бемфорд К. [и др.], Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, пер. с англ, М., 1961, Haas H, J. Polymer Sci., 55, 33 (1961), Королев Г. В. [и др.], Высокомол. соед., 6, № 7, 1256 (1964). *Б. Р. Смирнов.*

КЛЕТЧАТКА — см. *Целлюлоза.*

КЛЕШНЕВИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ — см. *Координационные полимеры.*

КОГЕЗИЯ (cohesion, Kohäsion, cohésion) — сцепление молекул (атомов, ионов) физич. тела под действием сил притяжения. К. определяет существование веществ в конденсированном состоянии и обусловлена межмолекулярными и межатомными взаимодействиями различной природы. Эти взаимодействия по величине энергии возникающих связей можно условно разделить на сильные и слабые, иногда их называют «первичными» и «вторичными».

Энергия связи — это энергия, выделяющаяся при образовании данного вида связи, обычно ее выражают в *кдж/моль* или *ккал/моль*, т. е. соответственно на $6{,}02 \cdot 10^{23}$ связей. Энергия разрыва (диссоциации) связи по абсолютному значению равна энергии связи, но противоположна ей по знаку.

Сильные взаимодействия проявляются в различного вида химич. связях, слабые — в межмолекулярных связях. Промежуточное положение занимает водородная связь. Основные типы связей и приблизительные значения их молярных энергий в *кдж/моль* (*ккал/моль*) приведены ниже:

Химическая связь	
ионная (гетерополярная, электровалентная)	590—1050 (140—250)
ковалентная (гомеополярная)	до 710 (до 170)*
металлическая	110—350 (27—83)
Водородная связь	до 50 (до 12)**
Ван-дер-ваальсово взаимодействие	
дисперсионное	до 40 (до 10)
ориентационное	до 20 (до 5)
индукционное	до 2 (до 0,5)

* См. также табл. 1. ** Обычно 13—33 *кдж/моль* (3—8 *ккал/моль*).

Межатомные и межмолекулярные взаимодействия в полимерах и низкомолекулярных веществах по своему характеру не имеют принципиальных различий. Специфичность высокомолекулярных соединений заключается в их длинноцепочном (или сетчатом) строении и большом числе одинаковых звеньев в каждой макромолекуле. Поэтому когезионные свойства полимеров определяются всей совокупностью взаимодействий атомов, звеньев или сегментов макромолекул.

Межатомные и межмолекулярные взаимодействия. Силы химической связи несут главную ответственность за когезионные свойства трехмерных полимеров. Химич. связь возникает при таком взаимодействии атомов или атомных групп, когда происходит перестройка их электронных оболочек. Так, валентная связь образуется, если электроны, принадлежащие двум разным атомам, становятся общими для них, т. е. «обобщаются», или «обобществляются». Помимо типично ковалентных связей, полимеры могут иметь связи различной степени полярности, вплоть до типично ионных. Кроме того, существуют полимеры, образованные с помощью донорно-акцепторных, или координационных, связей (см. *Координационные полимеры*). Химич. связь является остронаправленной и близкодействующей; расстояние между ядрами ковалентно связанных атомов не превышает 0,1—0,2 *нм* (1—2 Å). Значения молярных энергий межатомных связей, к-рые могут участвовать в построении молекулярных цепей, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Энергия межатомных связей*

Связь	Энергия связи, *кдж/моль* (*ккал/моль*)	Связь	Энергия связи, *кдж/моль* (*ккал/моль*)
Гомоцепные полимеры			
C—C	335 (80,0)	Si—Si	188 (45,0)
S—S	264 (63,0)	Sb—Sb	176 (42,0)
P—P	222 (53,0)	Ge—Ge	164 (39,2)
Se—Se	209 (50,0)	As—As	163 (39,0)
Te—Te	205 (49,0)		
Гетероцепные полимеры			
B—O	500 (119,3)	C—N	276 (66,0)
B—N	437 (104,3)	As—O	270 (64,5)
Si—O	374 (89,3)	Al—C	258 (61,6)
B—C	373 (89,0)	C—S	257 (61,5)
P—O	342 (81,7)	Si—S	255 (60,9)
C—O	332 (79,0)	C—Si	241 (57,6)

* Данные др. авторов могут отличаться от приведенных.

Межмолекулярные силы притяжения (силы Ван-дер-Ваальса) наиболее универсальны. Они проявляются во всех агрегатных состояниях вещества. К. линейных полимеров, не склонных к образованию водородных связей, обусловлена гл. обр. силами этого типа.

Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия (U_w) складывается из энергий ориентационного (U_o), индукционного (U_i) и дисперсионного (U_d) взаимодействий. Ориентационным (электростатическим) наз. взаимодействие постоянных («жестких») молекулярных диполей, а индукционным (поляризационным, деформационным) — взаимодействие постоянного диполя с наведенным. Дисперсионное (волномеханическое, лондоновское) взаимодействие объясняется законами квантовой механики и связано с возникновением мгновенных диполей в атомах и молекулах при вращении электронов вокруг ядер. Дисперсионные силы действуют как между полярными, так и между неполярными молекулами. В отличие от ориентационных и индукционных, они обладают свойствами аддитивности, т. е. суммируются. Поэтому дисперсионные силы могут приобретать большие значения и быть главной причиной молекулярного сцепления. Т. о., значения U_o и U_i для слабополярных молекул незначительны по сравнению со значением U_d. С увеличением полярности молекул все большую роль играет составляющая U_o, приближаясь по порядку значения к U_d.

Потенциальная энергия взаимодействия двух изолированных неполярных молекул м. б. описана различными ур-ниями. Хорошее согласие с опытом дает потенциал Леннарда-Джонса:

$$U(r) = -A\left(r^{-6} - 0{,}5\, r_0^6 r^{-12}\right)$$

где A — постоянная; r — расстояние между молекулами; r_0 — расстояние, соответствующее $U(r)=0$. Полусумма парных взаимодействий между данной молекулой и всеми др. молекулами фазы определяет потенциальную энергию одной молекулы:

$$v = -0{,}5A \sum_{r_i=0}^{r_i=\infty} \left(n r_i^{-6} - 0{,}5 r_0^6 n r_i^{-1}\right) \qquad (1)$$

где n — число молекул на расстоянии r_i от данной молекулы. Потенциальная функция межмолекулярного взаимодействия полярных молекул включает дополнительный член, учитывающий электростатич. взаимодействие двух диполей.

Энергия межмолекулярных связей лежит в пределах от нескольких десятых долей до нескольких *ккал/моль* (1 *ккал/моль*≈4,2 *кдж/моль*), причем силы притяжения $f=-(dU/dr)$ убывают обратно пропорционально седьмой степени расстояния между взаимодействующими молекулами или атомными группировками молекулярной цепи. Силы Ван-дер-Ваальса — дальнедействующие; наиболее явственно они проявляются на расстояниях 0,3—0,5 *нм* (3—5 Å).

Водородная связь возникает между двумя электроотрицательными атомами (обычно F, O, N, реже Cl, S) через посредство атома водорода, к-рый валентно связан с одним из электроотрицательных атомов и одновременно взаимодействует с неподеленной парой электронов другого. Водородная связь, как и химическая, носит направленный и насыщенный характер; её энергия превосходит энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия, а силы притяжения действуют на более коротких расстояниях. Атомы, соединенные водородной связью, удалены друг от друга обычно на 0,24—0,32 *нм* (2,4—3,2 Å).

Межмолекулярные водородные связи — причина сильной К. в таких полимерах, как *полиамиды* и *целлюлоза*. В нек-рых полимерах возникают также устойчивые внутримолекулярные водородные связи (спиральные конформации *полипептидов*, глобулярные *белки* и т. п.).

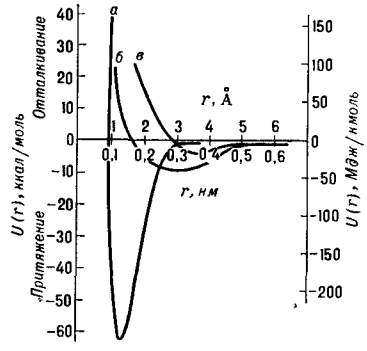


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии межатомных и межмолекулярных взаимодействий: *а* — ковалентная связь, *б* — водородная связь, *в* — ван-дер-ваальсово взаимодействие.

Потенциальные кривые межатомных (межмолекулярных) взаимодействий рассмотренных выше типов приведены на рис. 1. К. во мн. случаях обусловлена одновременным действием сил различной природы.

Энергия молекулярного сцепления в легкоподвижных жидких фазах м. б. выражена обратимой удельной работой когезии (W_C):

$$W_C = 2\gamma_L \qquad (2)$$

где γ_L — поверхностное натяжение (уд. свободная энергия поверхности) жидкости. В случае высокомолекулярных веществ, проявляющих аутогезию (см. *Адгезия*), значения W_C значительно выше вычисленных из соотношения (2).

Удобной мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия является плотность энергии когезии (ПЭК). (В литературе встречаются тождественные термины «удельная энергия когезии» и «удельная когезионная энергия»). ПЭК численно равна потенциальной энергии единицы объема вещества, но имеет противоположный знак. ПЭК эквивалентна работе удаления взаимодействующих молекул или атомов на бесконечно большое расстояние друг от друга, что практически соответствует испарению или возгонке вещества. Если К. обусловлена силами Ван-дер-Ваальса, плотность энергии когезии C можно определить исходя из уравнения

$$C = -\frac{E}{v} = -\frac{N_0 v}{v}$$

где E — молярная потенциальная энергия вещества; v — молярный объем; N_0 — число Авогадро; ν — потенциальная энергия одной молекулы [см. ур-ние (1)].

ПЭК часто выражают через т. наз. параметр растворимости $\delta = C^{1/2}$, характеризующий способность веществ к взаимному растворению, т. е. образованию гомогенной (однофазной) термодинамически устойчивой смеси. Обязательное условие образования такой смеси — уменьшение свободной энергии системы Z при смешении компонентов:

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S < 0 \qquad (3)$$

где ΔH — тепловой эффект смешения (изменение энтальпии); T — абсолютная темп-ра; ΔS — изменение энтропии.

Особенность систем, включающих высокомолекулярный ингредиент,— большая роль энтропийного члена.

Изменение энтропии при смешении полимера с растворителем определяется ур-нием Флори — Хаггинса

$$\Delta S = -R(n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2)$$

где R — универсальная газовая постоянная, n_1 и n_2 — число молей компонентов, Φ_1 и Φ_2 — их объемные доли.

Значения ΔS м. б. большими, поэтому растворение полимера в растворителе или совмещение его с пластификатором или др. полимером происходит при $\Delta H > 0$, если $\Delta H < T\Delta S$. В отсутствие специфич. взаимодействия между компонентами смеси (сольватация, комплексообразование и т. п.), согласно Дж. Хилдебранду:

$$\Delta H_m = V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1 \Phi_2 \qquad (4)$$

где ΔH_m — теплота смешения в *дж* или *кал*; V_m — объем смеси соответственно в $м^3$ или $см^3$; δ_1 и δ_2 — параметры растворимости компонентов соответственно в $(дж/м^3)^{1/2}$ или $(кал/см^3)^{1/2}$.

Из ур-ний (3) и (4) следует, что условия для смешения наиболее благоприятны при $\Delta H \to 0$, т. е. при $\delta_1 \to \delta_2$. Т. о., параметр растворимости не только физико-химическая, но и важная технологич. характеристика полимеров и растворителей. Наиболее прямым и точным методом определения параметров растворимости является вычисление δ по значениям теплот испарения веществ:

$$\delta^2 = (\Delta H - RT)/v$$

Хорошие результаты дает также метод, основанный на измерении поверхностного натяжения (γ) с последующим расчетом по эмпирич. ф-ле

$$\delta = 4{,}1\,(\gamma/v^{1/3})^{0{,}43} \qquad (5)$$

где δ, γ и v выражены соответственно в $(кал/см^3)^{1/2}$, *дин/см* и $см^3$. Однако эти и нек-рые др. описанные в литературе методы пригодны только для летучих веществ или легкоподвижных жидкостей. Полимеры не летучи и обладают высокой вязкостью, поэтому для них используют косвенные методы определения δ. Обычно параметр растворимости полимера δ_p принимают равным параметру растворимости жидкости δ_s, к-рая является для полимера лучшим растворителем. (Лучшим считают растворитель, в к-ром характеристич. вязкость или степень набухания полимера максимальны, при условии, что взаимодействие растворителя с полимером не сопровождается тепловым эффектом и изменением общего объема системы).

В случаях, когда известна структурная ф-ла соединения, широко используют также расчетный метод Смолла, основанный на предположении об аддитивности действия сил сцепления отдельных атомных групп и радикалов, входящих в состав молекулы низкомолекулярного вещества или элементарного звена макромолекулы. Эта предпосылка позволяет вычислить параметр растворимости полимера по ур-нию:

$$\delta = (\Sigma G)/v = (d\Sigma G)/M \qquad (6)$$

где ΣG — сумма констант притяжения отдельных групп (значения G приведены в табл. 3); d — плотность полимера; M — «молекулярная» масса элементарного звена.

Значения δ, рассчитанные для неполярных полимеров по ур-нию (6), находятся в хорошем соответствии с определенными экспериментально. Однако ф-лой Смолла не рекомендуется пользоваться, когда полимеры содержат гидроксильные, амино-, амидо- или карбоксильные группы, способные к образованию водородных связей.

Ниже приведены значения параметров растворимости δ_p в $(Мдж/м^3)^{1/2}$ [$(кал/см^3)^{1/2}$] нек-рых полимеров (между данными различных авторов м. б. значительные расхождения):

Полиметилметакрилат	18,6—19,4 (9,1—9,5)
Полиэтилметакрилат	18,2—18,6 (8,9—9,1)
Полипропилметакрилат	18,0 (8,8)
Полибутилметакрилат	17,0—18,0 (8,3—8,8)
Полиметилакрилат	20,0—21,3 (9,8—10,4)
Полиэтилакрилат	18,8—19,2 (9,2—9,4)
Полипропилакрилат	18,4 (9,0)
Полибутилакрилат	17,8—18,4 (8,7—9,0)
Политетрафторэтилен	12,7 (6,2)
Полидиметилсилоксан	14,9—15,5 (7,3—7,6)
Полиэтилен	15,7—17,0 (7,7—8,3)
Полиизобутилен	15,9—16,6 (7,8—8,1)
Полиизопрен	16,2—17,0 (7,9—8,3)
Полибутадиен	16,6—17,2 (8,1—8,6)
Полихлоропрен	16,8—18,8 (8,2—9,2)
Полистирол	17,4—19,0 (8,5—9,3)
Полипропилен	18,8—19,2 (9,2—9,4)
Поливинилацетат	19,2—19,6 (9,4—9,6)
Поливинилхлорид	19,2—20,6 (9,4—10,1)
Амино-альдегидные смолы	19,6—22,8 (9,6—10,9)
Эпоксидные смолы	19,8—22,8 (9,7—10,9)
Полиэтилентерефталат	21,9 (10,7)
Диацетат целлюлозы	21,3—23,1 (10,4—11,3)
Нитрат целлюлозы (11,4 %N)	21,5—23,5 (10,5—11,5)
Феноло-альдегидные смолы	23,5 (11,5)
Бензилцеллюлоза	25,1 (12,3)
Полигексаметиленадипамид	27,8 (13,6)
Полиакрилонитрил	25,6—31,5 (12,5—15,4)
Целлюлоза	31,9(15,6)

В технологич. практике, особенно в произ-ве лакокрасочных материалов, часто необходимо знать интервалы значений δ, в к-рых полимер сохраняет способность растворяться. Такой «спектр растворимости» полимера определяют по трем группам растворителей: со слабой (I), средней (II) и сильной (III) тенденцией к образованию водородных связей. К первой группе относят незамещенные углеводороды, галогензамещенные и нитросоединения, нитрилы; ко второй — простые и сложные эфиры, кетоны, анилин; к третьей — спирты, амины, амиды, кислоты, воду. Для определения «спектров растворимости» рекомендован ряд растворителей, в к-ром при переходе от одного растворителя к другому в каждой из групп значения δ_s в $(Мдж/м^3)^{1/2}$ [$(кал/см^3)^{1/2}$] равномерно увеличиваются:

Группа I

н-Пентан	14,3 (7,0)
н-Гептан	15,1 (7,4)
Растворитель «Арсо»*	15,9 (7,8)
Растворитель «Solvesso 150»**	17,4 (8,5)
Толуол	18,2 (8,9)
Тетрагидронафталин	19,4 (9,5)
о-Дихлорбензол	20,6 (10,1)
1-Бромнафталин	21,7 (10,6)
Нитроэтан	22,7 (11,1)
Ацетонитрил	24,3 (11,8)
Нитрометан	26,0 (12,7)

Группа II

Диэтиловый эфир	15,1 (7,4)
Диизобутилкетон	15,9 (7,8)
н-Бутилацетат	17,4 (8,5)
Метилпропионат	18,2 (8,9)
Дибутилфталат	19,0 (9,3)
Диоксан	20,2 (9,9)
Диметилфталат	21,9 (10,7)
2,3-Бутиленкарбонат	24,7 (12,1)
Пропиленкарбонат	27,2 (13,3)
Этиленкарбонат	30,1 (14,7)

* Нефтяной. ** Патентованная смесь нефтяных углеводородов, содержащая около 90 % ароматич. соединений

Группа III

2-Этилгексанол	19,4 (9,5)
Метилизобутилкарбинол	20,4 (10,0)
2-Этилбутанол	21,5 (10,5)
н-Пентанол	22,8 (10,9)
н-Бутанол	23,3 (11,4)
н-Пропанол	24,3 (11,9)
Этанол	26,0 (12,7)
Метанол	29,6 (14,5)

Предложен также др. ряд растворителей, несколько отличающийся по составу. В табл. 2 в качестве примера указаны интервалы параметров растворимости $\Delta\delta$, определенные с помощью приведенного выше ряда для нек-рых промышленных полимеров.

Деление растворителей на группы по тенденции к образованию водородных связей — результат стремления расширить возможности практич. использования концепции параметров растворимости, развитой первоначально для систем, межмолекулярное взаимодействие в к-рых обусловлено главным образом дисперсионными силами. Попытки количественно учесть силы К. различной природы привели к возникновению представления о «трехмерности» параметра растворимости, которая отражена в ур-нии

$$\delta^2=\delta_h^2+\delta_o^2+\delta_d^2$$

где значения первого, второго и третьего слагаемых м. б. вычислены соответственно из молярных энергий водородных связей, ориентационного и дисперсионного взаимодействий, определяющих суммарное значение ПЭК вещества. По мнению Хансена, такая интерпретация параметра растворимости позволит сделать его более универсальной характеристикой когезионных свойств различных веществ и материалов. Однако детальная теоретич. разработка вопроса, необходимая для точных расчетов, еще не осуществлена.

Таблица 2. Значения $\Delta\delta$ по группам растворителей с различной тенденцией к образованию водородных связей, $(Мдж/м^3)^{1/2}[(кал/см^3)^{1/2}]$

Полимер	Группа растворителей I	II	III
Полиметакриловая кислота	0	20,2 (9,9)	26,0—29,6 (12,7—14,5)
Полиметилметакрилат	18,2—26,0 (8,9—12,7)	17,4—25,1 (8,5—12,3)	0
Полиэтилметакрилат	17,4—22,7 (8,5—11,1)	15,9—27,2 (7,8—13,3)	19,4—23,3 (9,5—11,4)
Полибутилметакрилат	15,1—22,7 (7,4—11,1)	15,1—20,2 (7,4—9,9)	19,4—23,3 (9,5—11,4)
Полиизобутилметакрилат	17,4—22,7 (8,5—11,1)	17,4—20,2 (8,5—9,9)	19,4—23,3 (9,5—11,4)
Нитроцеллюлоза	22,7—26,0 (11,1—12,7)	15,9—30,0 (7,8—14,7)	26,0—29,6 (12,7—14,5)
Ацетилцеллюлоза (40% ацетильных групп)	22,7—26,0 (11,1—12,7)	20,2—30,0 (9,9—14,7)	0
Полистирол	17,4—21,7 (8,5—10,6)	19,0 (9,3)	0
Поливинилформаль	0	20,2—27,2 (9,9—13,3)	0
Хлорированный каучук	17,4—21,7 (8,5—10,6)	15,9—22,1 (7,8—10,8)	0
Шеллак	0	20,2—22,1 (9,9—10,8)	19,4—29,6 (9,5—14,5)

Таблица 3. Константы притяжения [а] и энергия когезии [б] некоторых атомных групп

Группа	Константа притяжения G, $(мкдж\ м^3)^{1/2}$ $[(кал\ см^3)^{1/2}]$	Энергия когезии, *кдж/моль* (*ккал/моль*)	Группа	Константа притяжения G, $(мкдж\cdot м^3)^{1/2}$ $[(кал\cdot см^3)^{1/2}]$	Энергия когезии, *кдж/моль* (*ккал/моль*)
>C<	—190 (—93)	—	—CH(COOCH$_3$)—	—	14,7 (3,5)
>C=	39 (19)	—	—CH(OCOCH$_3$)—	—	14,7 (3,5)
>CH—	57 (28)	1,6 (0,38)	—CH(OH)—	—	21,4 (5,1)
—CH=	227 (111)	3,8 (0,90)	—COOH	—	23,4 (5,6)
—CH$_2$—	231 (113)	2,8 (0,68)	—OH [ж]	—	24,3 (5,8)
—CH(CH$_3$)—	—	5,69 (1,36)	—S— [з]	460 (225)	9,21 (2,2)
—C(CH$_3$)$_2$—	—	7,95 (1,90)	—SH [и]	644 (315)	14,2 (3,38)
=CH$_2$	388 (190)	7,46 (1,78)	—NH— [к]	—	6,3 (1,5)
—CH$_3$	438 (214)	7,13 (1,70)	—NH$_2$ [к]	—	13,0—14,7 (3,1—3,5)
—CH=CH—	—	7,13 (1,70)			
—C(CH$_3$)=CH—	—	10,0 (2,40)	—CN	838 (410)	—
—CH=CH$_2$	—	11,3 (2,70)	—CONH—	—	35,6 (8,5)
—C≡C—	454 (222)	—	—CONH$_2$	—	35,6 (8,5)
—C≡CH	583 (285)	11,5 (2,75)	—OCONH—	—	36,6 (8,74)
Сопряжение	40—60 (20—30)	—	—ONO$_2$	~900 (~440)	—
			—NO$_2$ [л]	~900 (~440)	30,1 (7,2)
—CF$_2$— [в]	307 (150)	3,2 (0,76)	PO$_4$ [м]	~1020 (~500)	—
—CF$_3$ [в]	560 (274)	7,53 (1,80)	6-членный цикл	195—215 (95—105)	—
—CHCl—	—	9,88 (2,36)			
—CCl$_2$—	—	13,0 (3,10)	5-членный цикл	215—235 (105—115)	—
—Cl	510—550 (250—270)	11,7 (2,8)	—C$_6$H$_4$—	1345 (658)	16,3 (3,9)
—Br	695 (340)	13,0 (3,1)	—CH(C$_6$H$_5$)—	—	18,0 (4,3)
—I	869 (425)	17,6 (4,2)	—C$_6$H$_5$	1503 (735)	22,6 (5,4)
—O— [г]	143 (70)	4,2—6,7 (1,0—1,6)	—C$_{10}$H$_7$ [и]	2312 (1146)	—
			H [о]	164—205 (80—100)	—
—CO— [д]	562 (275)	11,7 (2,66)			
—CO—O— [е]	634 (310)	12,1 (2,9)	Si [п]	—78 (—38)	—

[а] При 25 °С. [б] Рассчитана по теплоте парообразования низкомолекулярных жидкостей при темп-ре кипения, значения, приводимые др. авторами, иногда несколько отличаются. [в] Нормальные фторуглероды. [г] Простые эфиры. [д] Кетоны. [е] Сложные эфиры. [ж] Спирты. [з] Сульфиды. [и] Тиолы. [к] Амины. [л] Алифатич. нитросоединения. [м] Органич фосфаты [н] Нафтил. [о] Подвижный атом водорода. [п] Силиконы.

Когезионные свойства полимеров. Силы К. определяют комплекс физич. и физико-химич. свойств вещества: агрегатное состояние, летучесть, растворимость, механич. характеристики, поверхностные свойства и т. д. Энергия межмолекулярного взаимодействия и, как следствие, механич. свойства линейных полимеров зависят прежде всего от след. основных факторов: 1) типа и числа атомных групп, входящих в состав молекулярной цепи, и 2) геометрич. формы и длины макромолекулы. Энергия К. различных групп, встречающихся в полимерах, колеблется в довольно широких пределах: от 1,6 до 37 *кдж/моль* (от 0,4 до 8,7 *ккал/моль*) (см. табл. 3). Механическая (когезионная) прочность полимерных материалов обычно хорошо коррелирует с энергией К. взаимодействующих групп. Так, полярные карбо- и гетероцепные полимеры при прочих равных условиях (средней длине цепи, полидисперсности, степени кристалличности, разветвленности и т. п.) обладают более высокими прочностными характеристиками, чем неполярные.

Наряду с названными выше факторами на прочность полимерных материалов влияют их структурные особенности. С одной стороны, в полимерах возникают многообразные *надмолекулярные структуры*, меж-

молекулярные взаимодействия в к-рых могут различаться в значительной степени. С другой — полимеры, как все реальные твердые тела, пронизаны микродефектами структуры. Оба эти обстоятельства, не всегда поддающиеся учету, сильно затрудняют развитие количественной теории прочности полимеров.

Попытки установления количественных соотношений между когезионной энергией полимеров и их механич. свойствами предпринимали многие исследователи. Как правило, они исходили из идеализированных представлений о структуре и взаимодействии макромолекул либо принимали ряд ограничивающих условий или допущений.

Г. Марк, напр., рассчитывал энергию молекулярного взаимодействия, отнесенную к 0,5 *нм* (5Å) длины цепи («удельная молярная К.») в предположении плотной упаковки макромолекул. По Марку, если значения уд. молярной К. находятся приблизительно в пределах 4—8 *кдж/моль* (1—2 *ккал/моль*), полимеры обладают свойствами типичных *эластомеров* — при комнатной темп-ре они обычно аморфны и каучукоподобны. Уд. молярная К., превышающая 20 *кдж/моль* (5*ккал/моль*), характерна для типичных волокон с высокими значениями модуля упругости и прочности при растяжении; это, как правило, кристаллич. полимеры. Когда значения уд. молярной К. находятся в пределах 8—20 *кдж/моль* (2—5 *ккал/моль*), высокомолекулярное вещество является пластиком. Однако эта классификация условна и не всегда приемлема. Энергия взаимодействия групп есть функция расстояния между ними, поэтому силы сцепления макромолекул в значительной мере зависят от геометрич. факторов, т. е. конфигурационных и конформационных особенностей полимерных цепей, определяющих их пространственное расположение и жесткость.

Дж. Гэрдон, исходя из соотношения (5), полученного для жидкостей, и допустив, что оно применимо и для твердых тел, вывел приближенную ф-лу для расчета когезионной прочности идеального изотропного материала

$$\sigma_{max}=1{,}025\cdot10^7\delta^2=0{,}245C \qquad (7)$$

где σ_{max} — прочность при растяжении (в условиях отсутствия напряжений сдвига) в *дин/см*², а δ^2 и C выражены соответственно в *кал/см*³ и *эрг/см*³. В единицах СИ ф-ла (7) имеет вид

$$\sigma_{max}=0{,}245\delta^2=0{,}245\ C$$

где σ_{max} выражена в *н/м*², δ^2 и C — в *дж/м*³. На рис. 2 сопоставлены экспериментальные и расчетные значения прочности ряда неориентированных полимеров. Ур-ние (7) не учитывает дефектов структуры реальных тел, поэтому их прочность, как видно из рисунка, ниже расчетной. Предельная (теоретически возможная) прочность трехмерных и ориентированных вдоль действия приложенной нагрузки полимеров намного выше значений, вычисленных по ф-ле (7), т. к. противодействие разрушению в этом случае оказывают не только межмолекулярные, но и химич. связи, не учтенные при выводе ф-лы.

По С. Н. Журкову, прочность любого твердого материала, в том числе и полимерного, следует выражать через время действия (τ) деформирующей силы до разрушения образца (т. наз. *долговечность*, или статическая усталость):

$$\tau=\tau_0\exp\frac{U_0-\alpha\sigma}{kT}$$

где U_0 — энергия преодоления межмолекулярных и (или) химич. связей; σ — разрушающее напряжение; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная темп-ра; τ_0 и α — коэффициенты, первый из к-рых близок к периоду колебаний кинетич. единицы около положения с минимумом потенциальной энергии, второй в значительной мере зависит от особенностей структуры материала. Развивая теорию прочности Журкова, основанную на молекулярно-кинетич. представлениях, В. Е. Гуль предложил аналитич. зависимость между разрушающим напряжением, плотностью энергии К., темп-рой и др. факторами, влияющими на прочность эластомеров.

Плотность и регулярность упаковки линейных молекул часто решающим образом влияют на физико-химические, технологические и прочие характеристики продукта. Так, чем больше длина и жесткость боковой

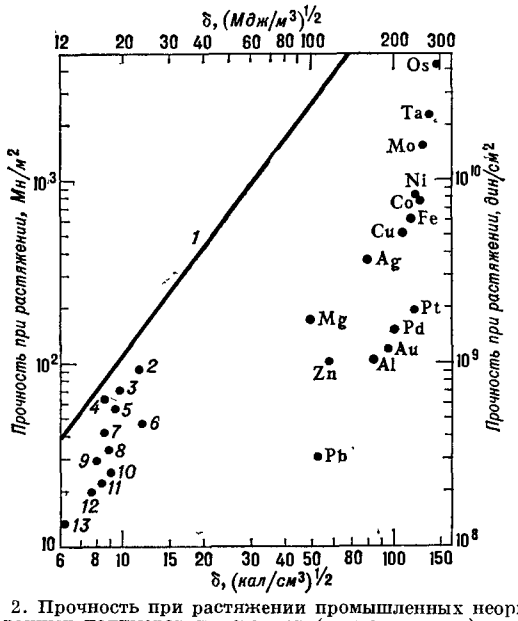


Рис. 2. Прочность при растяжении промышленных неориентированных полимеров и металлов (для сравнения) в зависимости от параметра растворимости δ: *1* — теоретич. прямая [см. ур-ние (7)], *2* — полигексаметиленадипамид (найлон-6,6); *3* — диацетат целлюлозы; *4* — полиметилметакрилат, *5* — поливинилхлорид; *6* — поливинилиденхлорид, *7* — полистирол, *8* — поливинилацетат, *9* — вулканизованный каучук, *10* — полихлоропрен, *11* — полиизобутилметакрилат; *12* — полиэтилен, *13* — политетрафторэтилен.

(замещающей) группы, тем дальше раздвинуты главные цепи и, следовательно, ниже когезионная прочность полимерного материала (при условии, что др. факторы, влияющие на К., остаются неизменными). Это хорошо видно на примере различных эфиров целлюлозы, механич. прочность к-рых закономерно снижается при переходе от сложных эфиров к простым и от низших гомологов этерифицирующих агентов к высшим. Аналогичная закономерность действует в ряду эфиров полиакриловой и полиметакриловой к-т, значения δ для к-рых убывают с увеличением длины алкильного радикала (см. выше).

Ориентированное состояние полимеров характеризуется повышенной когезионной прочностью в направлении ориентации. Напр., лубяные волокна (лен, пенька), макромолекулы целлюлозы в к-рых имеют высокую степень ориентации, в 2—3 раза прочнее хлопковых, где параллелизация цепей значительно ниже. Химич. волокна после многократного растяжения упрочняются в 3—4 раза. В отдельных случаях возможно 5—6-кратное увеличение прочности вдоль оси ориентации. То же наблюдается при ориентировании *пленок полимерных*. В процессе вытяжки или под влиянием твердой поверхности хаотически свернутые или спиралевидные цепи выпрямляются. Происходит их сближение и уплотнение упаковки; возникают дополнительные контакты между ними, вследствие чего повышается К. *Кристаллическое состояние* полимеров (наиболее упорядоченное состояние) отвечает наиболее высокой К.

Молекулярное сцепление усиливается с ростом степени полимеризации, поскольку удлинение цепей сопровождается увеличением числа контактов между ними. Свойства, характерные для полимеров, обычно возникают, когда длина молекул превышает определенный предел, выше к-рого происходит вначале резкое, а затем все более медленное нарастание прочности полимера. При достаточно большом числе межцепочных контактов суммарная энергия межмолекулярного сцепления может превзойти энергию внутримолекулярных (валентных) связей между атомами главной цепи. В этом случае дальнейшее удлинение цепи не приведет к росту когезионной прочности материала. К. линейного полимера, как и трехмерного, будет обусловлена гл. обр. химич. связями. Разрушение такого материала под нагрузкой при отсутствии механич. дефектов структуры произойдет с разрывом молекулярных цепей по наиболее слабым валентным связям. Максимальная прочность высокоориентированных полимеров обычно достигается при числе молекулярных звеньев в цепи 600—800. Необходимая степень полимеризации м. б. и выше, если макромолекулы не ориентированы, содержат длинные ответвления и не имеют групп с высокой энергией К.

Механич. свойства материала, как правило, улучшаются при введении активных наполнителей — твердых высокодисперсных тел, хорошо смачивающихся полимером. Наполнитель эффективен, когда работа адгезии превышает работу К. полимера, $W_A > W_C$, причем К. самого наполнителя должна быть не ниже, чем полимера. Обработка наполнителя подходящими *поверхностно-активными веществами* (адсорбционное модифицирование) позволяет во многих случаях значительно улучшить его взаимодействие с полимером. Такая обработка снижает свободную поверхностную энергию на межфазной границе полимер — наполнитель и увеличивает работу адгезионного отрыва W_A.

Можно выделить след. основные причины усиления наполненных пластиков: 1) ориентирующее влияние поверхности твердого тела, приводящее к ограничению подвижности молекулярных цепей и возникновению упорядоченных структур с повышенной К.; 2) уменьшение толщины прослойки полимера между частицами наполнителя, что, с одной стороны, снижает возможность возникновения в ней крупнокристаллич. образований, ослабляющих материал, а с другой — уменьшает вероятность наличия дефектов структуры, являющихся зародышами очагов разрушения; 3) прямое аттракционное взаимодействие частиц твердой фазы через граничный слой адгезионно связанного полимера с образованием структур коагуляционного типа. Относительная роль каждого из перечисленных факторов м. б. различной в разных материалах и зависит от особенностей состава и структуры наполненной системы. При механич. воздействии на полимерную композицию (смешении, вальцевании, каландровании) ориентированно-напряженное состояние, возникшее в поверхностном слое полимера, сохраняется довольно долго. Оно практически не исчезает в течение всего срока службы изделия, изготовленного из наполненного полимера. Действие наполнителей особенно сильно сказывается в случае полимеров со слабой К. Так, сопротивление разрыву вулканизатов на основе некристаллизующихся каучуков при введении оптимальных количеств активного наполнителя (сажи, силикагеля) повышается в неск. раз.

Повышение любым способом когезионной прочности материала всегда связано с увеличением жесткости, *плавления температуры* и *стеклования температуры*, уменьшением набухаемости и *растворимости* полимеров. И наоборот, ослабление К. влечет за собой увеличение эластичности или пластичности полимерного материала; при этом падает его механич. прочность, возрастает способность к набуханию и растворимость.

В технологии пластических масс, лакокрасочных материалов и др. продуктов на основе высокомолекулярных веществ для снижения К. часто прибегают к *пластификации* полимеров. Наиболее распространена пластификация путем введения в систему низкомолекулярных пластификаторов («внешняя» пластификация).

Молекулы пластификатора раздвигают и дезориентируют макромолекулы полимера. Одновременно происходит экранирование групп, обладающих высокой молярной К. В результате когезионное взаимодействие цепей ослабляется, увеличивается их гибкость и подвижность, изменяются релаксационные свойства материала вследствие снижения потенциальных барьеров внутреннего вращения макромолекул. Пластификация структурированных полимеров протекает в две стадии. Вначале молекулы пластификатора проникают в структурно неупорядоченные зоны с ослабленной К., затем — внутрь элементов надмолекулярной структуры с более высокой К. В случаях, когда процесс ограничивается первой стадией, имеет место т. наз. м е ж с т р у к т у р н а я п л а с т и ф и к а ц и я.

Эффективная пластификация возможна при соблюдении приблизительного равенства ПЭК или параметров растворимости полимера и пластификатора, $\delta_p \approx \delta_s$ [см. ур-ние (4)]. Значения δ_s в $(Мдж/м^3)^{1/2}$ $[(кал/см^3)^{1/2}]$ ряда используемых в пром-сти пластификаторов приведены ниже:

Диизодецилфталат	14,7 (7,2)
Бутилстеарат	15,3 (7,5)
Диоктилфталат	16,2 (7,9)
Трибутилфосфат	16,8 (8,2)
Диоктилсебацинат	17,6 (8,6)
Дибутилфенилфосфат	17,8 (8,7)
Диоктиладипинат	17,8 (8,7)
Дигексилфталат	18,2 (8,9)
Этилгексилфталат	18,2 (8,9)
Трикрезилфосфат	18,4 (9,0)
Дибутилсебацинат	18,8 (9,2)
Трифенилфосфат	18,8 (9,2)
Дибутилфталат	19,0 (9,3)
Дипропилфталат	19,8 (9,7)
Тритолилфосфат	20,0 (9,8)
Дибензиловый эфир	20,4 (10,0)
Диэтилфталат	20,4 (10,0)
Диметилфталат	21,9 (10,7)
Камфора	15,3 (7,5)
Парафиновые масла	15,3 (7,5)
Ароматические масла	16,4 (8,0)

Хороший результат могут дать смеси пластификаторов или растворителей, подобранные так, чтобы соблюдалось условие:

$$\delta_p = \delta_{s1}\Phi_1 + \delta_{s2}\Phi_2$$

где δ_{s1} и δ_{s2} — параметры растворимости пластифицирующих компонентов, причем $\delta_{s1} < \delta_p < \delta_{s2}$.

Используют на практике также «внутреннюю» пластификацию, при к-рой ослабление К. происходит в результате изменения химич. строения или частичной деструкции полимеров.

К. оказывает непосредственно влияние на такое практически важное свойство полимеров, как смачиваемость их поверхности низкомолекулярными жидкостями. Способность полимера к смачиванию м. б. охарактеризована, по В. Зисману, к р и т и ч е с к и м п о в е р х н о с т н ы м н а т я ж е н и е м с м а ч и в а н и я (γ_c).

Значения γ_c определяют измерением краевых углов смачивания (θ) при нанесении на поверхность полимера ряда органич. жидкостей с различными поверхностными натяжениями и последующей экстраполяцией найденной зависимости $\cos\theta$ от γ_L к условию полного смачивания $\cos\theta = 1$. Жидкость смачивает полимер, если $\gamma_L < \gamma_c$. Корреляция, существующая между экспериментально найденными значениями γ_c и δ_p (табл. 4), подтверждает вытекающую из общетеоретич. предпосылок зависимость свойств поверхности полимерного материала от его К. В случае сополимеров или гомополимеров с длинными боковыми цепями эта корреляция не всегда сохраняется из-за поверхностной ориентации макромо-

Таблица 4. Критическое поверхностное натяжение смачивания γ_c и параметры растворимости δ_p некоторых полимеров

Полимер	γ_c, *мн/м*, или *дин/см*	δ_p, $(Мдж/м^3)^{1/2}$ [$(кал/см^3)^{1/2}$]
Полигексафторпропилен	16,2	—
Политетрафторэтилен	18,5	12,7 (6,2)
Полидиметилсилоксан	20,7	15,3 (7,5)
Поливинилфторид	28	—
Полиэтилен	31	16,2 (7,9)
Политрифторхлорэтилен	31	—
Полистирол	33	18,6 (9,1)
Поливиниловый спирт	37	—
Полиметилметакрилат	39	18,6 (9,1)
Поливинилхлорид	40	19,6 (9,6)
Поливинилиденхлорид	40	24,9 (12,2)
Полиэтилентерефталат	43	21,9 (10,7)
Полигексаметиленадипамид	46	27,8 (13,6)

лекул, вследствие чего возникают различия в составе и структуре объемной фазы и поверхностного слоя.

Лит.: Treatise on adhesion and adhesives, ed. by R. L. Patrick, v. 1, N. Y., 1967, p. 9, 314, Gardon J. L., в кн. Encyclopedia of polymer science and technology, v. 3, N. Y.— [a. o.], 1965, p. 833; Hildebrand J. H., Scott R. L., The solubility of nonelectrolytes, 3 ed., N. Y., 1950, их же, Regular solutions, Englewood Cliffs, 1962; Burrell H., в кн. Polymer handbook, ed. by J. Brandrup and E. H. Immergut, N. Y.— [a. o.], 1966, Adhesion and cohesion, ed. by P. Weiss, Amst.— [a. o.], 1962, p. 176, 240, Гуль В. Е., Прочность полимеров, 2 изд., М., 1971, Тагер А. А., Физико-химия полимеров, М., 1968; Gearhart W. M., Ball F. M., в кн.. Plasticizer technology, ed. by P. F. Bruins, v. 1, N. Y., 1965.

Л. А. Шиц.

КОЖА ВЫДЕЛАННАЯ (leather, Fertigleder, cuir) — средний слой шкуры животных (дерма), подвергнутый специальной химич. и механич. обработке.

Дерма состоит, в основном, из волокнистого белка — коллагена, к-рый очень богат глицином и пролином и является единственным белком, содержащим большое количество оксипролина. Макромолекула коллагена [длина 280 *нм* (2800Å), поперечник 1,4 *нм* (14Å), мол. м. 360 000] представляет собой «трехспиральную спираль», образованную тремя полипептидными цепями, каждая из к-рых состоит из 1000 аминокислотных остатков. Предполагается, что в макромолекуле коллагена имеются связанные углеводы.

Коллаген в дерме образует пучки волокон с поперечником 100—300 *мкм* (в зависимости от вида шкуры), к-рые переплетаются между собой и располагаются под разными углами к поверхности шкуры. Пучки волокон состоят из более тонких структур — волокон, протофибрилл, субфибрилл и филаментов. Между волокнистыми образованиями располагаются межволоконные белки (напр., альбумин, глобулин, муцин) и мукополисахариды, к-рые и скрепляют белковые структуры в пучки волокон. Кроме того, дерма содержит воду, жир и минеральные вещества.

В зависимости от назначения К. в. подразделяют на четыре класса: 1) для обуви, 2) шорно-седельную, 3) техническую, 4) одежно-галантерейную.

Производство. Сырьем для производства кожи служат шкуры крупного рогатого скота, а также овечьи, свиные, козьи и конские шкуры; реже используют шкуры морских животных и пресмыкающихся. Основные операции превращения шкуры в выделанную кожу делятся на подготовительные, дубильные и отделочные.

Подготовительные операции проводят для выделения дермы из шкуры (удаление наружного слоя шкуры — эпидермиса с волосом и нижнего — подкожной клетчатки) и изменения структуры дермы. Вначале шкуру замачивают в воде или в водном р-ре Na_2S, а затем обрабатывают различными реагентами, напр. водной суспензией извести с добавкой сернистого натрия или гидросульфида натрия. В результате такой обработки ослабляется связь волос и эпидермиса с дермой, омыляются жиры, содержащиеся в шкуре, растворяются межволоконные вещества, крупные пучки волокон коллагена разделяются на более мелкие.

После этого от шкуры отделяют волосяной покров с эпидермисом (на волососгонных машинах) и подкожную клетчатку (на мездрильных машинах). Затем шкуру (т. наз. голье) подвергают механич. чистке (для удаления продуктов распада белков и жиров) и обеззоливанию в р-рах кислот или аммонийных солей (для удаления соединений кальция и натрия).

Обеззоленное голье, предназначенное для получения кожи, используемой в производстве верха обуви и галантерейных изделий, подвергают обработке протеолитич. ферментами (т. наз. мягчению). Под действием ферментов происходит деструкция пептидных связей в продуктах распада межволоконных веществ, коллагена и других белков, удаление их и разделение структурных элементов лицевого слоя и дальнейшее омыление жиров. Затем голье в большинстве случаев подвергают обработке кислотно-солевыми р-рами (т. наз. пикеливанию). В результате происходит дальнейшее расщепление структуры коллагена; диссоциация карбоксильных групп коллагена частично подавляется.

Дубильные операции проводят для придания коже термо- и водостойкости, а также стойкости к действию различных бактерий и ферментов. Для этого голье обрабатывают различными органическими (напр., таинидами, альдегидами) и неорганическими (напр., основными солями трехвалентного хрома, солями четырехвалентного циркония) соединениями, т. наз. дубящими веществами, или дубителями. При дублении происходит сшивание макромолекул, расположенных на поверхности структурных образований коллагена. Критерием дубления обычно служит темп-ра сваривания кожи, величина к-рой зависит от вида дубителя и степени продубленности. Методы дубления весьма разнообразны. Выбор дубителей и режим дубления определяются видом исходного сырья и назначением кожи.

Цель отделочных операций — придать коже соответствующий внешний вид (цвет, блеск, гладкость) и определенные физико-механич. свойства. К отделочным операциям относятся крашение, жирование, наполнение, сушка, а также различные виды механич. обработки (шлифование, прессование, прокатка и др.).

Крашение кожи проводят в водных р-рах красителей. Для придания коже мягкости и эластичности ее после крашения подвергают т. наз. жированию (обработке животными, растительными, минеральными или синтетич. жирами) и наполнению. Введение наполнителей снижает гидрофильные свойства кожи, повышает ее износостойкость и выравнивает толщину по всей площади. В качестве наполнителей применяют полиакрилаты, сополимеры акрилатов с бутадиеном или хлоропреном, мочевино-формальдегидные смолы, кремнийорганические полимеры и продукты переработки белков. Полимеры-наполнители вводят в кожу в виде водных дисперсий или водных р-ров; иногда используют р-ры в органич. растворителях. Для сушки кожи применяют в основном конвективные методы.

Поверхностная (покрывная) окраска придает коже красивый внешний вид. Для этой цели применяют краски и пленкообразователи на основе полиакрилатов, сополимеров акрилатов с бутадиеном и его производными и др. В производстве лаковой кожи широко используют полиуретановые лаки вместо ранее применявшегося масляного лака. Выбор отделочных операций, их последовательность, а в нек-рых случаях и необходимость повторного проведения той или иной операции определяются в основном видом и назначением кожи.

Отходы кожевенного производства используют как сырье для других отраслей пром-сти: мездру — для приготовления желатины и клея, шерсть — для валяльно-войлочного производства, хромовую стружку — для изготовления искусственной кожи.

Свойства. В зависимости от вида исходного сырья и методов обработки получают кожи с широким диапазоном свойств:

Плотность кажущаяся, *г/см³*	0,23—1,24
Пористость, %	до 70
Показатель паропроницаемости, %	20—70
Показатель водопроницаемости, *мг/(м² сек)* [*мл/(см²·ч)*]	0,33—2,7 [0,12—1,00]
Прочность, *Мн/м²* (*кгс/мм²*)	
при растяжении	15—35 (1,5—3,5)
при сжатии	150—250 (15—25)
Относительное удлинение при нагрузке 10 *Мн/м²* (1 *кгс/мм²*), %	3—70
Число изгибов до разрушения	>1 10⁶
Темп-ра разрушения сухой кожи, °С	210

Лит.: Химия и технология кожи и меха, под ред И. П. Страхова, М., 1970, Павлов С. А. [и др.], Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха, М., 1966, Шестакова И. С., Структура и свойства коллагена, М., 1968. *Н. С. Афонская.*

КОЖА ИСКУССТВЕННАЯ (artificial leather, Kunstleder, cuir artificiel) — полимерный материал промышленного производства, применяемый вместо натуральной кожи для изготовления обуви, одежды, головных уборов, дорожно-сумочных, галантерейных и нек-рых технич. изделий. Наиболее сложный комплекс требований к свойствам К. и. предъявляется при использовании ее для замены натуральной кожи при производстве обуви.

К. и. классифицируют по назначению (обувная, одежная, техническая, галантерейная и др.), а также по структуре (К. и. типа резины, типа картона, на тканевой основе и т. д.).

Искусственная кожа типа резины. К. и. этого типа — один из наиболее распространенных и ранее всего освоенных промышленностью видов заменителей натуральной выделанной кожи. Ее используют в основном для изготовления деталей низа обуви (подошвы, подметки, каблуки, набойки). Эта К. и. представляет собой высоконаполненную резину на основе синтетич. каучука, чаще всего бутадиен-стирольного.

Резины — многокомпонентные композиции, содержащие каучук, наполнитель, мягчитель, вулканизующие агенты, стабилизаторы и др. При производстве черных микропористых резин в качестве наполнителей применяют обычно сажи, а в случае цветных резин — чаще всего каолин и белую сажу. Содержание каучука в резиновых смесях колеблется от 30 до 70%. Применение бутадиен-стирольных каучуков с большим содержанием стирола, напр. марки БС-45, позволяет получать пористые резины с высокой твердостью, сравнительно небольшой плотностью и минимальной усадкой после вулканизации. Порообразование достигается вследствие введения в состав резиновых смесей порообразующих агентов, являющихся, как правило, органич. веществами, к-рые распадаются в процессе вулканизации с выделением азота. Поры этих резин замкнуты и, как правило, отличаются большой полидисперсностью. Микропористые резины почти не поглощают воду. О способах получения пористых резин см. *Губчатые резины.*

При производстве обуви и различных технич. изделий используют также монолитные резины. Плотность таких резин черного цвета составляет обычно 1,25—1,35 *г/см³*, цветных — 1,5—1,8 *г/см³*. Вырабатывают также тонкие монолитные профилактич. подметки, к-рые наклеивают на кожаный низ обуви для удлинения сроков ее носки. За рубежом, в частности в Чехословакии, очень распространены двухслойные комбинированные резиновые подошвы («стиролит»), один слой к-рых пористый, а другой монолитный.

Для производства нек-рых видов обуви используют т. наз. кожеподобную резину, не отличающуюся от натуральной кожи пластичностью, толщиной и плотностью, но превосходящую ее по сопротивлению истиранию. Кожеподобную резину вырабатывают из смесей на основе бутадиен-стирольных каучуков с повышенным (45—85%) содержанием стирола. В качестве наполнителей наряду с сыпучими материалами (белая сажа или ее смесь с каолином) используют волокнистые, напр. при производстве кожволона — древесное волокно, технич. целлюлозу, отходы вискозного или хлопчатобумажного волокна из текстильной промышленности.

Ограниченное распространение получили т. наз. транспорентные (полупрозрачные) подошвенные резины. Особенность их рецептуры — сравнительно высокое содержание каучука, достигающее иногда 80% от массы резины. Эти резины отличаются большим сопротивлением истиранию, однако имеют высокую плотность и сравнительно малый коэфф. трения при ходьбе по мокрому или мерзлому грунту. Их применяют гл. обр. для производства туристической и горной обуви.

В обувной пром-сти используют также подошвы из невулканизованного натурального каучука марки «светлый креп». Подошвы вырубают из сдублированных пластин плантационного каучука. Отсутствие вулканизационной сетки проявляется в быстрой потере формы изделия при его эксплуатации.

В качестве К. и. для подошв обуви используют также поливинилхлоридный пластикат в виде пластин или формованных деталей. Эти детали лучше всего получать методами литья пластиката в соответствующие прессформы. В состав композиции таких материалов входят, кроме поливинилхлорида, наполнители, пигменты, стабилизаторы и пластификаторы. Содержание последних колеблется в пределах 40—50% от массы поливинилхлорида. Для повышения морозостойкости таких подошв часто применяют специальные пластификаторы, являющиеся одновременно антифризами (эфиры себациновой или адипиновой к-т и высших спиртов). Для получения пористых материалов этого типа в рецептуру вводят порообразующие агенты. Поливинилхлоридные подошвенные материалы отличаются очень высокой износостойкостью, однако они имеют низкую морозостойкость и малый коэфф. трения. Кроме того, широкое применение этих материалов ограничивается необходимостью использования высококачественных клеев для их прикрепления к верху обуви.

В качестве К. и. для подошв обуви используют также материалы на основе др. термопластичных полимеров, в частности полиамидов.

По износостойкости (табл. 1) К. и. типа резины намного превосходит натуральную кожу. Если учесть, кроме того, что применение микропористых подошв связано со значительным облегчением обуви, повышает ее амортизационные свойства, значительно улучшает теплоизолирующие свойства низа обуви и пр., то можно считать такую К. и. подошвенным материалом, качественно превосходящим натуральную выделанную кожу. Нек-рые преимущества перед натуральной кожей имеют и др. виды резин. Возможность создания К. и. с заранее заданными свойствами позволяет механизировать и автоматизировать процессы ее обработки, что затруднено при использовании натуральной кожи. Наличие у К. и. типа резины комплекса ценных свойств позволило более чем на 70% заменить этим материалом натуральную кожу для подошв обуви и различных технич. изделий (прокладки, амортизаторы и т. п.).

Искусственная кожа типа картона. Широкое применение находит К. и. типа картона, к-рую получают из различных волокнистых материалов по технологии, заимствованной из бумажно-картонного производства (см. *Бумага*). Сырьем для К. и. типа картона служат целлюлозное волокно, хлопчатобумажное волокно, получаемое размолом утиля и отходов тканей от швейного

Таблица 1. Свойства некоторых видов искусственной кожи типа резины и натуральной подошвенной кожи

Тип кожи	Плотность, *г/см³*	Средний срок носки обуви, *мес*	Масса одной пары подошв, *г*	Относительный расход резины на пару обуви, %
Натуральная подошвенная	0,9—1,3	4	320	—
Непористая цветная резина	1,1—1,5	3—4	520	100
Пористая цветная резина	1,0—1,2	5—6	360	80
Облегченная пористая резина	0,40—0,9	7—12	210—320	40—70
Особо легкая пористая резина	0,15—0,25	7—12	70—130	15—25

Таблица 2. Свойства искусственной кожи типа картона и натуральной кожи

Показатель	Тексон 437 (Франция)	Искожполувал (СССР)	Кожматол (СССР)	Кожа натуральная стелечная
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	19 (190)	5,5—6,5 (55—65)	4—6 (40—60)	20—22 (200—220)
Сопротивление прорыву ниточным швом, *кн/м*, или *кгс/см*	—	12—14	12—15	25—28
Относительное удлинение, %	18	30	25	40—45
Водопоглощение за 24 *ч*, %	75	35—38	22—25	70—80
Влажность, %	3,6	10—12	10—15	12—18

производства, и, наконец, так наз. кожевенное волокно, получаемое размолом отходов натуральной кожи.

Проклеивание волокнистого материала осуществляют традиционными для бумажного производства канифольными клеями, а также битумно-канифольными эмульсиями. К. и. более высокого качества получают при проклеивании волокон натуральным или синтетич. латексом, содержание к-рого обычно составляет 25—35% от массы волокна.

К. и. типа картона применяют гл. обр. для внутренних полужестких деталей обуви — стелек, подносков, задников и т. п. К. и. этого типа используют также в производстве технических и дорожно-сумочных изделий. Основным достоинством К. и. типа картона является ее способность сохранять свои механич. свойства в увлажненном состоянии и, вместе с тем, достаточная (с точки зрения гигиенич. требований) гигроскопичность и влагоемкость. К. и. типа картона вырабатывают как в виде листового или рулонного материала, так и в виде уже сформованных изделий.

Выпускаемый во Франции кожеподобный материал тексон представляет собой волокнистую основу из α-целлюлозы, проклеенную латексом. Тексон вырабатывают в виде рулонного материала толщиной от 0,6 до 2,7 *мм*. При использовании в качестве стелек этот материал не уступает натуральной коже (табл. 2).

В СССР особо широкое распространение получили марки К. и. типа картона, известные под названиями искожполувал и кожматол. Эти К. и. вырабатывают с применением кожевенного волокна. При получении этого волокна размол отходов кожи может вестись как методами сухого или полусухого размола в дисковых мельницах системы «Кондукс», так и мокрым размолом в роллах. Картон с наибольшим сопротивлением расслаиванию получается при однослойном отливе на бумагоделательном агрегате.

В производстве искожполувала для проклеивания используют латекс сополимера бутадиена с винилиденхлоридом (ДВХБ-70), в производстве кожматола — эмульсию поливинилацетата. Влажность сырого картона после отлива и отпрессовки части влаги составляет ок. 70%. Сушат картон при темп-рах не выше 75° С, т. к. при более высоких темп-рах коллаген, из к-рого состоит кожевенное волокно, свертывается. Вследствие этого и сами кожкартоны являются материалами недостаточно теплостойкими. Для нек-рого повышения температуростойкости этих картонов, а также для получения волокна с кислой реакцией поверхности, необходимой для осаждения частиц проклеивающих латексов, в этом производстве осуществляют дополнительное дубление уже размолотого кожевенного волокна основными солями трехвалентного хрома.

К. и., предназначенную для производства только жестких задников обуви, вырабатывают, как правило, методами многослойного отлива. Волокнистая часть композиции этих картонов наряду с кожевенным волокном включает также и продукты размола отходов самого кожкартона, а часто и технич. целлюлозу. В качестве кожевенного волокна применяют преимущественно волокно из вырубки кожи растительного и хром-растительного дубления. В качестве проклеивающих веществ при изготовлении картонов задников используют обычно битумно-канифольную эмульсию, сообщающую этим картонам высокую водостойкость. Такие картоны более жесткие, чем картоны стелечного типа, но лучше формуются.

В пром-сти вырабатывается также очень легкий и более рыхлый, т. наз. простилочный картон, с плотностью менее 1 *г/см³*, а также особо плотный и очень жесткий обувной картон для супинаторов обуви. Рецептура этих картонов включает целлюлозные волокна, получаемые как из технич. целлюлозы, так и из макулатуры и хлопчатобумажного тряпья. При производстве отделанных, окрашенных и тисненых картонов, предназначенных для изготовления чемоданов, используют макулатуру и отходы стелечных кожкартонов; проклеивание осуществляют битумно-канифольными эмульсиями. Лицевая отделка таких картонов проводится с помощью казеиновых композиций, акриловых эмульсий, шеллака, нитрокрасок. В зарубежной промышленности картоны почти целиком вытеснили натуральную кожу при изготовлении внутренних деталей обуви. В СССР из картона изготовляется свыше 60% этих деталей.

Искусственная кожа на тканевой основе. К этому типу К. и. относятся весьма распространенные материалы, вырабатываемые на основе самых различных тканей и трикотажных материалов. Такую основу иногда пропитывают, а чаще всего просто наносят на ее поверхность один или несколько слоев (штрихов) полимерной композиции. Производство таких материалов как у нас в стране, так и за рубежом основано еще в начале прошлого века. Области их применения связаны не только с заменой натуральной кожи. Многие из них (столовые или медицинские клеенки, переплетные материалы, тенты автомашин, одежные материалы, напр. плащевые, материалы для киноэкранов и др.) имеют совершенно самостоятельное применение. В данной статье описаны только те материалы, к-рые используются вместо натуральной кожи.

Основная область применения К. и. на основе тканей — обувная пром-сть, где из кожи этого типа вырабатывают такие детали обуви, как верх, подкладка, внутренние полужесткие детали. Весьма широкий потребитель К. и. на тканевой основе — кожгалантерейная пром-сть, вырабатывающая широкий ассортимент дорожно-сумочных и футлярных изделий, перчатки, ременные изделия, многие типы спортивного инвентаря,

одежду и головные уборы. К. и. этого типа используют также в производстве прокладок, манжет и др. изделий технич. назначения.

К. и. на основе тканей для обувной пром-сти можно разделить по их назначению на несколько групп: для подносков и задников, для голенищ сапог, для подкладки обуви, для верха обуви.

К. и. на тканевой основе в СССР изготовляют путем пропитки основы нитроцеллюлозной (кожа «гранитоль»), мочевино-формальдегидной («мофорин»), латексной, поливинилхлоридной или др. композициями.

Для голенищ сапог в СССР применяют К. и. под названиями кирза, акринит, шарголин, кирголин, представляющие собой ткани с полимерной пропиткой и покрытием. При производстве кирзы СК специальную многослойную ткань пропитывают бензиновым р-ром наполненной резиновой смеси, содержащей большое количество мягчителя (рубракса), после чего на полученный материал наносят казеиновое покрытие. При производстве акринита токсичные и огнеопасные бензиновые р-ры заменяют латексами СКС-30 или ДВХБ; материал отделывают латексами полиметилметакрилата. Шарголин, при производстве к-рого ткань пропитывают поливинилхлоридной мастикой, отличается повышенным сопротивлением истиранию. Кирголин получают пропиткой тканей карбоксилатным латексом. Для изготовления огнестойкой искусственной юфти, т. наз. фенолина, тканевую основу пропитывают композициями на основе хлоропренового латекса и жидкого стекла. Кирза, как и другие типы К. и. на тканевой основе, отличается известной анизотропией свойств.

Все ныне применяемые типы К. и. для голенищ сапог значительно уступают натуральной коже, гл. обр. по двум показателям: по сопротивлению истиранию в области «гармошки» сапог и по комплексу гигиенич. свойств. Кроме того, по внешнему виду этот тип К. и. значительно уступает натуральной. Поэтому не прекращаются исследования в области создания новых типов искусственной юфти на основе нетканых материалов (см. ниже).

В СССР производятся след. виды подкладочной К. и.: искусственный футор, пористый текстовинит и искусственная кожа ИК-ПА. Первые два вида К. и. вырабатывают на основе тканей. В качестве волокнистой основы искусственного футора применяют байку с двусторонним начесом. Эту ткань пропитывают композициями на основе латекса ДВХБ-70 или его смеси с латексом СКС-30. После пропитки, сушки и вулканизации полуфабрикат футора подвергают с обеих сторон шлифованию абразивным полотном, в результате чего материал приобретает замшеобразную поверхность. Этот тип подкладочной К. и. далеко не отвечает всем требованиям обувной пром-сти. Из его недостатков надо прежде всего отметить высокую маркость, а также низкую влагоемкость и небольшую износостойкость.

Подкладочный текстовинит вырабатывают путем нанесения на ткань поливинилхлоридного пластиката, содержащего кроме пластификаторов, пигментов и стабилизаторов очень большие количества водорастворимых солей, напр. $CaCl_2$. После вымывания солей материал приобретает нек-рую пористость, что, однако, не обеспечивает необходимый для обуви уровень гигроскопичности. О подкладочной К. и. под названием ИК-ПА см. ниже.

Для верха обуви на основе тканей вырабатывают след. типы К. и.: лаковая с поливинилхлоридным или полиуретановым покрытием, ворсит, искусственная замша (солевая и электростатическая), текстовинит, влакалим, совинол и др.

Лаковую кожу с поливинилхлоридным покрытием вырабатывают, нанося на поверхность ткани (АСТ, молескин, тафта и др.) с помощью каландров с зеркальным валом поливинилхлоридный пластикат, содержащий пигменты и стабилизаторы. Такие материалы паронепроницаемы и поэтому их используют для изготовления только выходной обуви. Кроме того, такую К. и. широко применяют в производстве галантерейных и дорожно-сумочных изделий, а также для отделки и украшения обуви (банты, вставки и пр.).

Лаковая кожа с полиуретановым покрытием отличается гораздо более высоким качеством. Ее получают путем многослойного покрытия ткани типа АСТ: вначале грунтами каучукового типа из р-ров, а после их сушки и тиснения — полиуретановыми лаками. У этого типа К. и. более высокая мягкость и очень хорошая органолептич. характеристика, дающая отличную имитацию натуральной лаковой кожи, отделанной масляными лаками.

Ворсит получают на основе специальной ворсистой ткани «вельветон». Грунты типа каучуковых высококонцентрированных р-ров наносят в несколько штрихов на ворсованную сторону ткани так, чтобы получаемая при этом пленка была пронизана ворсинками. Наружная отделка и блеск придается штрихами на основе казеиновых красок или шеллака, содержащего нигрозин. Применяют ворсит для замены натуральной хромовой кожи в производстве голенищ хромовых сапог. Вырабатывается также и ворсит шлифованный. Шлифовка поверхности перед наружной отделкой снимает слой каучуковых грунтов и тем самым вскрывает концы ворсинок, что несколько повышает паропроницаемость этого материала.

Солевую замшу получают, образуя на ткани слой пастообразной поливинилхлоридной массы, на к-рую перед желатинизацией наносят слой мелкой водорастворимой соли. После желатинизации и последующего вымывания этой соли материал приобретает замшеобразную поверхность. Вследствие монолитности наружной поливинилхлоридной пленки такой материал паронепроницаем, гигроскопичность его очень низка. Поэтому применение солевой замши для изготовления обуви весьма ограничено. Ее используют для украшения обуви, производства нек-рых типов футлярных и сумочных изделий. Существенный недостаток этого материала — большая маркость.

Электростатическая замша получается путем нанесения на ткань поливинилхлоридной массы с повышенной липкостью. Затем на эту липкую поверхность в сильном электростатич. поле при разности потенциалов в несколько десятков тысяч *в* наносят мелко измельченное волокно. Ворсинки волокна, поляризуясь, располагаются строго перпендикулярно поверхности материала и в таком положении закрепляются при желатинизации и сушке материала. Излишек ворса снимается щетками. Полученный при этом материал напоминает натуральную кожаную замшу или велюр. Возможность окрашивания ворса и грунтов позволяет получать материал широкой гаммы расцветок. Однако сравнительно непрочное крепление ворса и почти полная непроницаемость материала для паров воды и воздуха делают его мало пригодным для производства закрытой обуви. Искусственную замшу этого типа применяют для ограниченного ассортимента комнатной обуви, а также для отделки обуви и изготовления дорожно-сумочных изделий.

Текстовинит для верха обуви вырабатывают почти так же, как и текстовинит подкладочный (см. выше). Основа материала — очень плотная и прочная ткань АСТ-28. Поливинилхлоридный верх текстовинита теснится под шевро. Этот тип К. и. обладает ограниченной проницаемостью и низкой влагоемкостью. Кроме того, его морозостойкость также невысока. Поэтому текстовинит применяют только для нек-рых видов летней женской обуви открытого типа, а

также для обтяжки платформ и каблуков в производстве обуви строчечно-клеевых методов крепления низа.

Карбоксилатная кожа представляет собой ткань типа тик-саржи или трикотажа, покрытую композицией на основе карбоксилатного бутадиенового каучука. Эта композиция наносится на ткань или трикотаж в виде р-ров в бензине концентрацией ок. 70%. Пропитанная ткань подвергается сушке, тиснению и вулканизации. В полимерную композицию лицевого покрытия вводят $CaCl_2$, к-рый на последней стадии процесса вымывается водой в специальных аппаратах. После этого наружная сторона материала отделывается разб. спирто-водными р-рами полиамидов. Карбоксилатная кожа обладает наибольшей из всех отечественных типов К. и. на тканях паропроницаемостью и поэтому применяется для верха закрытой обуви, прежде всего женских утепленных сапожек.

Совинол и влакалим вырабатывают на тканях, лицевое покрытие к-рых состоит из поливинилхлорида. Для пластификации поливинилхлорида используют бутадиен-нитрильный каучук, что также несколько повышает морозостойкость лицевой пленки. Отличие в структуре этих материалов небольшое. В случае производства влакалима первый штрих (слой) состоит из поливинилхлорида, содержащего порофор. Наружный штрих представляет собой продукт совмещения поливинилхлорида с бутадиен-нитрильным каучуком. Влакалим и совинол почти полностью паронепроницаемы и поэтому их применяют только для верха утепленной женской обуви. Кроме того, морозостойкость этих типов К. и. сравнительно невысока (до —15 °С), что, впрочем, м. б. улучшено применением в качестве пластификаторов эфиров адипиновой или себациновой к-ты.

Искусственная кожа на основе нетканых изделий. Применение нетканых волокнистых основ (см. *Нетканые изделия*) позволяет получать однородную и изотропную К. и., обладающую сравнительно высокой влагоемкостью, способностью к удлинению при нагрузках, к-рым подвергается обувь на колодках. Кроме того, такая К. и. хорошо имитирует натуральную кожу.

Искусственную кожу ИК вырабатывают путем проклеивания нетканых изделий пастами поливинилхлорида с высоким содержанием пластификаторов. Проклеивание т. наз. волокнистых прочесов можно вести и с помощью пленок поливинилхлорида, к-рыми прокладывается нетканое изделие, с последующим прессованием материала, в результате чего пленка плавится и «скрепляет» материал. Для лицевой отделки К. и. на основе нетканых изделий применяют поливинилхлорид, пластифицированный смесью двух пластификаторов (жидкого, напр. дибутилфталата, и твердого, напр. бутадиен-нитрильного каучука СКН-40). Поверх пленки из такой композиции кожу ИК покрывают прозрачным или пигментированным р-ром полиамида в смеси спирта и воды. Пористость этой кожи может достигаться с помощью различных технологич. приемов: вымыванием солевых наполнителей в приклеивающих пастах, кипячением в р-рах щелочей или многоатомных спиртов, обработкой острым паром и т. д. Кожу ИК используют в основном для изготовления ремней (для школьников, солдат и др.). Ее применяют также в производстве обуви (из-за сравнительно небольшой паропроницаемости и влагоемкости — только для верха сандалет ремешкового типа), для обивки мебели и сидений автомобилей, в производстве дорожно-сумочных изделий.

Многие типы К. и. вырабатывают на основе предварительно подготовленной прошитой волокнистой основы. Для производства тонких типов искусственной кожи ИК применяют один слой такой основы, слегка пропитанный пастами поливинилхлорида, с нанесением на лицевую сторону пленочных покрытий. Для производства более толстых типов К. и., напр. используемых при изготовлении ремней или рантов, можно применять либо однослойные типы прошитой основы большой уд. массы (до 800 *г/м*²), либо дублированные основы (два и более слоев). Применение прошитой волокнистой основы позволяет значительно снизить расход полимеров на единицу площади ИК и повысить сопротивление прорыву ниточным швом, влагоемкость, гигроскопичность, улучшить многие др. важные показатели.

Производство искусственной кожи ИК-ПА состоит в том, что прошитую волокнистую основу вначале пропитывают разб. р-ром полиамида в спирто-водной смеси. Полуфабрикат сразу же после пропитки направляют в ванну с холодной водой. Когда содержание воды в р-ре полиамида превышает нек-рый предел, полиамид выпадает из р-ра в виде пористого геля, к-рый пронизывает волокнистую основу. Сушка материала при небольшой темп-ре приводит к удалению воды и спирта; проклеивающий полиамид в межволоконном пространстве К. и. остается пористым. Лицевую отделку подкладочной К. и. осуществляют с помощью полиамидных пигментированных р-ров. Этот вид К. и. отличается высокой паропроницаемостью и влагоемкостью, удовлетворительными гигиенич. свойствами. Вырабатывается этот тип К. и. в светлых расцветках.

Все типы К. и. на прошитой волокнистой основе, в отличие от искусственной кожи ИК, требуют нанесения на лицевую сторону сравнительно толстых пленочных покрытий, т. к. в противном случае проступает грубый рисунок структуры самой прошитой волокнистой основы. Применение же таких утолщенных лицевых покрытий резко снижает гигиенич. свойства материала и делает его грубым (жестким). Кроме того, торец подкладочной искусственной кожи ИК-ПА плохо отделывается.

Много различных типов К. и. для верха обуви, вырабатываемых на нетканых изделиях, появилось за рубежом. Наибольший интерес представляют К. и. под названием корфам (США) и весьма похожие на нее кларино и патора (Япония). Эти материалы можно считать лучшими из существующих типов К. и. для верха обуви, хотя они все же не лишены многих недостатков и в целом уступают натуральной коже, особенно по своим гигиенич. характеристикам. Эти типы К. и. отличаются высокой стойкостью к многократному изгибу, очень напоминают по внешнему виду натуральную кожу, весьма однородны, вырабатываются в рулонах в широком ассортименте толщин и расцветок. Их применяют в массовом производстве закрытой обуви. Такая К. и. плохо приформовывается по ноге и поэтому при использовании обуви с верхом из кожи корфам у потребителей все время сохраняется ощущение нек-рой

Таблица 3. Свойства нек-рых зарубежных типов искусственной кожи на основе нетканых изделий

Показатели	Натуральная кожа	Корфам (США)	Патора (Япония)	Кларино (Япония)
Толщина, *мм*	1,25	1,73	1,65	1,60
Масса 1 *м*², *г*	—	840	796	742
Прочность при растяжении, *кн/м*² (*кгс/см*²)				
вдоль основы	190 (1,90)	110 (1,1)	96 (0,96)	65 (0,65)
поперек основы	134 (1,34)	130(1,3)	98 (0,98)	47 (0,47)
Относительное удлинение, %				
вдоль основы	54	70	8	54
поперек основы	72	100	15	111
Показатель паропроницаемости, *мг/(см²·ч)*	4,5—6,0	1,94	0,21	2,5

тесноты. Кроме того, гигроскопичность и паропроницаемость этих материалов все же значительно ниже, чем у лучших сортов натуральной кожи для верха обуви (табл. 3). Их способность к удлинениям сравнительно невелика и поэтому формование из них деталей обуви по сравнению с натуральной кожей несколько затрудняется.

В основе корфама лежит структура, состоящая из четырех слоев. Нелицевой слой представляет собой нетканую иглосвойлоченную структуру из полиэфирных волокон, часть к-рых имеет треугольную форму сечения. Эта волокнистая основа проклеена небольшим количеством микропористого полиуретана и соединена с др. слоями через расположенную в среднем сечении тонкую и очень мало растяжимую ткань, армирующую весь материал. Далее следует микропористый слой полиуретана с волокном и очень тонкая лицевая пористая пленка. Эта К. и. имеет кожеподобное мелкое тиснение. Наружная отделка осуществляется с помощью нитроцеллюлозных или полиэтилакрилатных композиций. Прочность корфама сильно зависит от прочности армирующего слоя ткани.

Кларино состоит из двух слоев нетканого проклеенного материала и микропористого лицевого покрытия, внутренняя армирующая ткань отсутствует. Патора имеет как микропористый слой, так и ясно выраженный армирующий слой из синтетич. сравнительно длинных волокон.

Лит.: Справочник по производству искусственной кожи, т. 1, М., 1963; Технология искусственной кожи, под ред. С. А. Павлова, М., 1958; Зайончковский А. Д., Некоторые вопросы гигиенических свойств и структуры искусственной кожи для верха обуви, М., 1968, Либерова Р. А., Основные виды пластиков, применяемые в промышленности пленочных материалов и искусственной кожи, М., 1966, Никифорова А. П., Новые синтетические каучуки и латексы, применяемые в промышленности искусственной кожи и пленочных материалов, М., 1967, Сафрай Б. А., Синтетические материалы для низа обуви, М., 1965, Полинский С Н., Фрейдгейм К. И., Новые виды искусственной кожи для одежды и галантереи, М., 1967; Материаловедение изделий из кожи, под общ. ред. Ю. П. Зубина, М , 1968; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 8, N. Y.— [a. o.], [1967], p. 195.

А. Д. Зайончковский.

КОКСОВОЕ ЧИСЛО (coke number, Kockszahl, indice de coke) — показатель, характеризующий выход (в % по массе) нелетучего остатка (кокса) при нагревании углеродсодержащего вещества при 800—950 °С в течение нескольких минут.

Для определения К. ч. полимеров наиболее удобен термогравиметрич. метод, по к-рому навеску вещества (0,05—0,5 *г*) нагревают с заданной скоростью в инертной атмосфере или вакууме до 800—900 °С. К. ч. полимеров определяют также способами, разработанными для топлив и продуктов коксохимич. пром-сти (ГОСТ 6382—65, ГОСТ 9951—62, ГОСТ 3929—65, ASTM D271—64, BS1016—65). Навеску вещества (~1 *г*) нагревают в закрытом фарфоровом или платиновом тигле в электрич. муфельной печи при 850—950 °С в течение 7—10 *мин* (время нагрева до соответствующей темп-ры не должно превышать 3—4 *мин*). Для оценки К. ч. полимеров эти способы мало пригодны, т. к. кислород воздуха ускоряет термоокислительную деструкцию и снижает значения К. ч.

В зависимости от условий определения (массы образца, среды, темп-ры, скорости ее подъема и времени выдержки) К. ч. одних и тех же полимеров могут различаться на 5—20%, что в нек-рой степени связано с различными условиями диффузии летучих продуктов деструкции, обусловливающих протекание вторичных пиролитич. реакций.

В сочетании с данными о содержании углерода в остатке К. ч. позволяет оценивать способность полимеров к *карбонизации*. Этот показатель предложено использовать как своего рода критерий термостойкости полимеров.

Сравнительная характеристика карбо- и гетероцепных полимеров по К. ч. возможна лишь при стандартизации метода определения этого показателя. Впервые использование К. ч. для характеристики полимеров предложено Г. С. Петровым.

Лит.. Мадорский С., Термическое разложение органических полимеров, пер. с англ., М., 1967. Gilbert J. B., Kipling J J., Polymer, 3, № 1 (1962), Попов В. А., Друян И. С., Варшал Б. Г., Пластмассы, № 5, 15 (1964).

Р. М. Асеева.

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ полимеров (vibrational spectroscopy, Schwingungsspektroskopie, spectroscopie de vibration).

Содержание:

Введение 1062
Экспериментальная техника колебательной спектроскопии полимеров 1063
Теория колебательных спектров цепных молекул и полимерных кристаллов 1065
Общие положения 1065
Правила отбора для бесконечных регулярных цепей 1066
Расчеты колебательных спектров полимеров 1068
Особенности колебательной спектроскопии при исследовании полимеров 1070
Аналитические приложения 1070
Измерение степени кристалличности 1071
Изучение молекулярной структуры 1071

Введение

Колебательная спектроскопия полимеров — физич. метод исследования свойств, химической и стерической структуры макромолекулярных объектов, основанный на способности полимерного вещества взаимодействовать с полем электромагнитного излучения в инфракрасной области энергетич. спектра, т. е. в области длин волн $\lambda \approx 1-25$ *мкм*.

Важнейшая физич. характеристика любой молекулы — спектр ее энергетич. состояний, к-рый определяется след. внутримолекулярными процессами: движением электронов (особенно валентных), колебаниями атомных ядер и вращениями атомных групп около положений равновесия, поступательными и вращательными движениями молекулы как целого. Движения электронов в молекуле определяют ее электронный спектр, к-рый проявляется в ультрафиолетовой и видимой областях шкалы электромагнитных волн ($\lambda = 150-1000$ *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. Расшифровка молекулярных спектров осуществима лишь благодаря принципиальной возможности независимого рассмотрения трех указанных выше процессов внутримолекулярного движения.

В первом приближении можно считать, что энергия молекулы состоит из трех квантовых аддитивных частей — электронной, колебательной и вращательной; энергию поступательного движения молекулы как целого, изменение к-рой не сопровождается поглощением или испусканием излучения, не учитывают. Возможность такого разделения обусловлена очень большой разницей между абсолютными значениями энергий рассматриваемых внутримолекулярных процессов. Так, значения энергий электронных переходов в молекуле того же порядка, что и энергетич. переходы в атомах, но много больше колебательной энергии, к-рая в свою очередь значительно превосходит вращательную энергию молекулы. Следовательно, при определенных условиях все указанные выше процессы можно изучать раздельно, пренебрегая влиянием их друг на друга. Сложное колебательное движение атомов в макромолекуле м. б. представлено в виде суммы конечного числа простых гармонич. колебаний. Эти простейшие слагаемые наз. нормальными, или главными, колебаниями системы

Задача спектрального метода исследования — установление связи между наблюдаемыми энергиями переходов и строением объекта. Чем однозначнее эта связь, тем бо́льшую информацию о строении объекта можно получить. Возможность достаточно надежной интерпретации результатов и сравнительно простая экспериментальная техника сделали К. с. самым распространенным физич. методом исследования полимеров и сложных органич. соединений.

Экспериментальная техника колебательной спектроскопии полимеров

Для исследования структуры полимеров и органич. соединений обычно 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 м. б. получены методами ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии). ИК-поглощение обусловлено изменением электрич дипольного момента системы колеблющихся атомов, а КР-эффект — изменениями электрич. поляризуемости той же системы атомов при колебании. При исследовании полимеров метод ИК-спектроскопии играет пока ведущую роль. Это обусловлено преимуществами экспериментальной техники ИК-спектроскопии и нек-рыми трудностями интерпретации КР-спектров полимеров. Обычно в спектрах регистрируется отношение интенсивности света I, прошедшего через образец, к интенсивности падающего света I_0. В большинстве случаев удобнее использовать оптич. плотность $D=\log(I_0/I)$. Эта величина пропорциональна толщине слоя вещества, концентрации поглощающих частиц и коэфф. поглощения ε, к-рый характеризует свойства поглощающих молекул.

ИК-спектр полимера, как правило, состоит из большого числа полос поглощения, причем только нек-рые из них можно легко отнести к колебаниям отдельных атомных группировок, содержащихся в макромолекуле. Типичный для полимеров ИК-спектр поглощения приведен на рис. 1. Каждая полоса в спектре м. б. охарактеризована положением, интенсивностью, шириной и типом поляризации. Положение полосы определяется длиной волны (λ) в максимуме поглощения (измеряемой в *мкм*) либо волновым числом, или частотой (ν),— величиной, к-рая обратна длине волны и измеряется в $м^{-1}$ или $см^{-1}$ ($\nu=1/\lambda$, где λ в *м*, ν в $м^{-1}$; $\nu=10000/\lambda$, где λ в *мкм*, ν в $см^{-1}$). Интенсивность полосы характеризуется концентрацией химич. групп, поглощающих свет с длиной волны λ, а также молекулярной структурой вещества. Различают интенсивность в максимуме поглощения и интегральную интенсивность (площадь под кривой поглощения). Лишь последняя тесно связана с молекулярными процессами, однако интенсивность в максимуме поглощения измерить легче и ее широко используют на практике. Полосы поглощения качественно делят на сильные, средние и слабые в зависимости от высоты полосы в максимуме поглощения или от величины площади под контуром полосы. Форма контура полосы поглощения связана с ее шириной. Ширину полосы можно измерять на уровне половины высоты ее в максимуме, при условии, что спектр изображен в шкале оптич. плотностей D. Такую величину наз. полушириной. Если образец имеет какую-либо ориентацию, то, используя поляризованный свет, для каждой полосы в спектре можно определить тип ее поляризации и измерить дихроичное отношение (см. *Дихроизм*).

Для широкого круга исследований используют интервал длин волн или частот инфракрасного диапазона 1—25 *мкм* или 10^6—$40\cdot10^3$ $м^{-1}$ (10000—400 $см^{-1}$) соответственно. Эта область доступна для серийных спектрометров, оборудованных призмами из KBr, NaCl, LiF, стекла или кварца, а также для спектрометров с дифракционными решетками. В исследовании ИК-спектров полимеров очень важную роль играет далекая область ИК-спектра [вплоть до 250 *мкм* или 4000 $м^{-1}$ (40 $см^{-1}$)], для работы в к-рой необходимы специальные вакуумные спектрометры с дифракционными решетками.

Серийные призменные одно- или двулучевые спектрометры, детекторы и аппаратура обычного типа, используемые для изучения низкомолекулярных объектов, имеют достаточную разрешающую способность и чувствительность для спектральных исследований большинства полимеров, т. к. полосы поглощения твердых полимеров, как правило, имеют полуширину не менее 1000—2000 $м^{-1}$ (10—20 $см^{-1}$) и только в редких случаях меньше 1000 $м^{-1}$ (10 $см^{-1}$). Однако, если полимерный образец состоит из макромолекул очень близких, но не одинаковых по химич. и стерич. структуре, может возникнуть необходимость разрешения нескольких близких по положению полос (напр., при изучении стереорегулярности или различных конформационных состояний макромолекул). В этом случае следует использовать спектрометры повышенной разрешающей способности, напр. спектрометры с дифракционными решетками.

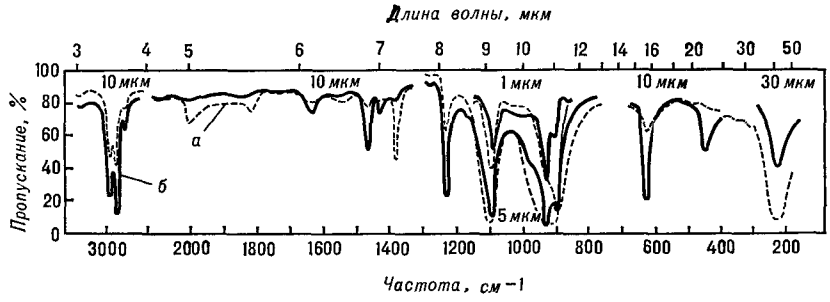


Рис. 1. ИК-спектр ориентированной пленки полиоксиметилена. *а* — электрич. вектор излучения параллелен направлению вытягивания пленки, *б* — электрич. вектор излучения перпендикулярен направлению вытягивания пленки. Цифры на кривых указывают толщину пленки.

Для регистрации ИК-спектров полимеров используют твердые образцы, напр. пленки, таблетки в KBr, суспензии в вазелиновом масле и тонкие волокна, а также р-ры. Однако исследования ИК-спектров р-ров полимеров пока ограничены, ввиду трудностей, возникающих при интерпретации результатов, и плохой растворимости многих важных полимеров. На двулучевом приборе обычного типа исследуют образцы сечением ок. 1 $см^2$ (25×4 *мм*). Т. к. часто бывает трудно приготовить тонкие полимерные пленки такого размера с достаточно однородными поверхностями и равномерными по толщине, исследования указанных образцов удобнее проводить на однолучевом приборе, в к-ром можно использовать увеличенное изображение образца.

Для измерений в области $(400—40)\cdot10^3 м^{-1}$ [4000—400 $см^{-1}$] пленки полимеров должны иметь толщину несколько микрометров; приготовить такие достаточно равномерные по толщине пленки часто трудно. Наличие же разнотолщинности в пленках приводит к нек-рому уширению контура полос спектра и появлению «площадки» в максимумах наиболее сильных полос. Применение ИК-микроскопа помогает исключить

этот нежелательный эффект. В нек-рых случаях в спектрах пленок, приготовленных из р-ра и расплава, наблюдаются различия. Поэтому целесообразно исследовать пленки обоих типов. Наиболее полную информацию о полимере можно получить, исследуя ИК-спектры ориентированных пленок или волокон в поляризованном свете.

Большое практич. значение имеют исследования полимерных волокон. В ряде случаев удается записать спектр отдельного волокна, однако чаще применяют пучки параллельно уложенных волокон, помещенных для снижения рассеяния в иммерсионную жидкость. Если волокно имеет большой диаметр, исследуют его срез, сделанный на микротоме. При количественном анализе полимеров трудно избежать ошибок, связанных с макроскопич. дефектами образца, однако большинство факторов, искажающих результаты, можно учесть при количественной обработке результатов.

Очень часто спектр полимера представляет собой сильно «диффузную» картину, т. е. все полосы в спектре «размыты». Низкое качество спектра м. б. обусловлено гл. обр. двумя причинами: 1) макроскопич. дефектами образца, напр. сильной неравномерностью пленки по толщине или высокой полидисперсностью и неравномерностью расположения частичек полимера в таблетке или суспензии; 2) несовершенной молекулярной структурой образца. К выводам о структуре и свойствах полимера, сделанным на основе таких спектров, следует относиться с большой осторожностью, т. к. каждая диффузная полоса может состоять из множества неразрешенных компонент. Поэтому в первую очередь необходимо добиваться улучшения качества спектра. Макроскопич. дефекты образца должны быть устранены в первую очередь. В случае несовершенной молекулярной структуры образца желательно повысить степень кристалличности полимера путем отжига, ориентации или снижения темп-ры измерений, что приведет к сужению полос и снижению уровня фонового излучения. Измерения поляризации для ориентированных образцов также помогают различить близколежащие полосы с различной поляризацией.

Теория колебательных спектров цепных молекул и полимерных кристаллов.

Общие положения. При исследовании колебательных спектров полимеров необходимые сведения о строении объекта можно получить при двух подходах. В одном из них экспериментально устанавливается эмпирич. связь какой-либо спектральной характеристики (напр., положения данной полосы или ее интенсивности) со свойством полимера, напр. микротактичностью, степенью кристалличности, содержанием химич. изомеров и др. В этом случае неважны причины, вызывающие наблюдаемое спектральное изменение, и для выводов о строении полимера обычно достаточно рассматривать лишь детали спектра. При другом подходе важны причины спектральных изменений и фундаментальная связь колебаний макромолекул с их структурой. Оба подхода оправдывают себя на практике, однако дальнейший прогресс метода К. с. полимеров связан с развитием теоретич. представлений.

Исчерпывающая интерпретация колебательного спектра сложной полимерной системы пока еще невозможна. Это обусловлено как сложностью строения реальных макромолекул, так и неоднородностью образца по мол. массе и фазовому составу (см. *Идентификация полимеров*). Поэтому в последние годы большинство попыток теоретической интерпретации колебательных спектров полимеров направлено на исследование идеализированных моделей, напр. регулярной цепной макромолекулы бесконечной длины и идеального полимерного кристалла бесконечных размеров. Для полимеров наиболее важен анализ колебаний изолированной макромолекулы, т. к. наблюдаемые в спектре полосы поглощения обусловлены гл. обр. движениями атомных групп одной макромолекулы, а межмолекулярные взаимодействия макромолекул оказываются лишь слабыми возмущениями, не сильно искажающими спектры изолированных макромолекул. Регулярными цепями принято считать макромолекулы таких линейных гомополимеров, для к-рых выполняется «постулат эквивалентности геометрич. положений мономерных звеньев». Из этого постулата следует, что все мономерные звенья регулярной макромолекулы имеют одинаковые конформации. Реальные полимерные цепи имеют конечную длину, и в их колебательных спектрах часто присутствуют полосы, принадлежащие колебаниям концевых групп. Однако это не означает, что данную полимерную цепь нельзя рассматривать как бесконечную. Бесконечными, в смысле их нормальных колебаний, принято считать такие макромолекулы, концевые группы к-рых не оказывают заметного влияния на колебания основной цепи. Реальные колебательные спектры органич. полимеров, макромолекулы к-рых содержат более 15—20 мономерных звеньев, не зависят от длины цепи.

Правила отбора для бесконечных регулярных цепей. Молекула, содержащая N атомов, имеет $3N$ нормальных колебаний, включая трансляции и повороты молекулы

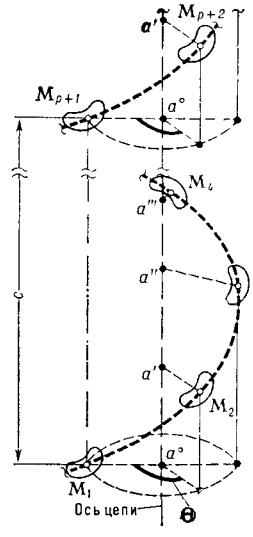


Рис. 2. Модель строения спиральной регулярной полимерной цепи M_1, M_2, M_3.... M_p — 1-я, 2-я, 3-я p-тая мономерная единица; положение M_1 относительно оси цепи эквивалентно положению M_{p+1}, c — период идентичности полимера, a°, a', a'' и т. д. — проекции центров соответствующих мономерных единиц на ось цепи Расстояние (в ангстремах) между проекциями, напр (a'—a''), составляет c/p Операция симметрии, размножающая мономерные звенья, — винтовое смещение S_m.

как целого. Бесконечная полимерная цепь имеет $3N - 4$ нормальных колебаний, частоты к-рых не равны нулю; в число 4 входят три трансляции и одно вращение цепи (вокруг оси) как целого — колебания с нулевой частотой. Однако далеко не все из нормальных колебаний проявляются в реальном спектре (колебания, проявляющиеся в спектре, наз. спектральноактивными). Действительный вид спектра определяется правилами отбора, выведенными из свойств симметрии системы. По своей симметрии линейные цепные молекулы принадлежат к классу объектов, наз. «стержнями». Для них характерна периодичность в одном направлении пространства (ось цепи), вдоль к-рого расположены с определенной повторяемостью трехмерные фигуры — мономерные звенья (рис. 2). Регулярную полимерную цепочку можно рассматривать как физический одномерный кристалл, который характеризуется пространственной математической группой симметрии и элементарной кристаллографич. ячейкой с соответствующим периодом идентичности c — длиной кристаллографич. ячейки вдоль оси цепи. Большинство молекул природных и синтетич. полимеров имеют форму спирали, тип к-рой определяется числом мономерных звеньев (p), укладывающихся в периоде идентичности, и числом витков спирали в периоде (q). Геометрию спирали определяет величина p/q (рис. 2). Напр., макромолекула полиоксиметилена представляет собой спираль 9/5, полиоксиэти-

лена — 7/2, изотактич. полипропилена и др. поли-α-олефинов — 3/1. Цепи, в к-рых химич. связи скелета расположены в плоскости, являются частным случаем спиральных цепей. Так, полиэтилен формально можно представить как спираль 1/1, политетрагидрофуран — как спираль 2/1.

Основное свойство симметрии цепей — возможность построения всей цепи путем размножения элементарных фигур (мономерных звеньев), из к-рых она построена, операцией винтового смещения S_m (рис. 2), т. е. поворотом фигуры на угол $\theta=2\pi q/p$ вокруг оси цепи с одновременным сдвигом ее вдоль оси на долю периода идентичности (c/p). Частным случаем винтового смещения является, очевидно, чистая трансляция $\theta=0$ или $\theta=2\pi$. Симметрию макромолекулярной системы наиболее удобно рассматривать в рамках математич. теории групп. Для определения правил отбора в К. с. полимеров пользуются понятиями одномерных пространственных (линейных) математич. групп и их фактор-групп. Все спектрально активные частоты цепи получаются из рассмотрения элементарной ячейки одномерного кристалла — регулярной изолированной макромолекулы. Активны лишь те колебания, при к-рых одинаковые атомы во всех элементарных ячейках кристалла колеблются в фазе. Это т. наз. «частоты группы (математич.) элементарной ячейки», или колебания, получающиеся из неприводимых представлений фактор-групп. Наиболее распространенными для макромолекул линейными группами являются: s_m, фактор-группа к-рой циклическая $C(2\pi q/p)$, и s_2, фактор-группа к-рой диэдральная $D(2\pi q/p)$. Единственным элементом симметрии группы s_m является винтовая ось, совпадающая с осью цепи. В группе s_2, кроме этого, появляются дополнительные элементы симметрии — оси второго порядка, перпендикулярные оси цепи. Группа s_m описывает, напр., симметрию макромолекул всех изотактич. виниловых полимеров, изотактич. полиальдегидов и др., а группа s_2 — полиоксиметилена, полиоксиэтилена и многих синдиотактич. виниловых полимеров.

Для интерпретации колебательных спектров полимера необходимо и достаточно знать спектральное повторяющееся звено цепи, т. е. такую единицу, из к-рой операцией винтового смещения м. б. построена вся макромолекула. Иногда такая единица совпадает с мономерным звеном цепи (изотактич. полипропилен), в нек-рых случаях она содержит два мономерных звена (синдиотактич. полипропилен и полиакрилонитрил), а в др. включает лишь «половину» мономерного звена (полиэтилен). Если спектральная повторяющаяся единица состоит из m атомов, то в ИК-спектре макромолекулы должно быть активно $6m-3$ колебания, причем $3m-2$ из них (тип симметрии A) поляризованы параллельно оси цепочки, а $3m-1$ (тип симметрии E_1) поляризованы перпендикулярно этой оси. Рассмотрим для примера макромолекулу изотактич. полипропилена $[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-]_\infty$. Известно, что эта макромолекула в кристалле имеет вид спирали 3/1. Повторяющееся спектральное звено совпадает в этом случае с мономерным звеном и содержит $m=9$ атомов. Общее число активных нормальных колебаний такой цепи составляет: $6\cdot 9-3=51$, причем из них $3\cdot 9-2=25$ принадлежит представлению A (∥) и $3\cdot 9-1=26$ — представлению E_1 (⊥). Т. о., измерив число полос в реальном спектре и их поляризацию и сопоставив эти данные с числом полос, ожидаемым из рассмотрения симметрии, можно сделать вывод о молекулярной структуре цепи. В КР-спектре макромолекулы, кроме указанных выше колебаний типов симметрии A и E_1, активны еще $3m$ колебания типа симметрии E_2, напр. для изотактич. полипропилена: $3\cdot 9=27$ колебаний. Увеличение, по сравнению с ИК-спектром, числа полос и отсутствие данных по их поляризации затрудняет интерпретацию результатов измерений, вследствие чего применение КР-спектроскопии для исследования полимеров ограничено.

Правила отбора для полимерных кристаллов можно вывести из анализа трехмерных пространственных групп. Однако, ввиду цепного характера макромолекул, из к-рых построен такой кристалл, формально можно использовать свойства линейных групп, т. к. всегда в идеальном полимерном кристалле мысленно можно выделить «стержень», состоящий из нескольких цепей, оси к-рых параллельны друг другу, а сами макромолекулы имеют бесконечную протяженность в направлениях собственных осей. Выбрав в таком кристаллич. «стержне» соответствующее спектральное повторяющееся звено и подсчитав число атомов в нем (m), легко узнают общее число полос в спектре. По сравнению со спектрами изолированной макромолекулы в спектре кристалла всегда содержится большее число полос; при этом многие из полос в спектрах изолированных молекул расщепляются в спектрах кристаллов на несколько компонент в зависимости от числа цепей в кристаллографической ячейке. Однако величины этих расщеплений обычно незначительны, и в общем спектры полимерного кристалла и изолированной макромолекулы довольно близки или даже практически совпадают. Иногда для определения числа полос в колебательном спектре кристаллич. полимера пользуются понятием «локальная (или местная) группа». Для этого в кристалле мысленно выделяют малый объем, содержащий химич. группы, колебания к-рых исследуют, и рассматривают симметрию не всей пространственной группы кристалла, а лишь симметрию ближайшего окружения этих химич. групп. Такой подход возможен, однако использование его не всегда дает точные результаты.

Реальные полимеры почти всегда содержат кристаллич. и аморфную фазы. Для аморфного полимера не существует строгих правил отбора, т. е. все колебания цепи активны. Поэтому можно ожидать сильное усложнение колебательных спектров аморфных полимеров, однако ИК-спектры их лишь незначительно отличаются от спектров кристаллич. систем. Для этого явления пока еще нет удовлетворительного объяснения.

Расчеты колебательных спектров полимеров. Для интерпретации колебательных спектров сложных молекул применяют расчетные методы, основанные на теории малых колебаний. Только с помощью расчетных методов можно с уверенностью определить, колебания каких химич. групп макромолекулы ответственны за появление тех или иных полос поглощения в спектре. В каждом конкретном случае задача сводится к вычислению нормальных колебаний системы, т. к. наблюдаемые в реальном спектре полосы поглощения обусловлены именно нормальными колебаниями молекулы. Для определения нормальных колебаний необходимо записать кинетич. (T) и потенциальную (U) энергии системы колеблющихся атомов в специальной системе координат, к-рые наз. внутренними естественными колебательными координатами q_i. В качестве таких координат выбирают изменения равновесных параметров молекулы, напр. химич. связей, валентных углов и т. д. Введя сопряженные координатами q_i импульсы p_i, T и U можно представить в следующем виде:

$$U=\frac{1}{2}\sum_{ij}^{3N-4} k_{ij}q_iq_j,\ T=\frac{1}{2}\sum_{ij}^{3N-4} \tau_{ij}p_ip_j$$

где i и j — индексы i-ого и j-ого атомов; N — число колеблющихся атомов в макромолекуле; τ_{ij} и k_{ij} — так наз. кинематич. и силовые коэфф., первые из к-рых зависят лишь от масс атомов и геометрии макромолекулы, а вторые определяют потенциальное (или силовое) поле макромолекулы. Коэфф. τ_{ij} легко вычислить по определенным правилам векторной алгебры, и,

если известны значения k_{ij}, ур-ния движения для всех атомов макромолекулы можно записать в численном виде. Условия разрешимости такой системы ур-ний приводят к т. наз. вековому уравнению, при решении к-рого определяют значения всех возможных $3N-4$ нормальных колебаний макромолекулы. Каждому нормальному колебанию с частотой ν соответствует нормальная координата Q_i, к-рая связана с естественными колебательными координатами выражением $q_i = l_i Q_i$. Совокупность коэфф. l_i наз. формой нормального колебания. Коэфф. l_i — наиболее важная характеристика колебания, т. к. из нее можно получить данные о движении любого атома в процессе колебания (т. е. определить амплитуды смещений атомов из положений равновесия) и распределение потенциальной энергии в данном колебании между координатами q_i. Если рассматриваемая макромолекула имеет бесконечную длину, то число составляющих ее атомов также бесконечно и соответствующее вековое уравнение, очевидно, бесконечномерно. Такие ур-ния имеют бесконечный набор собственных значений, к-рые определяют частоты нормальных колебаний, однако очень многие из собственных значений, ввиду трансляционной симметрии цепи макромолекулы, одинаковы. Число различных решений векового уравнения, определяющее колебательный спектр макромолекулы, составляет $6m-3$, где m — число атомов в спектральном повторяющемся звене цепи. Математически приведение бесконечномерного векового уравнения к бесконечному набору одинаковых конечномерных уравнений достигается в т. н. координатах факторизации:

$$\Phi^{\pm} = C^{-1/2} \sum_n \left(\vec{q_i}\right)_n e^{\pm in\delta}$$

где C — нормировочный множитель; $\vec{q_i}$ — вектор-строка естественных координат; n — номер спектрального повторяющегося звена; δ — фазовый множитель.

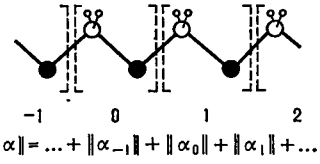


Рис. 3. Гипотетич. модель молекулы полиоксиметилена бесконечной длины (большие черные и светлые круги — атомы кислорода и углерода соответственно, малые круги — атомы водорода).

Рассмотрим особенности вычисления коэфф. $\tau_{ij}(k_{ij})$ для линейных макромолекул. Как следует из правил отбора, колебательный спектр макромолекулы определяется спектральным повторяющимся звеном. Следовательно, достаточно записать уравнения движения (или вековое уравнение) для атомов этого звена, чтобы получить спектр всей макромолекулы бесконечной длины. Напр., спектральное повторяющееся звено гипотетич. плоской макромолекулы полиоксиметилена (рис. 3) —CH_2 — O—. Положение каждого такого звена в цепи обозначим порядковым номером 0, 1, 2, —1, —2 и т. д.; отсчет ведем от звена с номером нуль. Коэфф. $\tau_{ij}(k_{ij})$ для этого звена вычисляем точно так же, как для молекул низкомолекулярных органич. веществ по хорошо известным правилам; результат записываем в виде квадратной таблички — матрицы, к-рую назовем α_0. Нулевое звено взаимодействует при колебании со звеньями 1, 2 —1, —2 и т. д. Коэфф. взаимодействия $[\tau_{ij}, k_{ij}]$ запишем также в виде матриц α_1; α_2; α_{-1}; α_{-2} и т. д., т. е. матриц коэфф. взаимодействия нулевого звена со звеньями соответственно 1, 2, —1, —2 и т. д. Для регулярной полимерной цепи всегда справедливо выражение: $\alpha_{-1} = \tilde{\alpha}_1$; $\alpha_{-2} = \tilde{\alpha}_2$ и т. д., где знак $\sim$ означает транспонированную матрицу. Тогда общая матрица коэфф. взаимодействия для спектрального повторяющегося звена будет определяться выражением:

$$\alpha = \alpha_0 + (\alpha_1 + \tilde{\alpha}_1) + (\alpha_2 + \tilde{\alpha}_2) + \ldots$$

к-рое легко получается по правилу сложения матриц. Число взаимодействий нулевого звена α_0 с остальными можно ограничить; обычно уже взаимодействиями нулевого звена с третьим полностью пренебрегают (т. е. $\alpha_3 \equiv 0$). Выполнив численное решение теперь уже конечномерного векового уравнения, получим частоты ν_i и формы l_i нормальных колебаний полимерной цепи, к-рые можно сопоставить с экспериментальными спектрами.

Особенности колебательной спектроскопии при исследовании полимеров

Детальная интерпретация колебательного спектра сложной макромолекулы связана обычно с громоздкими вычислениями. Однако в тех случаях, когда это позволяют поставленные задачи, можно ограничиться различными приближенными приемами. Очень важное и распространенное приближение — анализ характеристич. колебаний, т. е. таких колебаний, к-рые можно отнести к определенной группе атомов независимо от того, какой макромолекуле эта группа принадлежит. Можно указать несколько химич. групп, напр. CH_2, CH_3, OH, C=O, NH_2 и др., нек-рые колебания к-рых характеристичны; таблицы частот поглощения для них (характеристич. частот) имеются в справочниках. Достоинство такого подхода — возможность использования огромного опыта, накопленного в колебательной спектроскопии неполимерных соединений. Однако необходимо учитывать, что число характеристич. колебаний для данной химич. группы будет различно в зависимости от того, принадлежит ли эта группа полимерной или неполимерной молекуле. Рассмотрим, напр., характеристич. колебания группы — CH_2—. Если эта группа находится в неполимерной молекуле, напр. CH_2Cl_2, для нее следует ожидать три характеристич. колебания — два валентных в интервале частот 2940—2915 $см^{-1}$ и 2885—2860 $см^{-1}$ и одно ножничное деформационное колебание в интервале 1480—1460 $см^{-1}$. Это и наблюдается на опыте. Если же рассматривать полимерную молекулу, содержащую много групп — CH_2— (и необязательно только эти группы), то для нее следует ожидать шесть характеристич. колебаний: удвоенное число указанных выше трех характеристич. колебаний, поляризованных, однако, различным образом — параллельно оси цепи (представление A) и перпендикулярно оси цепи (представление E_1). Обычно на практике эти колебания имеют разные частоты, что усложняет спектры полимеров.

Однако рассмотрение ИК-спектров полимеров в рамках лишь характеристич. частот дает весьма ограниченную информацию о строении «скелета» цепи. Следующим приближением можно считать анализ нормальных колебаний только «скелета» цепи; в этом случае вместо реальных химич. групп вводят эффективные точечные массы. Этот способ дает много полезных сведений о строении цепи главных валентностей, однако его применение требует нек-рых численных расчетов.

Аналитические приложения. Это направление в ИК-спектроскопии полимеров имеет большое практич. значение. Наиболее употребительный подход — использование характеристич. частот. Чаще всего определяют тип концевых групп, тип и количество посторонних веществ в полимере, ненасыщенность, в нек-рых случаях наличие и тип разветвлений и др. отклонений от нормального строения полимерной цепи. Для любых количественных измерений по ИК-спектрам требуется предварительная градуировка спектра. Для получения градуировочных спектров лучше использовать р-ры полимеров, чтобы исключить влияние кристаллич. фазы на интенсивности и частоты полос, выбранных для анализа.

Часто встречающаяся аналитич. задача — определение состава сополимеров. При количественном опре-

делении содержания различных сомономеров в сополимере следует учитывать два обстоятельства: 1) градуировку обычно проводят по механич. смеси соответствующих гомополимеров, в к-рой ближайшее окружение мономерных звеньев наверняка отличается от такового в сополимере, поэтому выбранные для анализа характеристич. полосы не должны быть слишком чувствительны к ближайшему окружению данного мономерного звена; 2) гомополимеры, используемые для градуировки спектра,— чаще всего твердые (иногда кристаллич.) вещества, в то время как исследуемый сополимер при тех же степенях полимеризации в большинстве случаев — вязкая аморфная масса; т. к. фазовое состояние образца может сильно искажать измеряемые интенсивности и контуры полос, градуировку и дальнейшие измерения необходимо проводить для всех возможных фазовых состояний гомополимеров и сополимеров. При аналитич. измерениях полимерных образцов можно рекомендовать след.: 1) для количественных измерений стараться использовать не одну, а несколько характеристич. полос; 2) количественные данные считать надежными лишь для интервалов концентраций, при к-рых выполняется закон Ламберта-Беера; 3) проводить все измерения для различных фазовых состояний образца.

Измерение степени кристалличности — важное технологич. приложение ИК-спектроскопии. Этим методом можно получить результаты часто значительно быстрее, чем другими; кроме того, этот метод особенно удобен, если необходимо выполнить ряд измерений при различных условиях (напр., при различных темп-рах). Измерения основаны на различиях, к-рые имеются в спектрах высококристаллич. и полностью аморфного полимеров. Эти различия м. б. обусловлены внутримолекулярными или межмолекулярными взаимодействиями. Для данного полимера невозможно предсказать заранее вид этих различий, и поэтому в подавляющем большинстве случаев их устанавливают опытным путем. Обычно наблюдают изменения положения или интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах.

Наглядным примером могут служить измерения степени кристалличности найлона-6,6, т. к. в его спектре есть отдельные полосы, обусловленные поглощением только аморфных ($\lambda=8{,}8$ *мкм*) и только кристаллич. ($\lambda=10{,}7$ *мкм*) областей. Из имеющейся зависимости интенсивностей указанных полос от плотности, можно получить степень кристалличности образца. Недостаток метода в том, что его нельзя использовать независимо от др. методов измерения степени кристалличности (в данном случае измерения плотности). Если выбранная полоса имеется только в спектре кристаллич. полимера и отсутствует в спектре аморфного, измерив ее интенсивность при разных темп-рах, можно найти точку плавления образца.

При измерениях степени кристалличности важно знать, какими колебаниями обусловлена данная полоса поглощения в спектре. Если выбранная полоса отражает степень внутримолекулярной упорядоченности (регулярность цепи), то изменения ее интенсивности с изменениями фазового состава могут не коррелировать с плотностью или рентгеновскими измерениями. Если же полоса появляется в спектре только при наличии трехмерной упорядоченности полимера, ее спектральные характеристики зависят лишь от количества таких областей. В реальных полимерах регулярность макромолекул и содержание областей с трехмерной упорядоченностью обычно симбатны друг другу.

Изучение молекулярной структуры. Стереохимич. структура макромолекулы очень редко м. б. определена без анализа нормальных колебаний полимера, т. е. в этом случае необходимо применение расчетных методов. Обычно процедура определения структуры сводится к следующему: на основании стереохимич. соображений строят все возможные модели полимерной цепи; устанавливают симметрию таких моделей и правила отбора в колебательном спектре. В нек-рых случаях этого оказывается достаточно, т. к. разные модели цепи имеют разную симметрию и поэтому различное число полос, активных в ИК-спектре, и различное соотношение между компонентами с разной поляризацией. Сопоставив результаты такого анализа и экспериментальный спектр, можно установить реальную стереохимию объекта. Таким образом была установлена структура цепи, напр. полиоксиэтилена, полидиоксолана и др. полимеров. В тех случаях, когда рассмотрение симметрии недостаточно, требуется расчет нормальных колебаний. Таким путем была установлена структура цепей полиакрилонитрила, полиоксиметилена и др. Этот подход наиболее плодотворен в сочетании с др. физич. методами, напр. спектроскопией ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения и рентгеноструктурным анализом. При сопоставлении экспериментальных и расчетных спектров особенное внимание следует уделять далекой ИК-области ниже $40\cdot10^3$ *м*$^{-1}$ (400 *см*$^{-1}$), т. к. там лежат колебания, наиболее чувствительные к характеру структуры «скелета» цепей. Для ориентированных образцов можно получить нек-рые сведения о направлении валентных связей в макромолекуле, средний угол ориентации цепей и структуру макромолекул в различных областях образца.

Лит.: Эллиот А., Успехи спектроскопии, М., 1962; Збинден Р., Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, пер. с англ., М., 1966, Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, М., 1966, Олейник Э. Ф., Компаниец В. З., в сб.: Новое в методах исследования полимеров, М., 1968, Кримм С., Лянг С., Сатерленд Дж., в кн. Физика полимеров, М., 1960; Давыдов А. С., Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, 1951; Бирштейн Т. М., Птицын О. Б., Конформация макромолекул, М., 1964; Волькенштейн Л. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И., Колебания молекул, М — Л., 1949, Вильсон Е., Дешпус Дж., Кросс П., Теория колебательных спектров молекул, пер. с англ. М., 1960, Conference on the vibrational spectra of high polymers, J. Polymer Sci., pt C, № 7 (1964); Маянц Л. С., Теория и расчет колебаний молекул, М., 1960, Грибов Л. А., Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул, Л., 1965.

Э. Ф. Олейник.

КОЛЛОИДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ (colloidal polymeric systems, kolloidale polymere Systeme, systèmes polymères colloidaux). Полимеры, как и любые др. классы веществ, могут образовывать гетерогенные системы с очень высокой степенью дисперсности. Такие системы проявляют свойства коллоидных систем, занимающих промежуточное положение между истинными р-рами с молекулярной дисперсией вещества и грубыми взвесями, в к-рых броуновское движение частиц выражено слабо и отделение их от дисперсионной среды протекает в короткие сроки. В коллоидных системах полимер может играть роль как дисперсной фазы, так и дисперсионной среды.

Коллоидные системы с участием полимера образуются: 1) при переходе от однофазного р-ра к двухфазной системе в результате понижения темп-ры, введения в р-р нерастворителя или синтеза полимера из мономеров в среде нерастворителя и 2) диспергированием полимера в низкомолекулярном компоненте или низкомолекулярного компонента в полимере.

Образование коллоидных систем из растворов полимеров. При смешении сильно разб. р-ра полимера с большим объемом нерастворителя полимер выделяется в виде очень тонкой взвеси, к-рая часто имеет коллоидную степень дисперсности. Подобные системы получены, напр., добавлением воды, взятой в большом избытке, к 0,04%-ному р-ру нитрата целлюлозы в ацетоне. Средние размеры асимметричных частиц нитрата целлюлозы в таких системах составляют приблизительно 10 *нм* (100 Å) в диаметре и ок. 200 *нм* (2000 Å) по длине.

Дисперсные системы м. б. получены также при понижении темп-ры истинных р-ров. При переходе через критич. точку совместимости полимера и растворителя

система попадает в область сосуществования двух фаз (см. *Растворимость*). При малых концентрациях р-ров образуются изолированные субмикрочастицы новой фазы или даже выделяются одиночные макромолекулы глобулярной формы. Размеры таких образований находятся в области размеров коллоидной дисперсии. При охлаждении разб. р-ров желатины ниже критич. темп-ры совместимости возникает опалесцирующий коллоидный р-р глобулярной желатины, относительно устойчивый даже при частичном удалении дисперсионной среды (воды). При нагревании вновь образуется нормальный р-р желатины в воде, причем опалесценция исчезает.

В областях, близких к критич. темп-ре совместимости полимера с растворителем, где составы сосуществующих фаз мало различаются между собой, поверхностное натяжение на границе раздела двух фаз оказывается очень малым. При этом более устойчивой м. б. не система с минимальной поверхностью раздела фаз, а тонкая дисперсия одной фазы в другой. Если поверхностное натяжение составляет менее 0,1 *мн/м*, или *дин/см*, то минимумом свободной энергии обладают дисперсии с размером частиц порядка 10 *нм* (10^{-6} *см*), причем повышение свободной энергии в результате эмульгирования одной из фаз компенсируется возрастанием энтропии системы. Условия стабильности подобных эмульсий нарушаются, когда система, как это обычно имеет место во многих реальных случаях, выходит за пределы узкой области околокритич. темп-р.

При больших концентрациях полимера в р-ре переход через критич. точку (в область ограниченной совместимости полимера и растворителя) приводит к застудневанию р-ра (см. *Студни*), причем может возникнуть гетерогенная система с коллоидными размерами частиц одной из фаз. Так, р-р диацетата целлюлозы в бензиловом спирте при темп-рах выше 40—60 °С однофазен, а при более низких темп-рах образует студень, показывающий отчетливую опалесценцию.

Коллоидные дисперсии, образующиеся при застудневании р-ров полимеров, термодинамически неустойчивы. Но высокая вязкость (практически — нетекучесть) возникающей системы затрудняет слияние субмикроучастков коллоидно диспергированной фазы, хотя постепенно этот процесс, приводящий к понижению свободной энергии системы, и происходит. При продолжительном хранении даже наиболее устойчивых студней диацетата целлюлозы в бензиловом спирте наблюдается постепенное отделение жидкости (синерезис). Аналогичное явление наблюдается иногда при пластификации полимеров избыточным количеством пластификатора. Пластикат приобретает типичную коллоидную опалесценцию, а с течением времени из него «выпотевает» пластификатор.

Если же равновесие исходного гомогенного р-ра полимера сдвигается резко (интенсивное понижение темп-ры, введение большого избытка осадителя), распад на фазы протекает быстро с образованием студенистых осадков, частицы к-рых имеют широкий набор размеров — от субмикроскопических до макроскопических. Высушивание подобных систем путем испарения жидкости или путем последовательного вытеснения исходной среды нерастворителями приводит к получению материалов с относительно высокой уд. поверхностью и соответственно с повышенной сорбционной способностью. Примерами таких пористых систем могут служить целлюлозные материалы, получаемые при вытеснении воды из вискозного студня последовательно спиртом и бензолом, и поливинилформальные пористые пленки, образующиеся при обработке р-ров поливинилового спирта формальдегидом. Кривая распределения пор по размерам в этих системах очень широка и распространяется на макроразмеры. Поэтому подобные системы можно относить к коллоидным лишь условно.

Образование коллоидных систем путем диспергирования полимера. Тонкие дисперсии полимеров в среде нерастворителя можно получить путем механич. размола и растира, особенно в присутствии стабилизаторов (*поверхностно-активных веществ*).

Своеобразный метод получения очень тонких дисперсий коллоидных размеров описан для целлюлозы и нек-рых других полимеров. Исходный полимерный материал подвергают тщательно регулируемой деградации (напр., медленному гидролизу или окислению). При этом со значительно большей скоростью деградация полимера протекает в менее упорядоченных областях («легко доступных»). В результате такого частичного разрушения полимера и последующей дополнительной дезинтеграции механич. путем образуется тонкая дисперсия асимметричных частиц. Наиболее удлиненные образования дают ориентированные, преимущественно волокнистые, материалы. Электронномикроскопич. исследование микрочастиц, полученных из найлона-66, природной и регенерированной целлюлозы, показало, что размеры их лежат в пределах 5—500 *нм* по длине и 5—50 *нм* по эффективному диаметру (соотношение осей от 5 до 25).

Водная суспензия при концентрации целлюлозных частиц порядка 12—15% (по массе) имеет структуру геля, к-рый реологически характеризуется наличием предела текучести и ведет себя подобно, напр., суспензиям бентонита или игольчатых кристалликов окиси алюминия, выращенных из основных солей. Эта суспензия способна поглощать до 50% (по объему) жидких углеводородов, напр. бензина, минеральных масел. Уд. поверхность может достигать 200000 $м^2/кг$ (200 $м^2/г$). Сухую дисперсию применяют как поглотитель масла, средство для перевода пищевых сиропов в «порошкообразное» состояние, наполнитель для лекарственных веществ и т. п. В спрессованном виде образуется очень прочный материал с большой сорбционной способностью. Он значительно превосходит другие материалы, применяемые для разделительной хроматографии.

Образование дисперсий полимеров в среде нерастворителя происходит при проведении процессов эмульсионной полимеризации, причем часто такие дисперсии имеют широкое распределение частиц по размерам, захватывающее область коллоидных размеров. Непосредственное использование эмульсий полимеров вместо р-ров для практич. целей (гл. обр. нанесение покрытий и клеевых слоев) основано на двух их преимуществах: более низкая вязкость и возможность применения водной среды вместо органич. жидкостей.

Коллоидные системы с полимером в качестве дисперсионной среды. К подобным системам можно отнести многие полимерные материалы, имеющие большое практич. значение. Напр., наполнители, вводимые в каучук при переработке его в технич. изделия, находятся в состоянии коллоидной дисперсии. Частицы сажи имеют размеры 50—80 *нм*. В таких системах с высокоразвитой поверхностью дисперсной фазы протекают специфич. физико-химич. процессы, к-рые в принципе типичны для коллоидных систем с очень большим отношением поверхности к массе. Аналогичные системы возникают при введении в полимеры различных ингредиентов типа свето- и термостабилизаторов, не совмещающихся с полимером (напр., солей свинца и двухвалентных металлов в поливинилхлорид). Нек-рые пигменты, входящие в состав лакокрасочных покрытий, также имеют кривую распределения по размерам, частично заходящую в область коллоидов.

Во всех технологич. процессах, связанных с введением дисперсий в полимеры, возникает необходимость стабилизации этих дисперсий с целью повышения их агрегативной устойчивости, что входит в сферу интересов коллоидной химии. В свою очередь, сами полимеры, широко используемые в качестве стабилизирующего

компонента коллоидных систем, предупреждают их агрегацию и коалесценцию. Здесь речь идет не только о классич. стабилизаторах типа белков (желатина), но и о современных синтетич. полимерах.

Природные полимерные коллоиды. В биологич. объектах, где наравне с синтезом и структурными преобразованиями полимерных веществ важную роль играют процессы транспорта этих веществ из одной части организма в другую, существование коллоидных дисперсий полимеров — одно из непременных условий жизнедеятельности. Процессы транспорта не могут осуществляться в этих системах путем течения истинных р-ров полимерных веществ, поскольку такие р-ры даже при относительно низких концентрациях обладают очень высокой вязкостью. В то же время эмульсии (напр., кровь) при сравнительно высоких общих концентрациях полимера являются легкоподвижными жидкостями.

Другой пример диспергированного состояния полимеров — *латекс натуральный*. Размеры частиц в латексе лежат на границе размеров коллоидных образований. Для этих эмульсий характерны все свойства коллоидных систем, включая высокую чувствительность к действию электролитов, понижающих агрегативную устойчивость диспергированных частиц, стабилизированных соответствующими компонентами природного латекса. Выделение каучука из латексов основано на явлениях дестабилизации коллоидной эмульсии.

Соотношение между коллоидными системами и истинными растворами полимеров. Наряду с описанными выше системами к коллоидам раньше относили и истинные р-ры полимеров. Однако изучение последних показало, что они термодинамически равновесны и природа их устойчивости не заключается, как это характерно для классич. коллоидов, в наличии адсорбционных стабилизирующих слоев с участием третьего компонента. Соответственно этому для истинных р-ров при наличии одного из критериев коллоидного состояния — малой кинетической подвижности из-за большой мол. массы — отсутствуют другие обязательные критерии: гетерофазность, адсорбционные явления на высокоразвитой поверхности раздела фаз, стабилизация дисперсного состояния за счет снижения свободной поверхностной энергии третьим компонентом, чувствительность к малым добавкам электролитов и др.

В то же время установлено, что в р-рах полимеров уже при низких концентрациях макромолекулы не являются кинетически независимыми, а образуют флуктуационные агрегаты, подобные роевым ассоциатам в низкомолекулярных жидкостях. Такие образования тем не менее термодинамически обратимы и им нельзя приписать свойства фазовых образований, хотя время сосуществования макромолекул в подобных агрегатах м. б. достаточно продолжительным. Нельзя рассматривать также как границу раздела фаз и поверхность этих образований. Но, не совпадая с классич. коллоидными системами, термодинамически равновесные полимерные системы не могут все же рассматриваться и как полные аналоги низкомолекулярных равновесных систем. Для полимеров типично возникновение на ранних стадиях перехода от р-ров и расплавов к твердым телам широкого набора структур. В связи с этим для полимерных систем характерно наличие некоторых специфических явлений.

В частности, вводимые в полимер низкомолекулярные вещества могут распределяться в нем различным образом. Частным случаем является равномерное распределение таких веществ во всем объеме полимера, что соответствует истинному растворению низкомолекулярного вещества в полимере. В этом отношении полимерные системы отличаются от коллоидных систем, в к-рых взаимодействие дисперсных частиц с дисперсионной средой ограничивается только поверхностными слоями. Но при наличии ограниченной совместимости полимера с низкомолекулярным веществом избыточное количество последнего распределяется между структурными образованиями, вызывая, напр., эффект так наз. «межпачечной пластификации» (см. *Пластификация*), к-рая выражается в увеличении подвижности элементов структуры.

Аналогичным образом можно рассматривать и многие другие явления, наблюдаемые в полимерах при проведении в них нек-рых химич. процессов. Напр., при получении привитых сополимеров и при вулканизации каучука можно констатировать эффекты гетерогенности полимера, т. е. предпочтительное протекание реакций в поверхностных слоях структурных элементов.

Таким образом, по проявлению коллоидных свойств все полимерные системы разделяются на две группы. К первой группе относятся термодинамически обратимые полимерные системы, к-рые отличаются от их низкомолекулярных аналогов преимущественно малой кинетич. подвижностью частиц (молекул) и значительно большей продолжительностью жизни флуктуационных агрегатов, что приводит в нек-рых случаях к своеобразному проявлению гетерогенности процессов. Эта гетерогенность обусловлена кинетич. особенностями преобразования структурных элементов, а не наличием поверхности раздела фаз. По малой подвижности частиц такие системы напоминают классич. коллоиды (малые скорости диффузионных процессов, низкая проницаемость через ультратонкие по пористости фильтры, разделение на фракции в гравитационном поле центрифуги и т. п.). В то же время они существенно отличаются от истинных коллоидов, для к-рых характерны термодинамич. необратимость процессов и отчетливо выраженные адсорбционные (поверхностные) явления.

Стабильность указанных полимерных систем имеет иной характер, чем стабильность истинных коллоидов, для агрегативной устойчивости к-рых необходимо наличие стабилизирующих слоев (третьего компонента). Кажущаяся неподчиняемость систем этой группы правилу фаз (*гистерезисные явления*) объясняется замедленностью кинетич. процессов установления равновесия и полимолекулярностью полимеров.

Ко второй группе относятся полимерные системы, образующиеся при фазовых переходах и искусственной диспергации полимеров (выделение полимера из р-ра, регулируемая деструкция и механич. дробление частично закристаллизованных и ориентированных полимеров и т. п.). В этих процессах образуются системы с такой степенью дисперсности, к-рая лежит ниже молекулярной и выше микроскопической, т. е. находится в пределах дисперсности коллоидных систем. Подобные дисперсии характеризуются не только большой массой частиц и следующими отсюда кинетич. особенностями коллоидов, но и высокоразвитой поверхностью раздела фаз, на к-рой могут происходить адсорбционные процессы. Такие системы полностью отвечают критериям, определяющим коллоиды как термодинамически неравновесные гетерогенные системы. *В. А. Каргин, С. П. Папков.*

КОМПАУНДЫ ПОЛИМЕРНЫЕ (polymeric compounds, Polymercompounds, compounds polyméres) — композиции на основе полимеров, олигомеров или мономеров, предназначенные для заливки или пропитки токопроводящих схем и деталей с целью изоляции их в электро- и радиоаппаратуре.

В качестве полимеров (или олигомеров) в состав К. п. входят эпоксидные и ненасыщенные полиэфирные смолы, жидкие кремнийорганич. каучуки, в качестве мономеров — исходные продукты для синтеза полиметакрилатов и полиуретанов. Ограниченное применение имеют компаунды на основе термопластичных материалов (битумов, масел, канифоли, церезина и др.), представляющие собой твердые или воскообразные массы, к-рые перед употреблением нагревают, переводя в жидкое состояние.

Таблица 1. Состав и свойства неотвержденных эпоксидных компаундов отечественных марок

Марка компаунда	Смола		Отвердитель		Пластификаторы		Наполнитель		Вязкость (по воронке НИИЛК, сопло 7 *мм*), *мин*	Жизнеспособность, *мин*	Режим отверждения	
	марка	количество, мас. ч	вид	количество, мас ч	вид	количество, мас. ч	вид	количество, мас ч			темп-ра, °С	время, *ч*
					Заливочные компаунды							
ЭЗК-6	ЭД-5	100	Полиэтиленполиамин	12—14	Полиэфир МГФ-9	20	Пылевидный кварцевый песок	50—100	3 (20° С)	60 (20° С)	80	10
ЭЗК-9	ЭД-6	100	Метилтетрагидрофталевый ангидрид	3,86 К*	Полиэфир 220	20	То же	200—250	2,5 (80° С)	200 (80° С)	80 или 120	10
К-168	ЭД-6	90	Гексаметилендиамин	16	Полиэфир МГФ-9	10	—	—	—	20 (20° С)	20 или 70	12—18 или 6—8
					Пропиточный компаунд							
ЭПК-1	ЭД-5	100	Малеиновый ангидрид	(2—2,28) К*	—	—	—	—	0,5 (70° С)	200 (70° С)	180 или 120	10

* К — количество эпоксидных групп в смоле.

В состав К. п. в зависимости от назначения вводят пластификаторы, наполнители, отвердители, ускорители отверждения, инициаторы полимеризации, пигменты.

Пластификаторы уменьшают хрупкость, повышают морозостойкость и стойкость к резкому изменению темп-ры отвержденных компаундов. Однако одновременно они снижают термостойкость, уменьшают прочность при изгибе, растяжении и сжатии, ухудшают диэлектрич. характеристики материала. Одни пластификаторы (напр., дибутилфталат, трикрезилфосфат, диоктилсебацинат) оказывают обычное пластифицирующее действие, другие, т. наз. модификаторы (напр., нек-рые полиэфиры, полиамиды), входят в состав макромолекул полимера, увеличивая его эластичность.

В качестве наполнителей для К. п. применяют пылевидный кварцевый песок, молотое кварцевое стекло, фарфоровую пыль, слюдяную муку, окислы металлов, цементы и др. Количество наполнителя ограничивается технологич. затруднениями при использовании высоковязких композиций. Введение наполнителя снижает механич. напряжения и темп-рный коэфф. линейного расширения отвержденного К. п., увеличивает его теплопроводность и термостойкость. Кроме того, наполнители снижают экзотермич. эффект и усадку при отверждении.

К компаундам предъявляются следующие требования: отсутствие летучих компонентов; минимальная усадка при отверждении; низкая вязкость, обеспечивающая их пропиточные или заливочные свойства; достаточная *жизнеспособность*. Пропиточные компаунды должны иметь малую начальную вязкость и высокую пропитывающую способность, а заливочные — обладать вязкостью, обеспечивающей хорошее заполнение различных объемов. Отвержденные К. п. должны обладать высокими электроизоляционными и физико-механич. свойствами (в том числе при повышенных темп-рах), а также хорошей термо- и влагостойкостью.

Пропиточные компаунды используют для пропитки обмоток трансформаторов, дросселей, электрич. машин, различных изделий радиотехнической и электронной аппаратуры, заливочные — для заполнения промежутков между деталями радиотехнических и электронных устройств в электрич. машинах и аппаратах. Основное преимущество литой изоляции — возможность получения изделий в виде малогабаритных монолитных блоков любой конфигурации, не требующих дополнительной обработки.

Эпоксидные компаунды. Наиболее широкое распространение получили К. п. на основе *эпоксидных смол*, получаемых взаимодействием дифенилолпропана с эпихлоргидрином или с хлоргидринами глицерина в щелочной среде (смолы отечественных марок ЭД-5, ЭД-6, ЭДЛ, ЭДП).

В зависимости от типа отвердителя эпоксидные смолы м. б. отверждены при обычной или повышенной темп-ре. Для холодного отверждения используют азотсодержащие соединения типа гексаметилендиамина, пиридина, полиэтиленполиамина и др., для горячего — ангидриды дикарбоновых к-т (напр., малеиновый, фталевый), ароматич. амины или комплексы BF_3 с аминами. Пластификацию и модификацию эпоксидных К. п. осуществляют, используя полиэфиры, полиамиды, полисульфиды, глицидиловые эфиры многоатомных спиртов, каучуки, растительные масла и др. Маловязкие пропиточные эпоксидные компаунды получают при использовании низкомолекулярных эпоксидных смол, жидких отвердителей и активных разбавителей. Заливочные эпоксидные К. п., отверждаемые ангидридами и содержащие наполнители, являются высоковязкими составами; при нагревании до темп-ры переработки (80—130 °С) их вязкость резко уменьшается.

Эпоксидные К. п., отверждаемые при комнатной темп-ре, приготовляют непосредственно перед употреблением. Смолу нагревают до 50—70 °С и вводят в нее последовательно пластификатор и наполнитель. Состав тщательно перемешивают в течение 1—2 *ч* до полной гомогенизации смеси и затем вакуумируют. После этого композицию охлаждают до 15—25 °С и при непрерывном перемешивании вводят отвердитель — полиэтиленполиамин или расплавленный гексаметилендиамин.

Таблица 2. Физические свойства отвержденных эпоксидных компаундов отечественных марок

Показатели	ЭЗК-6 (наполненный компаунд)	ЭПК-1 (ненаполненный компаунд)
Плотность, *г/см³*	1,22	1,23
Прочность при изгибе, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	90 (900)	140 (1400)
Ударная вязкость, *кн м*, или *кгс см/см²*	5,5	14
Темп-рный коэффициент линейного расширения, $°C^{-1}$	$30\ 10^{-6}$	$(55—60)\ 10^{-6}$
Коэффициент теплопроводности, *вт/(м К)* [(*ккал/м·ч·°С*)]	0,35 (0,3)	0,17 (0,15)
Тангенс угла диэлектрич потерь (20°С, 1 *Мгц*)	0,014	0,015
Уд объемное электрич сопротивление, *Том·м* (*ом см*)	1 (10^{14})	10 (10^{15})
Электрич прочность (при толщине 3 *мм*), *Мв/м*, или *кв/мм*	16	18

Последовательность операций при приготовлении К. п. горячего отверждения такая же, однако компоненты смешивают при более высокой темп-ре (80—130 °С), не снижая ее перед введением отвердителя.

Эпоксидные К. п. отличаются высокими электрич. и физико-механич. свойствами, мало изменяющимися в условиях повышенной влажности, при длительном нагревании до 120—140° С и колебаниях темп-ры. Состав и свойства эпоксидных К. п. отечественных марок приведены в табл. 1 и 2.

Ниже приведены свойства компаундов на основе 100 мас. ч. смолы аралдит F (Швейцария), содержащих в качестве отвердителя 65—70 мас. ч. фталевого ангидрида (рецептура I) или 80 мас. ч. гексагидрофталевого ангидрида (рецептура II):

Показатели	Рецептура	
	I	II
Неотвержденные компаунды		
Вязкость, *мн сек/м²*, или *спз*	15—25 (120° С)	30—50 (60° С)
Жизнеспособность при 120° С, *ч*	3—4	8—10
Режим отверждения		
темп-ра, °С	160	160
время, *ч*	5	18
Отвержденные компаунды		
Плотность, *кг/м³* (*г/см³*)	1250 (1,25)	1220 (1,22)
Прочность при изгибе, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	140—170 (1400—1700)	110—130 (1100—1300)
Ударная вязкость, *кдж/м²*, или *кгс см/см²*	20	8—12
Темп-рный коэфф. линейного расширения, °С⁻¹	(60—65) 10^{-6}	(60—70) 10^{-6}
Коэфф. теплопроводности, *вт/(м·К)* [*ккал/(м ч °С)*]	0,19 (0,16)	0,19 (0,16)
Тангенс угла диэлектрич. потерь (20° С, 50 *гц*)	0,1—0,3	0,4—0,5
Удельное объемное электрич. сопротивление, *Том м* [*ом см*]	400—600 [(40—60) 10^{15}]	500—600 [(50—60) 10^{15}]
Электрич. прочность (при толщине 3 *мм*), *Мв/м*, или *кв/мм*	22—24	16—18

Эпоксидные К. п. холодного отверждения применяют при темп-рах эксплуатации до 120° С. Компаунды, отверждаемые при нагревании ангидридами, могут длительно эксплуатироваться при темп-рах от —60 до 160° С и кратковременно (несколько сот часов) при темп-рах до 200° С.

За рубежом расширилось применение эпоксидных циклоалифатич. смол. Эти смолы отверждаются подобно диановым эпоксидным смолам ангидридами дикарбоновых к-т и ароматич. диаминами. Благодаря хорошей короно- и атмосферостойкости циклоалифатические эпоксидные смолы успешно применяют в качестве пропиточных и заливочных компаундов для аппаратов высокого напряжения в наружных установках.

Полиэфирные компаунды. Для приготовления этих компаундов применяют ненасыщенные полиэфирные смолы, к-рые хорошо растворяются в непредельных соединениях и при нагревании в присутствии инициаторов перекисного типа быстро превращаются в твердые трехмерные полимеры.

В состав полиэфирных компаундов отечественных марок КГМС-1 и КГМС-2 входят 50—40 мас. ч. ненасыщенного полиэфира, 50—60 мас. ч. стирола, 1 мас. ч. перекиси бензоила и 0,05 мас. ч. гидрохинона. Вязкость этих К. п. по ВЗ-4 при 20° С не более 45 *сек*, режим отверждения — 12 *ч* при 80—120° С.

Вязкость компаунда КП-10 по ВЗ-4 при 20 °С — 30—50 *сек*, компаунда КП-18—50—80 *сек*. В толстом слое эти К. п. высыхают при 120° С за 0,5 *ч*, пропитанные обмотки отверждаются при этой темп-ре за 4 *ч*. Свойства нек-рых марок полиэфирных К. п. приведены в табл. 3.

Физико-механич. и электрич. свойства полиэфирных компаундов несколько ниже, чем эпоксидных. Полиэфирные К. п. применяют при темп-рах от —60 до 120° С.

Метакрилатные компаунды. Компаунды отечественных марок МБК готовят на основе метил- или бутилметакрилата и полиэфира ТГМ-3. Такие компаунды выпускают с пластификатором (трикрезилфосфат для МБК-2 и диоктилсебацинат для МБК-3) или без него (МБК-1).

В качестве инициатора полимеризации применяют перекись бензоила; ингибитором служит гидрохинон. Метакрилатные К. п. поставляют в готовом для использования виде. В табл. 4 приведены физич. свойства компаундов марки МБК после полимеризации. Их применяют в чистом виде или с наполнителями при темп-рах от —60 до 120° С.

Полиуретановые компаунды. В состав этих К. п. входят исходные продукты для синтеза полиуретанов — диизоцианаты и гидроксилсодержащие соединения (табл. 5). Полиуретановые компаунды готовят непосредственно перед употреблением по след. схеме: 1) сушка касторового масла (нагревание его до температуры 200° С); 2) охлаждение масла до комнатной температуры и его смешение с толуилендиизоцианатом (продукт 102-Т) или гексаметилендиизоцианатом (продукт 102-Г) и стиролом; 3) фильтрование композиции через хлопчатобумажный фильтр; 4) вакуумирование состава для удаления воздуха.

Таблица 3. Электрические свойства отвержденных полиэфирных компаундов

Показатели	КГМС-1 (СССР)	КП-10 (СССР)	Фостеркаст-17 (США)
Тангенс угла диэлектрич потерь (при 20° С)	0,04 (при 50 *гц*)	0,045 (при 10^6 *гц*)	0,023 (при 60 *гц*)
Удельное объемное электрич. сопротивление, *Гом м* (*ом см*)	⩾ 100 (10^{13})	170 ($1,7 \cdot 10^{13}$)	6800 ($6,8 \cdot 10^{14}$)
Электрич. прочность (при толщине 1 *мм*), *Мв/м*, или *кв/мм*	18	25	19,2 (при толщине 3 *мм*)

Таблица 4. Физические свойства метакрилатных компаундов отечественных марок после полимеризации

Показатели	МБК-1	МБК-2	МБК-3
Плотность, *г/см³*	1,06	1,09	1,04
Прочность при растяжении, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	8,5—13 (85—130)	0,5 (5)	1 (10)
Водопоглощение за 20 *сут*, %	0,16—0,17	0,15—0,19	0,10—0,11
Тангенс угла диэлектрич. потерь (20° С, 50 *гц*)	0,06—0,062	0,036—0,042	0,02—0,09
Удельное объемное электрич. сопротивление, *Гом м* (*ом см*)	1000 (10^{14})	10—100 (10^{12}—10^{13})	10—100 (10^{12}—10^{13})
Электрич. прочность (при толщине 1 *мм*), *Мв/м*, или *кв/мм*	20—28	18—21	18—21

Таблица 5. Состав и свойства полиуретановых компаундов отечественных марок и условия их отверждения

Марка	Состав, мас ч.				Свойства		Условия полимеризации	
	толуилендиизоцианат (продукт 102-Т)	касторовое рафинированное масло	стирол	перекись бензоила	вязкость (по ВЗ-4 при 20°С), *сек*	жизнеспособность (при 20° С), *ч*	темп-ра, °С	время, *ч*
КТ-102	21,8	78,2	—	—	120	0,5	60	4—6
КГ-102	21,4 *)	78,6	—	—	54	12	то же	то же
К-30	13,0 *)	60,5	26,0	0,5	16—18	12	80	1—5
К-31	11,7	38,0	49,8	0,5	то же	то же	то же	то же

* 1,6-Гексаметилендиизоцианат (продукт 102-Г).

Отвержденные полиуретановые компаунды характеризуются хорошей морозостойкостью (—80° С) и эластичностью, однако имеют малую механич. прочность, а их электроизоляционные свойства (табл. 6) резко снижаются при повышении темп-ры эксплуатации до 80—120° С.

Таблица 6. Электрические свойства отвержденных полиуретановых компаундов отечественных марок

Показатели	К-30	КТ-102
Тангенс угла диэлектрич потерь (20° С, 50 *гц*)	0,032	0,03
Уд. объемное электрич. сопротивление, *Гом м* (*ом см*) . .	5,5 (5,5·10¹¹)	1 (10¹¹)
Электрич. прочность (при толщине 1 *мм*), *Мв/м*, или *кв/мм*	6,5	17

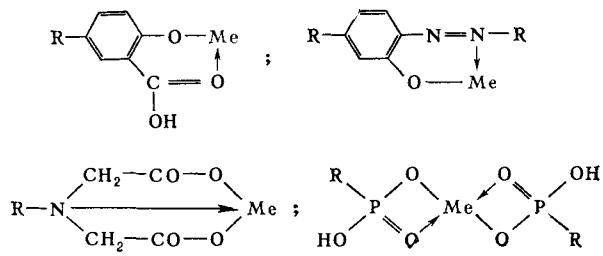
Кремнийорганические компаунды. Компаунды холодного отверждения отечественных марок КЛ, Виксинт (У-1-18, У-2-28, К-18 и др.), ВГО готовят на основе линейных полиорганосилоксанов [мол. масса (20—50)·10³], способных вулканизоваться солями металлов и аминосиланами. Компаунды выпускаются в виде однокомпонентных составов, готовых к употреблению, или в виде отдельных компонентов, включающих пасту, катализатор и адгезионный подслой. Вулканизующий агент вводят в состав компаунда непосредственно перед употреблением. Отвержденные К. п. указанных марок являются эластомерами с малой прочностью при растяжении, плохой адгезией к различным материалам, но имеют хорошие электрич. характеристики, мало изменяющиеся при повышении темп-ры и во влажной среде.

В состав кремнийорганич. К. п. горячего отверждения (напр., К-67) входят низкомолекулярные полиорганосилоксаны, в макромолекулах к-рых содержатся ненасыщенные группы, напр. винильные. Такие К. п. вулканизуются перекисью дикумила с образованием жестких полимеров, отличающихся малыми диэлектрич. потерями в диапазоне темп-р от —60 до 200° С. Поставляются они в готовом для использования виде. Применяют такие К. п. при темп-рах от —60 до 200° С и выше.

Лит. Черняк К. И., Эпоксидные компаунды и их применение, Л., 1967, его же, Неметаллические материалы в судовой электро- и радиотехнической аппаратуре, Справочник, Л., 1966, Харпер Ч., Заливка электронного оборудования синтетическими смолами, пер. с англ., М.— Л., 1964; Волк М., Леффордж Ж., Стетсон Р., Герметизация электротехнической и радиоэлектронной аппаратуры, пер. с англ., М.— Л., 1966. *М. А. Голубенко.*

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ (complex-forming ion-exchange resins, komplexbildende Ionenaustauscherharze, résines échangeuses d'ions formant du complex) — синтетич. органич. иониты, содержащие атомные группировки, способные к образованию донорно-акцепторных (координационных) связей с поглощаемыми ионами или молекулами. Как и обычные *ионообменные смолы*, К. и. с. делят на анионообменные, катионообменные и амфотерные. На практике распространено деление К. и. с. по типу активных группировок, содержащих атомы с донорными функциями (N, O, S, P, As и др.).

Наиболее перспективны К. и. с., содержащие хелатные (клешневидные) группировки, т. е. такие смолы, ионогенные группы к-рых способны к образованию с катионом металла внутрикомплексных соединений, напр. типа приведенных ниже:



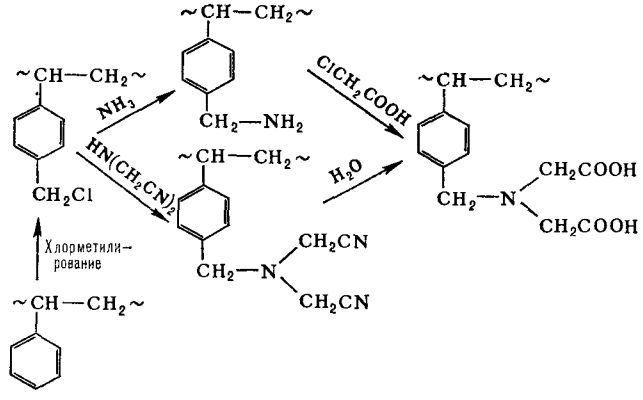
(R — фрагмент макромолекулярного каркаса смолы).

Высокая специфичность образования донорно-акцепторных комплексов с металлом обусловливает высокую избирательность комплексообразующих ионообменных смол даже в ряду металлов с близкими свойствами.

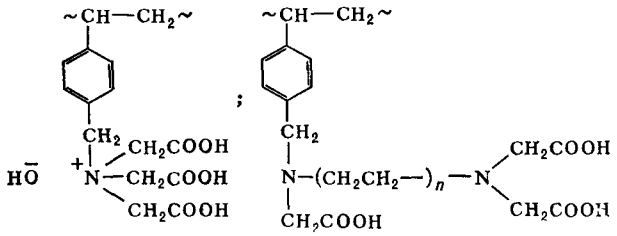
Связывание катионов комплексообразующими группами в смолах происходит так же, как образование комплексов аналогичных низкомолекулярных соединений. *Ионный обмен* на К. и. с. сопровождается возникновением, помимо ионной, координационной связи между поглощенным катионом (центральным атомом) и функциональной группой (лигандом). К числу таких лигандов принадлежат карбоксильные, иминодиацетатные, глиоксиматные, фосфонатные, меркаптогруппы и т. п. (группы перечислены в порядке возрастания специфичности).

Синтез. Как и обычные (универсальные) ионообменные смолы, К. и. с. получают поликонденсацией, полимеризацией и путем полимераналогичных превращений.

Промышленные хелатные К. и. с. (дауекс А-1 и челекс-100) относятся к группе аминокарбоновых ионитов. Получают их на основе сшитого полистирола:

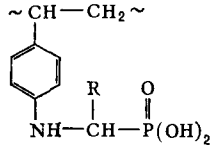


Получены также амфотерные аминокарбоновые К. и. с. след. строения:



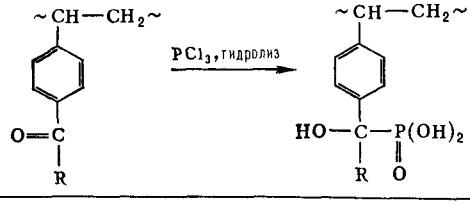
Порядок селективности этих К. и. с. к ионам следующий: $Sr^{2+} < Ba^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Co^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+} \leqslant Pb^{2+} < UO_2^{2+} < Cu^{2+}$, $UO_2^{2+} \ll Hg^{2+}$.

Фосфорсодержащие аминокислотные К. и. с. синтезированы обработкой аминополистирола (или аминометилполистирола) альдегидом и диэтилфосфонатом с последующим гидролизом:



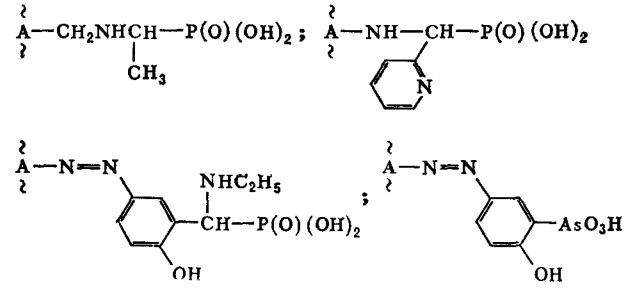
Наибольшим сродством к этим смолам обладают UO_2^{2+} и Cu^{2+}. При этом основной вклад в аддитивную сорбцию вносят фосфоновокислотные группы, сорбционные процессы на которых хорошо описываются уравнением комплексообразования (с учетом, что один атом металла сольватируется двумя фосфоновокислотными группами). Константа комплексообразования для урана значительно выше (10^8—10^9), чем для ряда двухвалентных металлов (10^2—10^4).

Большую специфику смолам придают свободные гидроксильные группы. Комплексообразующие катиониты типа α-оксифосфоновых кислот получают обработкой полистирилалкилкетонов треххлористым фосфором с последующим гидролизом:



Наибольшее сродство у таких смол к Zn^{2+}.

На основе сополимеров стирола и дивинилбензола синтезировано много разнообразных К. и. с. с фосфор- и мышьяксодержащими функциональными группами, напр.:

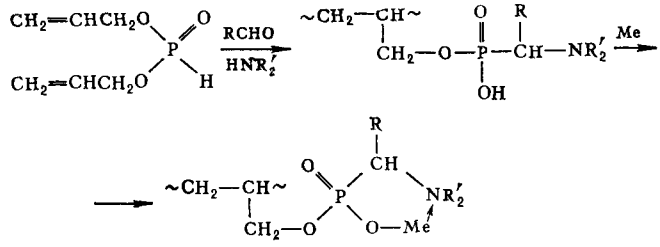


(А — элементарное звено полимерного каркаса)

Эти смолы обладают наибольшим сродством к UO_2^{2+} и Cu^{2+}.

Существует множество других амино- и оксикислотных группировок, введение к-рых в различные полимеры приводит к получению К. и. с.

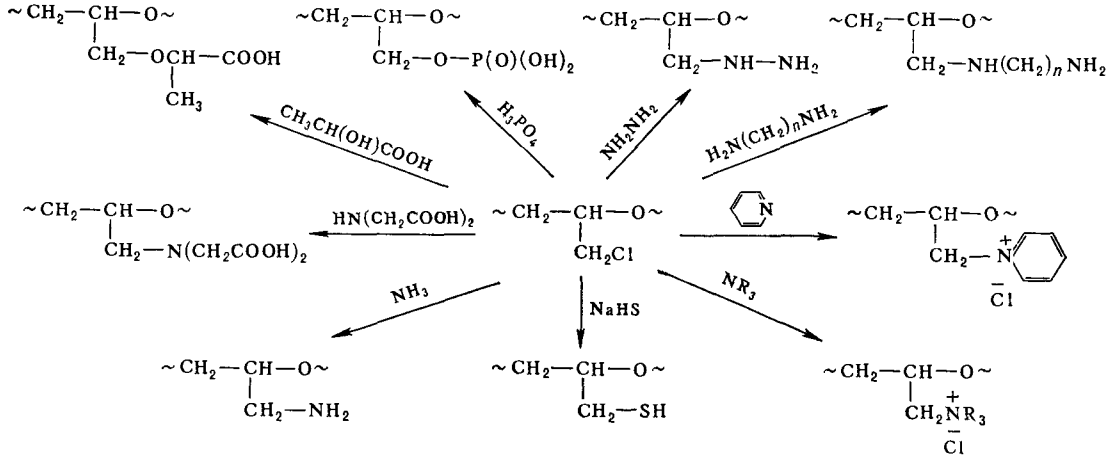
Весьма интересны смолы, полученные обработкой диаллиловых эфиров фосфинистой к-ты смесью альдегидов и аминов:



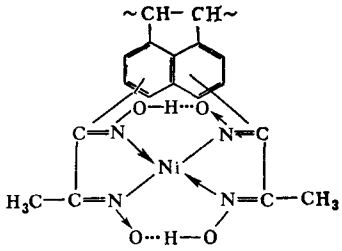
где R — алкил, R′ — алкил или арил. Наибольшее сродство у таких смол к Me^{4+} и MeO_2^{2+}.

Можно получить ряд К. и. с. с различными функциональными группами на основе полиэпихлоргидрина (см. схему в конце страницы).

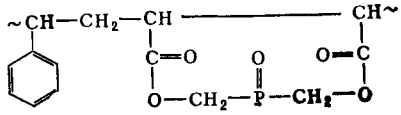
Поликонденсационные К. и. с. обычно получают на основе производных ароматич. аминов и фенолов (носителей хелатных группировок) и формальдегида. Используют салициловую, антраниловую, резорциловую, антранилдиуксусную и мн. др. кислоты, а также фосфорнокислые и мышьяковокислые производные фенола.



Известны К. и. с. с оксимными группами, напр. глиоксимный катионит на основе аценафтилена и стирола:

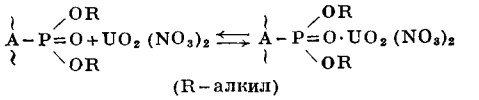


Синтезированы также комплексообразующие катиониты с дикетоновыми группами на основе метакрилацетона, акрилацетилацетона и др. мономеров. Получены и фосфорсодержащие смолы с кетогруппами на основе тройного сополимера стирола, малеинового ангидрида и дивинилбензола:



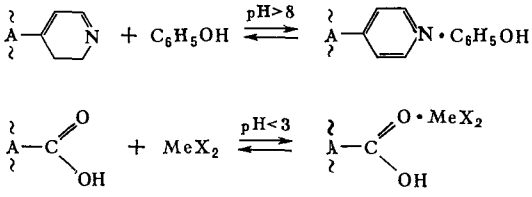
Наибольшее сродство у таких смол к Me^{4+}.

Комплексообразующие смолы с неионогенными активными группами, строго говоря, не являются К. и. с. Их следует относить к молекулярным сорбентам, поскольку ионообменный механизм сорбции им не свойствен. Среди таких сорбентов — смолы с фосфонатными группами, которые образуют комплексы с молекулами нек-рых солей, не расщепляя их на ионы:

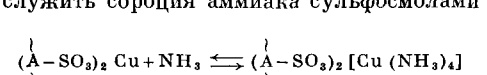


(R – алкил)

Как молекулярные сорбенты следует рассматривать и ионообменные смолы, используемые в областях pH, где их ионогенные группы не диссоциированы:



Специфичны сорбционные процессы на обычных ионитах, заряженных комплексообразующими катионами. В этом случае лигандами выступают не фиксированные группы, а сорбируемые ионы или молекулы. Примером может служить сорбция аммиака сульфосмолами в Cu-форме:

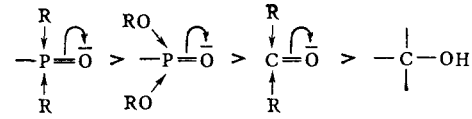


Свойства. Наиболее характерным и практически важным свойством К. и. с. является их высокая селективность, т. е. способность избирательно поглощать ионы определенного вида. Как правило, ряды сродства ионов к К. и. с. резко отличаются от рядов селективности ионов для универсальных ионитов.

Селективность К. и. с. определяется, во-первых, химич. сродством комплексообразующих групп к сорбируемому иону или молекуле и, во-вторых, физическими (в основном структурно-пространственными) факторами, совокупность к-рых подчас не поддается учету.

Обычно высокая селективность достигается не за счет универсальной ионной связи, а за счет дополнительной координационной, возникающей между ионом-акцептором и комплексообразующими группами смолы, содержащими атомы — доноры электронов.

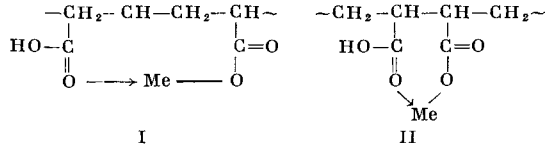
При образовании комплексов сродство к электроноакцепторным компонентам снижается с уменьшением избыточной электронной плотности на электроотрицательном атоме функциональной группы:



Большое влияние на комплексообразование оказывают свойства р-ра, в контакте с к-рыми находится К. и. с., сольватационные характеристики сорбируемых ионов и их концентрация. Роль среды в образовании донорно-акцепторных комплексов исследована недостаточно вследствие трудности изучения сольватационных явлений, особенно в фазе набухшего ионита.

Скорость и полнота образования комплексов в К. и. с. сильно зависят от подвижности макромолекулярных сегментов полимерного каркаса ионита. С увеличением его жесткости появляются пространственные препятствия, мешающие образованию комплексов, обычно занимающих значительный объем, и снижается обменная емкость по сравнению с теоретически возможной. При этом значительно возрастает селективность ионитов благодаря «ситовому» эффекту, т. е. сортировке гидратированных ионов по размерам. Влияние этих факторов м. б. разноименным, как это имеет место для гранулированных сорбентов, селективных к тяжелым металлам. Так, уменьшение набухаемости, увеличивая пространственные затруднения образованию объемных комплексов, снижает степень использования обменной емкости К. и. с. по тяжелым металлам, но не препятствует сорбции малых одно- и двухвалентных катионов. Кроме того, снижение набухаемости значительно уменьшает коэфф. диффузии в фазе смолы и ухудшает динамич. характеристики К. и. с., что делает ее неприемлемой для практич. использования.

Значительное влияние на способность к комплексообразованию оказывает пространственное расположение функциональных групп в цепи. Так, смолы на основе акрилатов с преимущественным расположением элементарных звеньев в цепи по схеме «голова к хвосту» (I) проявляют меньшую селективность к ионам поливалентных металлов, чем катиониты, построенные по принципу «хвост к хвосту» (II):



I II

Термодинамика сорбционных процессов на К. и. с. почти не исследована, хотя нек-рые авторы отмечают большое влияние энтропийных факторов. В случае образования обратимо разрушаемых сорбционных комплексов изменение свободной энергии составляет 0,4—1,3 *кдж/моль* (0,1—0,3 *ккал/моль*), тогда как изменение кажущейся свободной энергии при обычном ионном обмене находится в пределах 0,8—6 *кдж/моль* (0,2—1,5 *ккал/моль*) при высоких значениях энергии активации диффузии [1,7—2,9 *кдж/моль* (4—7 *ккал/моль*)]. В конечном счете координационная связь образуется и разрушается легче ионной, что позволяет проводить эффективное элюирование координационно связанных ионов и молекул.

Сравнение селективности К. и. с. обычно проводят по условным константам равновесия, зависящим от конкретных условий сорбционного процесса (pH сре-

ды, концентрации комплексообразователя) или коэффициент распределения $k=c_{см}/c_р$, где $c_{см}$ и $c_р$ — концентрация вещества в фазе соответственно смолы и раствора.

Отношение коэфф. распределения показывает избирательность смолы в конкретных условиях сорбции. В ряде работ приводятся подробные таблицы и шкалы селективности К. и. с. и указаны элементы для избирательного извлечения.

Применение. К. и. с. успешно используют для выделения металлов, к к-рым данная К. и. с. селективна, из смесей, содержащих извлекаемый металл в малых количествах, или при наличии ряда др. металлов. Особенно перспективны К. и. с. для извлечения ряда токсичных соединений, редких и драгоценных металлов, когда конечная концентрация очищаемого р-ра должна быть минимальной. Большое применение находят К. и. с. при анализе и концентрировании микроэлементов и в качестве моделей ферментов на полимерных носителях.

Лит. Синявский В. Г., Селективные иониты, Киев, 1967, Гриссбах Р., Теория и практика ионного обмена, пер. с нем, М., 1963, Херинг Р., Хелатообразующие ионообменники, пер. с нем., М., 1971, Тремийон В., Разделение на ионообменных смолах, пер. с франц., М., 1967, с. 36, Самуэльсон О., Ионообменные разделения в аналитической химии, М.— Л., 1966, с. 67, 71, 69, 73, 86.

Ю. А. Лейкин.

КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА, молекулярные комплексы, донорно-акцепторные комплексы (charge-transfer complexes, Chargetransferkomplexe, complexes avec transfert de charge) — системы, возникающие при взаимодействии веществ, играющих роль доноров электронов, с веществами, действующими как акцепторы электронов. Под акцептором при этом понимают тот из двух взаимодействующих компонентов, сродство к электрону (E) и потенциал ионизации (I) к-рого больше, т. е. $I_A>I_D$; $E_A>E_D$. Образование комплекса (К.), как правило, сопровождается переносом электрона (частичным или полным) с орбитали донора на орбиталь акцептора.

Перенос электрона м. б. как индуцированный, так и спонтанный. Уменьшение разности между I_D и E_A способствует спонтанному переносу заряда. Существует, однако, целый ряд К., для к-рых в основном состоянии перенос заряда незначителен. Так, в твердом К. брома с бензолом состава 1 : 1 нет заметного переноса заряда от бензольных колец к молекулам брома. В этой связи название «комплексы с переносом заряда» представляется не совсем удачным. Правильнее называть такие системы донорно-акцепторными комплексами.

В зависимости от силы донорно-акцепторного взаимодействия различают три типа К.: со слабой связью (напр., бензол — иод, ксилол — тетрацианэтилен), сильной связью (напр., *п*-фенилендиамин — хлор — анил, бензидин — иод) и ионные (соли тетрацианхинондиметана с металлами, ароматич. углеводородов со $SbCl_5$ и др.). Чтобы подчеркнуть, что электрон донора недостаточно «глубоко проник» на орбиталь акцептора, вводят понятие внешний комплекс (в противоположность внутреннему комплексу). К. можно классифицировать также по типу донора и акцептора.

Одним из самых удобных методов обнаружения К., установления их состава и нек-рых параметров является спектрофотометрия. В спектрах поглощения К. наряду с полосами, присущими отдельным компонентам, обнаруживаются новые полосы (в ионных К. вместо этих полос наблюдается спектр ионов). Спектральные данные позволяют судить и о степени переноса заряда, определяемой по смещению полосы поглощения акцептора в К. Для исследования К. широко применяют также след. методы: ЭПР, ИК-спектроскопию, определение дипольных моментов, измерение упругости пара, рентгеноструктурный анализ и др.

Свойства К.— физико-химические, магнитные, электрические и др., а также характер упаковки К. в кристалле зависят от силы взаимодействия компонентов. В комплексах со слабой связью расстояния между компонентами определяются ван-дер-ваальсовыми силами. Стабильность этих К. невелика: нек-рые даже не м. б. выделены при обычных темп-рах. Такие системы, как правило, диамагнитны; наблюдаемый парамагнетизм связан с примесными центрами. Электрич. проводимость (σ) таких К. составляет 10^{-16}—10^{-10} *сим/м* при энергиях активации проводимости (E_σ) 1—3 *эв* (1 *эв*≈0,16 *адж*). Увеличение силы донорно-акцепторного взаимодействия приводит к уменьшению расстояния между компонентами. Стабильность К. при этом увеличивается; появляется собственный термовозбужденный парамагнетизм. Для таких систем $\sigma=10^{-8}$—10^{-1} *сим/м*, $E_\sigma=0{,}2$—$1{,}0$ *эв*.

В ионных К., характеризующихся полным переносом заряда, расстояния между компонентами определяются силами Кулона. Это термически наиболее устойчивые вещества, нек-рые из них выдерживают нагревание до 200—250° С. В таких К. реализуется основное парамагнитное состояние; $\sigma=10^{-10}$— 10^{-2} *сим/м*. В нек-рых случаях парамагнетизм ионных К. может быть обусловлен газом свободных электронов. Такие системы обладают максимальными значениями $\sigma=1\cdot10^4$ *сим/м* при $E_\sigma=0{,}03$—$0{,}2$ *эв*.

К. играют важную роль в органич. химии. Первый этап многих реакций, заключающийся в смещении электронной плотности от одного из взаимодействующих веществ к другому, фактически представляет собой перенос заряда. Участие К. в качестве промежуточных продуктов с достоверностью доказано в случае галогенирования, диенового синтеза и др.

Комплексообразование на начальных стадиях — необходимое условие нек-рых полимеризационных процессов, напр. сополимеризации малеинового ангидрида с диоксаном, тринитростирола (одного из сильнейших ингибиторов ионной и свободнорадикальной полимеризации) с 2- и 4-винилпиридинами и др. Подобные реакции часто наз. донорно-акцепторной полимеризацией. Развитие исследований в этой области позволило синтезировать ранее считавшиеся недоступными высокомолекулярные соединения с электронодонорными и электроноакцепторными группировками.

К. могут быть инициаторами полимеризации. Так, К. тетрацианэтилена или тетрацианхинондиметана с 1,1-диэтоксиэтиленом инициируют полимеризацию последнего.

Образование К. и их инициирующее действие наблюдали при полимеризации N-винилкарбазола, N-винилпиррола, N-винилиндола в присутствии хлор- и бромаанила, 2,3-дихлор-5,6-дицианбензохинона и др.

При взаимодействии высокомолекулярных соединений с низкомолекулярными акцепторами получены полимерные К., свойства к-рых приведены в таблице. Полимеры образуют и автокомплексы. Это относится гл. обр. к полисопряженным системам. Особое место среди полимерных К. занимают ион-радикальные соли тетрацианхинондиметана и полимеров 2(4)-винилпиридина, винилимидазола и др., а также их сополимеров со стиролом. Они дают прочные пленки, уд. электрич. проводимость к-рых зависит от количества свободного акцептора и составляет 10^{-8}—10^{-1} *сим/м*.

Электрические и магнитные свойства полимерных К. открывают пути к их практич. применению в электронных приборах, для изготовления печатных схем и специальных адгезивных паст и др. К. играют важную роль в биохимич. и биологич. процессах. В препаративной и аналитич. химии для разделения, очистки и идентификации органич. веществ широко применяют методы, основанные на образовании К. Весьма пер-

Свойства полимерных комплексов с переносом заряда

Элементарное звено полимера-донора	Акцептор	Количество молекул акцептора на звено полимера	Уд. электрич. проводимость, *сим/м*	Энергия активации проводимости, *эв* (1 *эв*≈ ≈ 0,16 *адж*)	Примечание
—CH—CH$_2$— (C$_6$H$_5$)	Перхлорат серебра	0.89	230 10^{-9}	1,48	Атактич. полимер
—CH—CH$_2$— (C$_{10}$H$_7$)	Хлоранил » » Тетрацианэтилен »	1 1 0,25 1,0 1,0	720 10^{-15} 110 10^{-12} 11·10^{-12} 320 10^{-15} 280 10^{-15}	1,24 2,76 0,32 1,2 1,16	Атактич. полимер Изотактич. полимер — Атактич полимер Изотактич полимер; устойчив до 130° С
—CH—CH$_2$— (N)	Иод	0,6	10^{-2}	—	Реакция в р-ре
—CH—CH$_2$— (N)	» »	2 0,3	10^{-2} 10^{-5}	— —	Реакция в р-ре Реакция в парах; полимеры устойчивы до 147° С
—CH—CH$_2$— (N)	Тетрацианхинондиметан	0,285	40 10^{-12}	1,3	λ_{max}=400, 600, полимер устойчив до 210—270° С
=C(CH$_3$)—C$_6$H$_4$—CH$_2$—C$_6$H$_4$—C(CH$_3$)=N—C$_6$H$_4$—N=	Бром »	1 5,1	1,8·10^{-15} 510·10^{-15}	1,45 0,85	Кристаллич. полимер То же
=C(CH$_3$)—C$_6$H$_4$—O—C$_6$H$_4$—C(CH$_3$)=N—C$_6$H$_4$—N=	» »	0,8 5,7	2,9·10^{-12} 380·10^{-12}	1,5 0,72	То же То же
=C(CH$_3$)—C$_6$H$_4$—S—C$_6$H$_4$—C(CH$_3$)=N—C$_6$H$_4$—N=	» »	1,1 5,2	7,7·10^{-15} 430·10^{-15}	1,4 0,73	То же То же
=N—N=CH—CH=	» » »	1,3 4,0 5,7	11·10^{-15} 630·10^{-9} 22·10^{-9}	0,94 0,58 0,6	Аморфный полимер То же То же
=C(H$_3$C)—C(CH$_3$)=N—C$_5$H$_3$N—N=	» »	1,3 2,0	16·10^{-15} 61·10^{-12}	0,95 0,70	Аморфный полимер λ_{max}=404, 1000 То же
=C(H$_5$C$_6$)—C(C$_6$H$_5$)=N—C$_5$H$_3$N—N=	» »	1,1 2,0	24·10^{-18} 230·10^{-18}	0,80 0,70	Кристаллич. полимер; λ_{max}=400, 1020 То же

спективно использование К. в качестве антисептиков и дезинфицирующих средств.

Лит. Сент-Дьердьи А., Биоэнергетика, пер. с англ., М., 1962; Теренин А. Н., Усп. химии, **24**, в. 2, 121 (1955); Парини В. П., там же, **31**, в. 7, 822 (1962), Эндрюс Л. Дж., Кифер Р. М., Молекулярные комплексы в органической химии, пер. с англ., М., 1967; Блюменфельд Л. А., Бендерский В. А., Стунжас П. А., Ж. структ. хим., **7**, № 5, 686 (1966), Briegleb G., Electronen — Donator — Acceptor Komplex, B., 1961. *А. И. Шерле.*

КОНВЕРСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ — то же, что *изомеризационная полимеризация.*

КОНСЕРВНЫЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ (canning varnishes and enamels, Konservendosenlacke und Emaillen, vernis et émaux pour conserverie) — лакокрасочные материалы, предназначенные для защиты металлич. консервной тары от коррозии.

Покрытия на основе консервных лаков должны отвечать след. требованиям: 1) обладать высокой стойкостью к действию различных консервных сред (белковых, кислотных) и не изменять своих свойств в условиях термич. стерилизации (120° С); 2) быть беспористыми, прочными, эластичными и выдерживать механич. воздействия при изготовлении тары; 3) обладать высокой адгезией к материалам, применяемым для изготовления консервной тары,— к белой, черной и хромированной жести, алюминию и его сплавам; 4) не содержать веществ, вредных для здоровья человека или изменяющих вкус, запах и цвет продукта. Свойства консервных лаков приведены в табл. 1 и 2.

Наиболее перспективны безмасляные (не содержащие высыхающих масел) консервные лаки на эпокси-фенольной основе, к-рые несколько дороже масляных лаков, но превосходят последние по стойкости к агрессивным химич. средам и маслам, имеют меньшую проницаемость, более высокие теплостойкость и твердость. Покрытия на основе эпокси-фенольных лаков при стерилизации не размягчаются и не теряют своих антикоррозионных свойств. Олово, нанесенное на консервную жесть, через такие покрытия диффундирует в два раза медленнее, чем через масляные, несмотря на то, что толщина последних (а следовательно, и расход) в 2—2,5 раза больше. Применение эпокси-фенольных лаков позволило использовать для производства консервной тары экономичные материалы (жесть электролитич. лужения, черную и хромированную жесть, алюминий и его сплавы).

Эпокси-фенольные лаки приготовляют простым смешением компонентов, тогда как приготовление *масляных лаков и эмалей* связано с длит. и трудоемким процессом «варки» при высоких темп-рах. Однако применение эпокси-фенольных лаков требует точного соблюдения технологич. параметров при нанесении и сушке покрытий, тщательного контроля состояния оборудования, а также строгого соблюдения правил техники безопасности, т. к. в состав этих лаков входят летучие растворители.

Консервные лаки на основе ксиленолфеноло-формальдегидной смолы образуют покрытия с высокой химич. стойкостью.

Таблица 1. Состав и свойства отечественных консервных лаков

Марка	Состав основы лака	Растворитель	Вязкость (по ВЗ-4 при 20° С), *сек*	Содержание сухих веществ, не менее, %	Уд масса покрытия, *г/м²*	Число слоев в покрытии	Режим сушки в конвекционных печах	
							время, *мин*	темп-ра, °С
41-К	Синтетич. копал КГ-1, оксидированное льняное и дегидратированное касторовое масло, марганцово-кобальтовый линолеат	Скипидар, уайт-спирит	140—180	50	8—11	2	15—20	190—195
КР-1	Бутилфеноло-формальдегидная смола № 101, тунговое масло, сиккатив № 194	Скипидар	90—110	50	8—10	2	15—20	190—200
71-гр *	Ксиленолфеноло-формальдегидная смола КФ, алкидно-масляная смола № 135	Бутилацетат, этилцеллозольв	90—100	40	5—6	1	15—20	140—160
71-п *	Ксиленолфеноло-формальдегидная смола КФ, бензилцеллюлоза	То же	90—100	38	3—4	1	15—20	190—195
ФЛ-559	Ксиленолфеноло-формальдегидная смола КФ, эпоксиглифталевая смола Э-30-Т, эпоксидная смола Э-05	Этилцеллозольв или растворитель № 30	100—150	36	3—4	1	12—15	180—185
Эп 527	Феноло-формальдегидная смола ФПФ-1, эпоксиглифталевая смола Э-30-Т, эпоксидная смола Э-05	Этилцеллозольв, бутилацетат, ксилол	100—150	40	5—7	1	15—20	195—205
Эп 527ч	Феноло-формальдегидная смола ФПФ-1, эпоксидная смола Э-05	Этилцеллозольв	90—150	40	10—12	2	15—20	160—200
Эп 547	Феноло-формальдегидная смола ФПФ-1, эпоксиглифталевая смола Э-30-Т, эпоксидная смола Э-05	Этилцеллозольв	100—150	38	6—8	1	15—20	200—205

* Лак 71-гр используют в качестве грунта, на к-рый наносят лак 71-п.

Таблица 2. Свойства некоторых зарубежных консервных лаков на эпокси-фенольной основе

Марка (страна-изготовитель)	Вязкость (по ВЗ-4 при 20° С), *сек*	Уд. масса покрытия, *г/м²*	Режим сушки	
			время, *мин*	темп-ра, °С
Ластоль-гольдлак U-2422 (Австрия)	50—80	4—7	12—15	190—210
Циннатин № 5 (Англия)	45—50	4—5	15	195
R18353 * (ГДР)	60—70	2—3	12—15	160—170
R18378 (ГДР)	70—75	3,0—3,5	12—15	185—190
Орекс (Польша)	80—100	4—6	15	215
Креолак 102F (Польша)	80—100	6—7	15—20	205—210
2000G (ФРГ)	60—70	4—6	15—20	190—200
699 (ФРГ)	35—40	4—6	1,5—2,0	220
Доминит F-100 (Швеция)	35—45	3—5	12—14	200—210

* Фенольная основа.

Консервные белковоустойчивые эмали (табл. 3) получают введением в консервные лаки т. наз. цинк-пасты или алюминиевой пасты (высокодисперсные окись цинка или алюминий, перетертые с небольшим количеством лака). Окись цинка связывает свободные сернистые соединения, содержащиеся во многих пищевых белковых продуктах, в малорастворимый сернистый цинк, к-рый остается в составе покрытия. Белковоустойчивые эмали нельзя применять для защиты тары под пищевую среду с pH<5,5, т. к. при этих значениях pH среды ZnO переходит в консервированный продукт. Для защиты тары, предназна-

Таблица 3. Состав и свойства белковоустойчивых эмалей отечественных марок

Марка	Компоненты эмали	Растворитель	Содержание окиси цинка в готовой пленке, %	Уд. масса пленки, г/м²	Режим сушки в конвекционных печах	
					время, мин	темп-ра, °С
КР-1	Лак КР-1, цинк-паста на дегидратированном касторовом масле, сиккатив № 194	Скипидар	16,5	7—9	16—20	180—200
3-30-59	Лак ФЛ-559, цинк-паста на лаке Эп 513 или Эп 527	Растворитель № 30 или тетралин	6—10	4—6	12—15	180—185
Эп 527	Лак Эп 527; цинк-паста на лаке Эп 527	Растворитель № 30	6—10	5—8	12—15	195—205
Эп 5147	Лак Эп 547, алюминиевая паста на лаке Эп 547	То же	6—8 *	6—8	12—15	205—210

* Содержание алюминия.

ченной для кислых небелковых пищевых продуктов, применяют эмаль на основе лака КР-1 и алюминиевой пудры (10% от массы лака).

Консервные лаки и эмали наносят на тарный материал (листы, полосы) методом наката, используя высокопроизводительные лакировочные машины, а на внутреннюю поверхность готовой тары — распылением.

Лит.: Локшин Я. Ю. [и др.], Лакокрасочные покрытия тары пищевой промышленности, М., 1968, Генель С. В., Муравин Я. Г., Пархомовская А. Д., Применение эпоксидных смол в пищевой промышленности, М., 1969, Муравин Я. Г., Пархомовская А. Д., Лаки для защиты консервной тары, М., 1962, Справочник по производству консервов, под ред. В. И. Рогачева, т. 2, М., 1966.

Я. Г. Муравин

КОНФИГУРАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ — см. *Макромолекула, Стереохимия.*

КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ — см. *Макромолекула, Стереохимия.*

КООРДИНАЦИОННО-ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (coordinated ionic polymerization, ionische Koordinationspolymerisation, polymérisation ionique coordinées) — каталитич. процессы образования макромолекул, в к-рых стадии разрыва связи в мономере предшествует возникновение координационного комплекса между ним и катализатором. Характер и структура комплекса зависят от типа катализатора и строения мономера.

В принципе в К.-и. п. могут участвовать, по-видимому, все или почти все мономеры, способные к *ионной полимеризации.* Однако в процессах К.-и. п. более существенную роль играет координационное взаимодействие между мономером и катализатором.

С практич. точки зрения наибольшее значение имеют процессы К.-и. п. с использованием каталитич. системы на основе переходных металлов. С помощью таких систем получают стереорегулярные полимеры из широкого круга мономеров (α-олефинов, диенов, ряда полярных мономеров и др.). В этом случае в координационном комплексе атом переходного металла является центральным, а молекулы мономера — лигандами.

Молекула мономера, становящаяся лигандом координационного комплекса, структурно отлична от свободной молекулы: длиннее связь C=C, изменены валентные углы у двойной связи, а также ее поляризация. Все эти факты свидетельствуют о том, что в результате координирования с катализатором мономер проходит своего рода «подготовку» к реакциям присоединения, частным случаем к-рой является полимеризация. Как будет показано ниже, комплексообразование в К.-и. п. вызывает ряд эффектов, сказывающихся как на характере протекания самого полимеризационного процесса, так и на структуре образующейся полимерной цепи.

Предварительное (до разрыва связи C=C в мономере) комплексообразование мономер — катализатор создает возможность отбора определенных конфигураций макромолекул в процессе роста цепи, а следовательно, образования стереорегулярных полимеров.

Как следует из высказанных выше общих соображений относительно образования координационных комплексов и их влияния на реакционную способность мономера, решающее значение в процессах К.-и. п. должен иметь характер каталитич. системы и, в первую очередь, тех ее компонентов, к-рые ответственны за возникновение координац. комплекса с мономером.

Катализаторы Циглера — Натта. Наиболее распространенные катализаторы К.-и. п.— системы, к-рые образуются при взаимодействии органич. соединений металлов I—III групп периодич. системы с солями переходных металлов IV—VIII групп, т. наз. катализаторы Циглера — Натта. Чаще всего используют алюминийалкилы или алкилгалогениды в сочетании с галогенидами титана (подробно об этом см. *Циглера — Натта катализаторы*). Важное достоинство таких катализаторов — возможность широкого варьирования их состава и, следовательно, каталитич. активности и стереоспецифичности действия, т. е. способности катализатора «отбирать» при полимеризации мономерные звенья определенной конфигурации.

Необходимо, однако, иметь в виду, что активность и стереоспецифичность действия каталитич. систем в К.-и. п. не универсальны. Для каждого мономера обычно существует катализатор, обеспечивающий наибольшие активность и стереоспецифичность. Выбор наиболее подходящей системы для К.-и. п. данного мономера во многих случаях осуществляется эмпирически.

Как показывают многочисленные экспериментальные данные, для образования изотактич. полимеров при полимеризации неполярных углеводородных мономеров (пропилен, бутилен, винилциклогексан, разветвленные α-олефины) необходим активный центр, адсорбированный на поверхности соли переходного металла, напр. $TiCl_3$. Характер этой поверхности (тип кристаллич. решетки, дисперсность соли и т. п.) оказывает существенное влияние на структуру возникающей полимерной цепи. Напр., изотактич. поли-α-олефины получаются только с помощью гетерогенных каталитич. систем (синдиотактич. полиолефины м. б. в определенных условиях получены с помощью растворимых в реакционной среде, т. наз. гомогенных, катализаторов).

При полимеризации же мономеров с полярными функциональными группами изотактич. полимеры м. б. получены и с гомогенными каталитич. системами, т. к. полярные заместители создают благоприятные условия для соответствующей ориентации мономера относительно конца цепи. С растворимыми катализаторами возможна также и стереоспецифич. полимеризация диенов, в к-рых одна из двойных связей играет роль полярного заместителя (см. *Диенов полимеризация*).

Наиболее распространены гетерогенные катализаторы Циглера — Натта. Из их числа лучше всего пока изучены каталитич. системы полимеризации α-олефинов, образующиеся при взаимодействии алюминийалкилов и треххлористого титана.

При смешении компонентов катализатора Циглера — Натта протекает ряд химич. реакций, в результате

к-рых происходит алкилирование соединения переходного металла и его восстановление. Так. обр., на поверхности кристалла соли переходного металла возникает каталитический центр, содержащий алкильную группу.

Кристаллич. решетка $TiCl_3$ существует в двух основных модификациях — фиолетовой (α) и коричневой (β). Последняя обладает значительно меньшей стереоспецифичностью действия. Эта модификация образуется и в случае использования $TiCl_4$ в качестве соли переходного металла в каталитич. системе, чем и объясняется сравнительно малая стереоспецифичность катализаторов на основе $TiCl_4$ в реакциях полимеризации пропилена и др. α-олефинов.

С помощью алюминийалкилов, содержащих радиоактивный углерод, приблизительно оценено число активных центров полимеризации, к-рое для образцов $TiCl_3$, используемых на практике при полимеризации пропилена, составляет несколько единиц на тысячу молекул $TiCl_3$. Число центров полимеризации и, следовательно, скорость полимеризации зависят от природы металлоорганич. компонента и от размеров кристаллов хлорида титана.

Образование полимерных цепей при К.-и. п. α-олефинов на гетерогенных каталитич. системах Циглера — Натта до их отрыва от каталитич. центра можно представить в виде след. стадий: 1) диффузия мономера к поверхности катализатора, 2) адсорбция мономера на поверхности катализатора, 3) присоединение мономерного звена по связи углерод — металл каталитич. комплекса.

Со времени открытия комплексных металлоорганич. катализаторов велись интенсивные дискуссии относительно того, происходит ли внедрение мономера по связи Al — C или по связи Me — C (где Me — переходный металл). Первоначально предполагалось, что «активна» связь Al — C. Однако теперь получен ряд достаточно надежных экспериментальных данных, к-рые позволяют утверждать, что внедрение мономера происходит только по связи Me — C. Тем не менее роль алюминийорганич. компонента заключается не только в алкилировании переходного металла. По-видимому, соединение алюминия также входит в состав активного центра и играет определенную, пока еще недостаточно выясненную роль в самом процессе полимеризации.

Замена в каталитич. системе одного переходного металла другим изменяет не только активность каталитич. системы, но и влияет существенным образом на направление полимеризационного процесса. Так, с помощью катализатора AlR_3+VCl_4 циклобутен полимеризуется в полициклобутен, а при замене VCl_4 на $TiCl_4$ (при прежнем соотношении компонентов) образуется полимер с преимущественно 1,4-*цис*-полибутадиеновой структурой.

Выше уже отмечалось, что каталитич. системы Циглера — Натта м. б. гетерогенными и гомогенными. До сих пор рассматривались гетерогенные системы, к-рые обладают высокой активностью и стереоспецифичностью действия при полимеризации α-олефинов и ряда других мономеров.

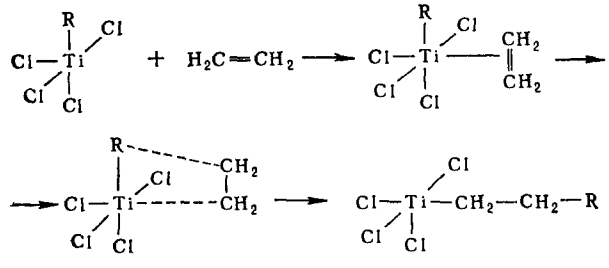
Внимание исследователей привлекает возможность использования гомогенных комплексных каталитич. систем. Такие катализаторы должны обладать определенными преимуществами, т. к. каждая ионная связь в них может взаимодействовать с мономером и начинать рост полимерной цепи. В случае же гетерогенных систем активные центры занимают лишь сравнительно небольшую часть поверхности катализатора. Вследствие этого расход гомогенного катализатора должен быть ниже, чем гетерогенного. Кроме того, при работе с гомогенной каталитич. системой практически исключается сложная и трудоемкая стадия отмывки полимера от следов катализатора. Гомогенные системы удобны также для исследования кинетики и механизма действия комплексных катализаторов, с ними легче добиться устойчиво воспроизводимых результатов. Однако возможность получения растворимых каталитич. систем Циглера—Натта ограничена малой стабильностью алкильных производных переходных металлов, к-рые в обычных условиях быстро разлагаются с выделением нерастворимых продуктов. Поэтому для образования гомогенных катализаторов необходимо стабилизовать связь переходный металл — углерод.

При К.-и. п. этилена активны растворимые катализаторы, образующиеся при взаимодействии $(C_5H_5)_2TiCl_2$ с алюминийорганич. соединением. В этом случае циклопентадиенильные кольца действуют как электронодонорные добавки, поставляя π-электроны на незаполненные орбитали переходного металла и тем самым стабилизируя связь Ti — C. Поэтому система остается гомогенной несмотря на присутствие сильного восстанавливающего агента, способного в обычных условиях образовывать нерастворимую соль — $TiCl_3$.

Известен еще ряд растворимых каталитич. систем, активных в реакциях полимеризации этилена, диенов и нек-рых других мономеров. К их числу относятся, напр., система $Sn(C_6H_5)_4$— $AlBr_3$ — VCl_4, ацетилацетонатные производные V^{4+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mo^{6+} в сочетании с алюминийорганич. соединениями и ряд др. катализаторов. Но, как указывалось выше, все растворимые комплексные каталитич. системы, известные до сих пор, не могут быть использованы для получения изотактич. полимеров α-олефинов.

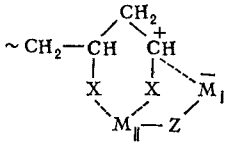
Хотя концепция образования каталитич. комплекса в процессах К.-и. п. является общепринятой, объяснение многих сторон стереоспецифич. действия каталитич. систем оказывается весьма затруднительным, т. к. информация о строении и реакционной способности π-комплексов мономер — катализатор все еще незначительна. Однако можно считать установленным, что микроструктура полимерной цепи, образующейся в результате К.-и. п. с помощью комплексных металлоорганич. катализаторов, зависит не только от природы самого переходного металла в каталитич. комплексе, но и от его «окружения» — заместителя, связанного с переходным металлом, растворителя, металлоорганич. соединения и нуклеофильных добавок.

Предпринято много попыток построить модели комплексного катализатора К.-и. п. этилена и др. α-олефинов, объясняющие роль кристаллич. решетки $TiCl_3$, ответственной за образование изотактич. полимера. Наиболее удачна схема Косси. Согласно этой схеме, на поверхности $TiCl_3$ ион Ti^{3+} находится в октаэдрич. координации, причем четыре координационных положения заняты анионами Cl^-, пятое — алкилом, а шестое образует π-комплекс с полимеризующимся олефином. Благодаря возникновению этого комплекса ослабляется лабильная связь титан — алкил, что благоприятствует в дальнейшем миграции алкильной группы при росте полимерной цепи. Так. обр., активный центр, согласно Косси, представляет собой алкилированный ион титана, расположенный в поверхностном слое кристаллич. решетки $TiCl_3$. Присоединение, напр., этилена к растущей цепи происходит по след. схеме:



По завершении стадии роста цепи конфигурация активного центра остается неизменной, хотя алкильная группа и хлорные вакансии взаимно меняются местами. Благодаря этому процесс может вновь повторяться путем внедрения следующей молекулы мономера в новую хлорную вакансию. Алюминийалкил, требующийся для возникновения связи титан — алкил, в процессе роста полимерной цепи, согласно этой схеме, участия не принимает. Аналогичным образом происходит и полимеризация пропилена и др. α-олефинов. Сохранение конфигурации активного центра, адсорбированного на поверхности хлорида титана, обеспечивает стереоспецифичность действия катализатора и образование в результате полимеризации стереорегулярного полимера.

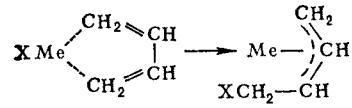
Для понимания стереорегулирующего действия гомогенных каталитич. систем в полимеризации мономеров с полярными заместителями м. б. полезной выдвинутая японским ученым Фурукавой гипотеза т. наз. многоцентровой координации. Процессы стереоспецифич. полимеризации, согласно этой гипотезе, делятся на два основных типа в зависимости от того, где находится (в растущей цепи или в мономере) при росте цепи ключевой углеродный атом, т. е. атом, конфигурация к-рого определяет пространственную структуру образующегося звена макромолекулы. В обоих случаях предполагается образование по крайней мере двухцентрового комплекса катализатора с растущей полимерной цепью, однако характер координации для различных типов полимеризационных процессов будет различным. Так, в случае нахождения ключевого углеродного атома в цепи образуется комплекс, в к-ром один из активных центров катализатора координационно связан с полярными заместителями, ближайшими к концу цепи, а другой — с углеродным атомом на конце цепи:



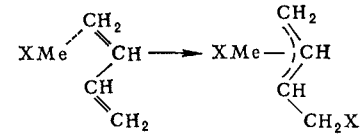
В результате координации возникает достаточно жесткая циклич. структура, обеспечивающая получение стереорегулярного полимера при последовательном присоединении мономерных звеньев. Такая схема координирования удовлетворительно объясняет экспериментальные данные по стереоспецифич. полимеризации виниловых эфиров и ряда акриловых мономеров. Аналогичным образом можно представить себе образование двухцентрового координационного комплекса при полимеризации др. мономеров, когда ключевой атом углерода находится в мономере, как, напр., при полимеризации альдегидов и окисей олефинов.

π-Аллильные комплексы переходных металлов. С помощью рассмотренных выше комплексных каталитич. систем во многих случаях удается достичь высокой стереоспецифичности процесса полимеризации диеновых мономеров с образованием, напр., свыше 90% структур 1,4-*цис*. Однако известно, что алкильные производные переходных металлов, возникающие при формировании катализаторов Циглера — Натта, нестойки и сравнительно легко разлагаются. Это часто служит препятствием для изучения особенностей механизма К.-и. п. с их помощью. Между тем известно, что в нек-рых реакциях диенов, напр. при взаимодействии с солями Pd, с ацилкарбонилом Co, гидрокарбонилами Co и Mg, возникают комплексы, в к-рых центральный атом связан с органич. частью за счет π-аллильной группировки.

Высказываются достаточно обоснованные предположения, что в реакциях такого рода возникает промежуточный π-комплекс с диеном, в к-ром с центральным атомом переходного металла связаны одна или обе непредельных связи диена. Образующийся олефиновый комплекс, в дальнейшем присоединяя агент X к одному из концевых атомов углерода диеновой группы, превращается в замещенный π-аллильный комплекс. Возникновение такого комплекса м. б. представлено приведенной здесь схемой (см. справа).



Образование комплексов π-аллильного типа в результате взаимодействия диенов с соединениями переходных металлов можно рассматривать как своего рода модель координационно-ионной стереоспецифич. полимеризации диенов, в частности бутадиена. По этим причинам процессы К.-и. п. диенов под действием π-аллильных комплексов переходных металлов привлекли большое внимание и с их помощью удалось глубже проникнуть в тонкости механизма стереоспецифич. полимеризации диенов. Найдено, что π-аллильные комплексы ряда переходных металлов (Ni, Cr, Ti, Rh, Nb и др.) общей ф-лы $(C_nH_{2n-1})_mMe$ или $(C_nH_{2n-1})_{m-1}MeX$ (где X — галоген или другая электроотрицательная группа) инициируют полимеризацию бутадиена. В зависимости от природы переходного металла и лиганда X м. б. получены стереорегулярные полимеры любой из возможных структур (*цис*-1,4, *транс*-1,4 или 1,2).



Характерной особенностью этих катализаторов является то, что их активность и стереоспецифичность в образовании *цис*-1,4-полимера резко повышаются в присутствии люисовских к-т ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $NiCl_2$ и др.), а также ряда органич. акцепторов электронов (производные хинонов, трихлоруксусная к-та и др.). В ряде случаев указанные соединения вызывают полное обращение стереоспецифичности катализатора. Напр., кротилникельиодид образует *транс*-1,4-полибутадиен, а в присутствии акцепторов электронов — *цис*-1,4-полимер.

Высказываются предположения, что полимеризация бутадиена на других катализаторах, содержащих переходные металлы, в том числе и на катализаторах Циглера — Натта, также протекает с участием активных центров π-аллильного типа (о роли π-аллильных комплексов в полимеризации и о механизме их действия см. также *Диенов полимеризация*).

Окиснометаллические катализаторы. К эффективным катализаторам К.-и. п. α-олефинов, диеновых углеводородов и нек-рых других мономеров относятся также окислы переходных металлов, среди к-рых наибольшее распространение получили термически активированные окислы хрома и молибдена (см. *Окиснометаллические катализаторы*). Эти катализаторы впервые применены для полимеризации этилена вслед за катализаторами Циглера — Натта. В США и ряде других стран катализаторы на основе окиси хрома получили промышленное использование в производстве линейного полиэтилена высокой плотности, аналогичного по свойствам полиэтилену, синтезируемому с помощью металлоорганич. комплексных катализаторов.

Активность окиснохромовых катализаторов связана с происходящим при их предварительной термич. обработке частичным восстановлением Cr^{6+} в промежуточные валентные состояния. Катализаторы, содержащие только соединения Cr^{6+} или Cr^{3+}, неактивны. Это положение об активности промежуточных валентных состояний переходного металла оказывается справедливым и для окисномолибденовых катализаторов.

С помощью метода ЭПР установлено, что окиснохромовые катализаторы, активные в реакции полимеризации этилена, содержат Cr^{5+}. Эти наблюдения соответствуют рассмотренным выше представлениям о природе

активных центров в комплексных катализаторах. Дело в том, что наиболее активные катализаторы полимеризации олефинов по координационно-ионному механизму образуют катионы переходного металла в конфигурации d^1. В комплексных катализаторах Циглера — Натта AlR_3+TiCl_4 это катион Ti^{3+}, в окиснохромовых — Cr^{5+}. Для полимеризации этилена на окиснохромовом катализаторе, по-видимому, справедлива схема, предложенная Косси для полимеризации этилена на катализаторах Циглера — Натта (см. выше). Эта схема предполагает перемещение полимерной цепочки из одной анионной вакансии в другую в координационной сфере хрома.

Стереоспецифичность действия окиснохромовых и окисномолибденовых катализаторов значительно ниже, чем у комплексных металлоорганич. систем. Так, при полимеризации пропилена выход изотактич. полимера не превышает нескольких процентов. Однако стереоспецифичность действия окиснохромовых катализаторов можно значительно повысить, добавляя к ним небольшие количества алюминийалкилов.

Прочие каталитические системы. Описана К.-и. п. бутадиена под действием соединений переходных металлов (большей частью металлов VIII группы периодич. системы). Напр., галогениды Ni и Co, подвергнутые термич. активации, а также их смеси с $AlCl_3$ вызывают образование *цис*-1,4-полибутадиена. Интересно отметить также, что ряд соединений Ru, Rh, Pd, Ir инициирует стереоспецифич. полимеризацию бутадиена в водных эмульсиях (при этом образуются преимущественно *транс*-1,4- или 1,2-полимеры). Это пока единственный пример процесса К.-и. п., развивающегося в водной среде. Механизм действия этих систем пока еще изучен недостаточно; высказано предположение, что полимеризация в них протекает по π-аллильному механизму.

Во всех рассмотренных выше каталитич. системах К.-и. п. основным компонентом являются соединения переходных металлов. Однако координационно-ионные процессы, приводящие к образованию стереорегулярных полимеров, в определенных условиях могут развиваться и на других катализаторах, обычно рассматриваемых как катализаторы анионной или катионной полимеризации (см. *Анионная полимеризация*, *Катионная полимеризация*). Наиболее ярким примером такого процесса является осуществленная в промышленном масштабе стереоспецифич. полимеризация диенов под действием Li и его соединений, в результате к-рой впервые был синтезирован *цис*-1,4-полиизопрен — аналог натурального каучука (см. *Изопреновые каучуки*). Другим примером координационной системы на основе щелочного металла являются т. наз. *алфиновые катализаторы* (смесь натрийалкила, алкоголята натрия и NaCl), с помощью к-рых получают *транс*-1,4-полибутадиен и изотактич. полистирол.

Известны и другие случаи стереоспецифич. полимеризации на алкильных соединениях металлов I—III групп периодич. системы, протекающей по координационно-ионному механизму, напр. образование изотактич. полиакрилатов и полиацетальдегида, оптически активного полипропиленоксида. Наконец, К.-и. п. виниловых эфиров, в результате к-рой образуются изотактич. полимеры, протекает на катализаторах, обычных для катионной полимеризации (см. *Виниловых эфиров простых полимеры*).

* * *

Благодаря большому практич. и научному значению область К.-и. п. является объектом интенсивных исследований. Тем не менее потенциальные возможности процессов К.-и. п. далеко еще не исчерпаны и нет сомнений, что по мере дальнейшего развития этой области химии высокомолекулярных соединений будут открыты новые каталитич. системы и синтезированы полимеры новых типов.

Лит.: Natta G., Danusso F., Stereoregular polymers and stereospecific polymerizations, v. 1—2, Oxf., 1967; Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л., Физика и химия макромолекул, М.— Л., 1965, Полимеризация диенов под влиянием π-аллильных комплексов, М., 1968, Моисеев И. И., в сб. Комплексообразование в катализе, М., 1968, Печерский Ю. И., Казанский В. Б., в сб.: Комплексообразование в катализе, М , 1968, Медведев С. С., Активные центры в процессах анионно-координационной полимеризации углеводородных мономеров, Усп. хим., 37, в. 11, с. 1923 (1968), Кренцель Б. А., Новое в синтезе стереорегулярных полимеров, в сб. Успехи химии полимеров, М.— Л., 1966; Попов А. Ф., Корнеев Н. Н., Кренцель Б. А., Комплексные металлоорганические катализаторы, М.— Л., 1969, Фурукава, Хим. и техн полимеров, № 5,83 (1963); Кристаллические полиолефины, под ред. Р. А. Раффа и К. В. Дока, пер. с англ., т. I, М., 1970.

Б. А. Кренцель.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ, внутрикомплексные полимеры, хелатные полимеры, клешневидные полимеры (coordination polymers, Koordinationspolymere, polymères de coordination).

Содержание:

Терминология, классификация, номенклатура . . . 1100
Органические координационные полимеры 1101
Получение 1105
Структура и свойства 1108
Полихелатосилоксаны 1113
Неорганические координационные полимеры 1115
Применение координационных полимеров 1118

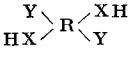
Терминология, классификация, номенклатура

Координационные полимеры — высокомолекулярные гетероциклич. соединения, основная цепь к-рых построена из звеньев, представляющих собой внутрикомплексные (хелатные) циклы, образованные ионом металла (комплексообразователем) и внутрисферным заместителем (лигандом, аддендом). Связь между комплексообразователем и лигандом осуществляется в результате их донорно-акцепторного взаимодействия с образованием координационной связи (побочная валентность) и замещения водорода, входящего в состав лиганда, металлом с образованием ионной связи (главная валентность). Акцептором служит ион металла, донором — атом (напр., O, N, S, F, Cl), предоставляющий для образования связи пару электронов. В данной статье координационная связь, в отличие от ковалентной, изображается пунктиром, хотя практически эти связи равноценны.

Обычно внутрикомплексные соединения образуются ионами металлов, у к-рых координационное число в 2 раза больше его заряда. Для синтеза К. п. чаще всего используют катионы переходных металлов, хотя известны К. п. металлов почти всех групп (кроме пятой) периодич. системы.

Соединения, содержащие, кроме группировок с подвижным атомом водорода ($-SO_3H$; $-COOH$; $=NOH$; $-OH$; $=NH$; $-NHR$ и др.), способным замещаться на металл, донорные группы с неподеленной парой электронов ($-NH_2$; $-NHR$; $-NR_2$; $=CO$; SR_2 и др.), служат хелатообразующими лигандами. Последние могут быть моно-, би-, три- или полидентатными (одно-, двух-, трех- или поликоординационными заместителями), если они связаны с ионом металла посредством соответственно одного, двух, трех или более атомов и занимают одно, два, три или более координационных мест. Для получения К. п. используют в основном тетра- или полидентатные лиганды.

Тетра- и полидентатные лиганды считают симметричными, если они образуют два или более хелатных циклов одинакового строения, напр.:

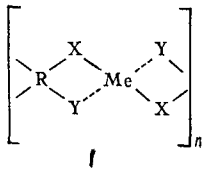


(здесь и далее XH — группа, в к-рой водород м. б. замещен металлом; Y — донорная группа; R — органич. радикал).

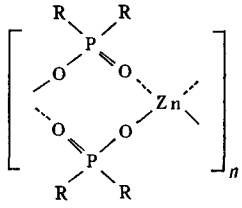
Ион металла и атомы, связанные с ним ионными и координационными связями, образуют хелатный (коор-

динационный) узел. Возникновение координационных связей, образованных побочными валентностями, приводит к упрочнению связей, образованных главными валентностями, что выражается в «выравнивании» ионных и координационных связей, особенно в тех случаях, когда ион металла связан с одинаковыми атомами лиганда, напр. атомами кислорода.

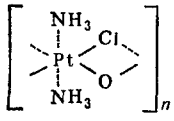
В зависимости от структуры цепи К. п. можно разделить на: 1) органические, основная цепь к-рых содержит внутрикомплексные гетероциклы, образованные органич. лигандами (I); 2) неорганические, основная цепь к-рых не содержит атомов углерода, а обрамляющие группы м. б. органическими (II) или неорганическими (III). Отдельную группу К. п. представляют полихелатосилоксаны, у к-рых хелатные циклы могут находиться в главной цепи и в обрамляющих группах.



I

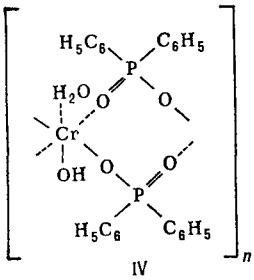


II

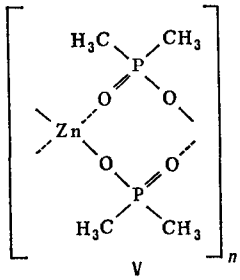


III

Номенклатура неорганич. К. п. основана на номенклатуре, разработанной для комплексных соединений, с добавлением к названию соединения приставки «поли». Так, полимеры IV и V наз. соответственно поли(аквагидроксихромдифенилфосфинат) и поли(диметилфосфинатцинк):

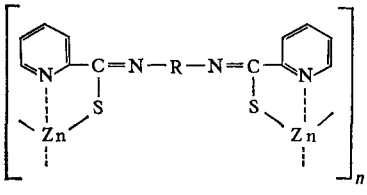


IV

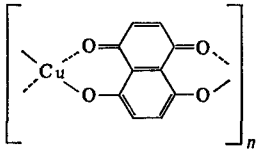


V

Номенклатура органич. К. п. еще не разработана, и название полихелатов чаще всего складывается из названия лиганда и металла. Напр., соединения VI и VII наз. соответственно полимер *бис*-(2-тиопиколиламида) с цинком и полимер нафтазарина с медью.



VI

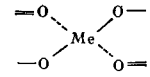
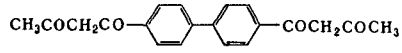
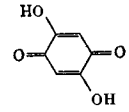
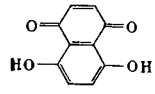
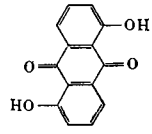
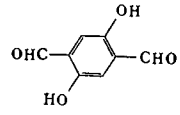
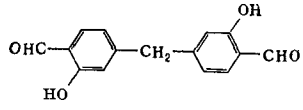
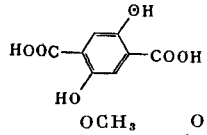
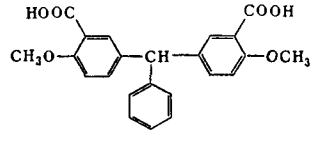
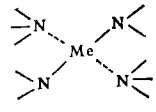
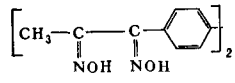


VII

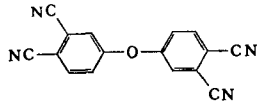
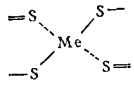
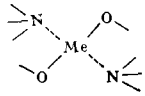
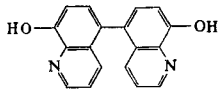
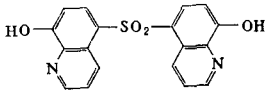
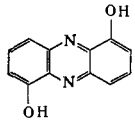
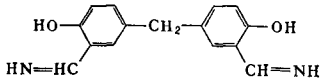
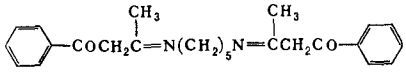
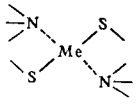
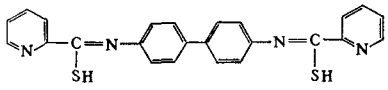
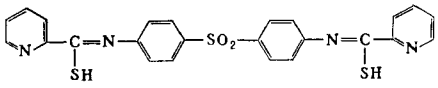
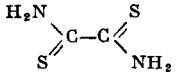
Органические координационные полимеры

В качестве лигандов для синтеза органич. К. п. применяют органич. соединения различной природы и

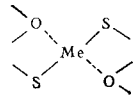
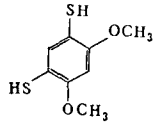
Основные типы лигандов, используемых для получения органических координационных полимеров

Название	Формула
Хелатный узел *бис*-(Диоксахелат)	
1, 1, 2, 2-Тетраацетилэтан	$(CH_3CO)_2CH-CH(COCH_3)_2$
1, 4-*бис*-(Ацетоацетил)бутан	$CH_3COCH_2COC_4H_8COCH_2COCH_3$
4, 4′-*бис*-(Ацетоацетил)дифенил	
2, 5-Диоксибензохинон	
Нафтазарин	
1, 5-Диоксиантрахинон	
4-Окси-5-формилсалицилальдегид	
5, 5′-Метилен-*бис*-салицилальдегид	
α, α′-Диоксисебациновая к-та	$HOOCCH(OH)(CH_2)_6CH(OH)COOH$
2, 5-Диокситерефталевая к-та	
α, α′-Диметоксисебациновая к-та	$HOOCCH(OCH_3)(CH_2)_6CH(OCH_3)COOH$
4, 4′-Диметокситрифенилметан-3,3′-дикарбоновая к-та	
Хелатный узел *бис*-(Диазахелат)	
4, 4′-*бис*-(*n*-1, 2-Диоксимпропил)дифенил	
Тетрацианэтилен	$(CN)_2C=C(CN)_2$

Продолжение

Название	Формула
3, 3′, 4, 4′-Тетрациандифенилоксид	
Хелатный узел *бис*-(Дитиахелат)	
Этилен-*бис*-(дитиокарбаминовая) к-та	$HS-C(=S)NH(CH_2)_2NHC(=S)-SH$
n-Фенилен-*бис*-(дитиокарбаминовая) к-та	$HS-C(=S)NHC_6H_4NHC(=S)-SH$
Хелатный узел *бис*-(Оксаазахелат)	
бис-(8-Оксихинолил)	
бис-(8-Оксихинолил)-сульфон	
1, 6-Диоксифеназин	
5, 5′-Метилен-*бис*-(салицилимин)	
1,5-*бис*-(Бензоилкетон) пентаметилендиимин	
Хелатный узел *бис*-(Тиаазахелат)	
4, 4′-*бис*-(α-Тионикоциламидо)-дифенил	
4, 4′-*бис*-(α-Тионикоциламидо)-дифенилсульфон	
Дитиооксамид (рубеановая к-та)	

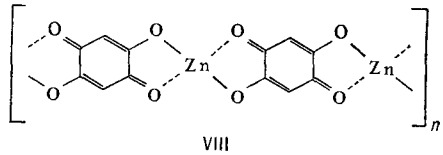
Продолжение

Название	Формула
Хелатный узел *бис*-(Тиаоксахелат)	
2, 4-Диметокси-1, 5-димеркаптобензол	

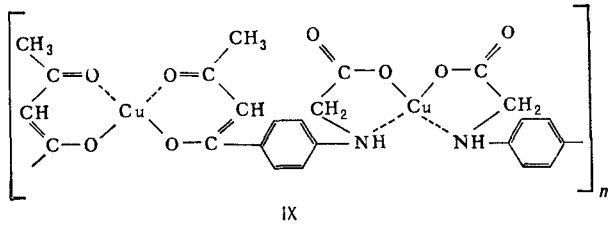
строения, образующие хелатные циклы при взаимодействии иона металла с атомом O, N или S лиганда (см. таблицу).

Наряду с низкомолекулярными соединениями в качестве лигандов для синтеза К. п. используют также высокомолекулярные вещества, содержащие на концах макроцепи комплексообразующие группы, напр. полиэфир себациновой к-ты и *бис*-(8-оксихинолил)метана, полисилоксан-*бис*-(β-дикетоны) и др. В результате получают координационные блоксополимеры.

Макромолекулы К. п. могут содержать хелатные циклы одинаковой (VIII) или различной (IX) структуры, в зависимости от того, используются для их синтеза симметричные или несимметричные лиганды:

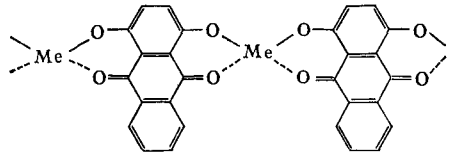


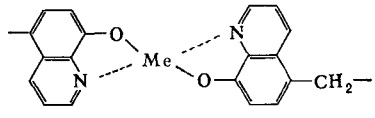
VIII

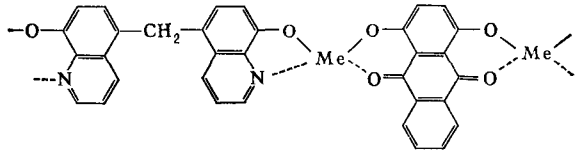


IX

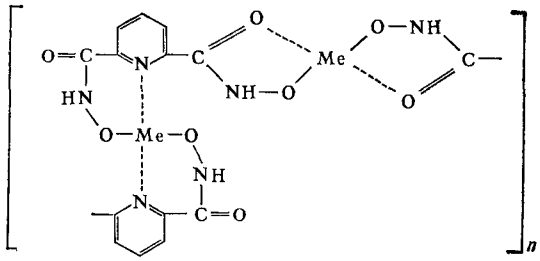
К. п., синтезированные на основе смеси лигандов, различающихся природой хелатообразующих групп, напр. хинизарина и *бис*-(8-оксихинолил)метана, содержат в цепи различные хелатные циклы:





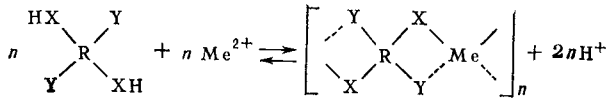


При наличии в лиганде конкурирующих электронодонорных групп, как, напр., в пиридин-2,6-дигидроксамовой к-те, образуются К. п., содержащие в цепи хелатные циклы различного размера:

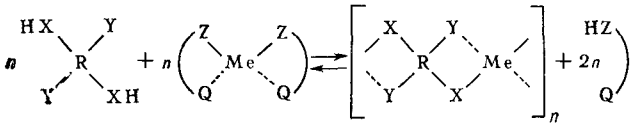


Получение. Органич. К. п. получают поликоординацией, поликонденсацией, полирекомбинацией, полимеризацией циклов и методом полимераналогичных превращений.

Поликоординация — наиболее распространенный и перспективный метод синтеза К. п. Рост полимерной цепи в этой реакции осуществляется ступенчато путем возникновения хелатного цикла при взаимодействии лигандов, содержащих не менее двух хелатообразующих группировок, с солями металлов:



или с низкомолекулярными комплексами:



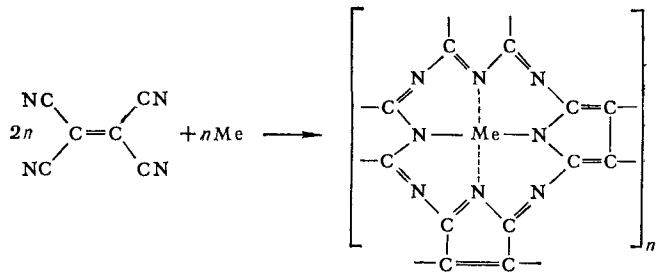
В последнем случае происходит реакция перекомплексования с выделением бидентатного лиганда; полимер с высоким выходом образуется в том случае, если возникающие циклы устойчивее исходных хелатных комплексов.

Поликоординацию осуществляют в расплаве, р-ре и на границе раздела фаз.

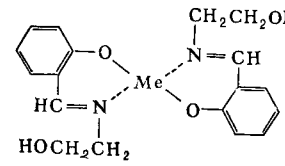
Особенности механизма и кинетики образования К. п. изучены недостаточно. Поликоординация по своим закономерностям аналогична *поликонденсации*. На примере поликоординации 4,4′-*бис*-(ацетоацетил)-дифенилового эфира с ацетилацетонатом бериллия было показано, что полимеры с наиболее высокой мол. массой и наибольшим выходом образуются при эквимолярном соотношении компонентов. При повышении темп-ры реакции и применении вакуума легче удаляются низкомолекулярные продукты реакции, что способствует увеличению мол. массы полимера. Проведение реакции в р-ре также способствует образованию более высокомолекулярных продуктов, причем использование инертных растворителей (напр., дитолила) более благоприятно в этом отношении, чем применение растворителей, содержащих донорные атомы (напр., ацетофенона, диметиланилина).

Поликоординация — равновесный процесс, подчиняющийся закономерностям реакции второго порядка. В условиях реакции при повышенных темп-рах К. п. способны вступать в обменные реакции как с низкомолекулярными продуктами поликоординации или др. лигандами, так и обменивать один атом металла на другой. При нагревании упомянутого выше полимера, содержащего бериллий, с ацетилацетонатом меди образуется полимер 4,4′-*бис*-(ацетоацетил)дифенилоксида с медью. Константа равновесия взаимодействия 4,4′-*бис*-(ацетоацетил)дифенилового эфира с ацетилацетонатом бериллия в диметилформамиде при темп-рах 55—85° С равна ~1,8, энергия активации 105 *кдж/моль* (25 *ккал/моль*).

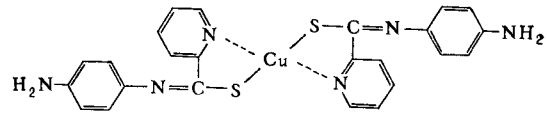
Своеобразный пример поликоординации — синтез полифталоцианинов и полипорфиразинов при взаимодействии тетрацианбензола, тетрацианэтилена и др. тетранитрилов с металлами или их солями в расплаве или р-ре, а также при обработке металлов парами тетрацианэтилена или тетрацианбензола при 200—400° С. В последнем случае на поверхности металла образуется К. п. в виде пленки (см. *Полиазапорфины*):



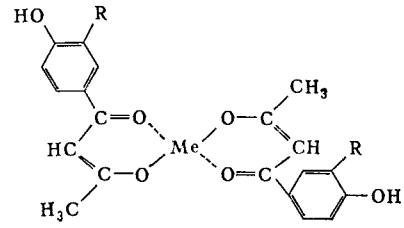
Для синтеза К. п. поликонденсацией используют низкомолекулярные хелатные соединения, напр. I—V:



I

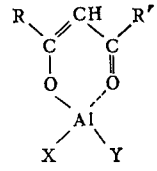


II



III

R=H—; CH_3—; Me=Be^{2+}; Cu^{2+}; Mg^{2+}; Zn^{2+}; Al^{3+}

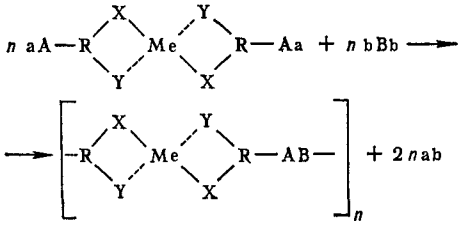


IV, V

IV—Y=X=Cl;

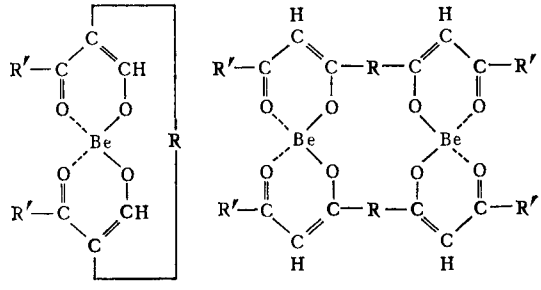
V—Y=X=*изо*-C_3H_7O *и др.*

Реакцию осуществляют в расплаве или р-ре при повышенных темп-рах по схеме:



На основе I получены К. п. с терефталевой к-той и с диизоцианатами; на основе II — с хлорангидридами двухосновных к-т, фосгеном и дифенилкарбонатом; на основе III — с эпихлоргидрином (своеобразные эпоксидные смолы). Мономерные хелаты алюминия типа IV и V использованы при поликонденсации с этилен-, диэтилен- и триэтиленгликолями, бутандиолом-1,3, бутандиолом-1,4 и пентандиолом-1,5.

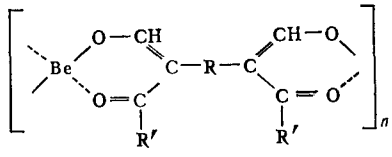
Синтез К. п. полимеризацией с раскрытием цикла макроциклич. хелатных соединений осуществляют при темп-рах выше темп-ры их плавления. Напр., при термич. деструкции [150—200 °С, 70 *н/м*^{2} (0,5 *мм рт. ст*)] низкомолекулярных полимеров бериллия с различными тетракетонами образуются макроциклич. хелатные соединения:



I II

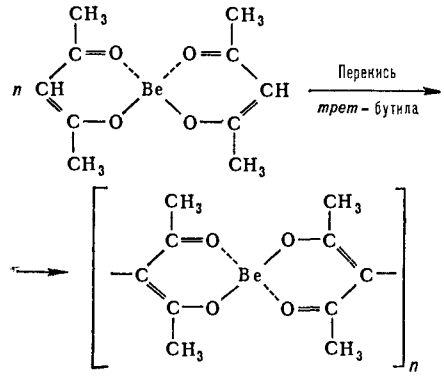
I—R=—$(CH_2)_n$—, где n=6, 7, 8, 10, 12; —HN$(CH_2)_m$NH—, где m=6, 10,
—O$(CH_2)_6$O—; —O$(CH_2CH_2O)_2$—, —$(OCH_2CH_2O)_2C_6H_4$ и др., R′=—CH_3,
II—R=—$(CH_2)_6$—, —O$(CH_2)_4$O—, R′=—CH_3, —CF_3

Наибольшей склонностью к полимеризации обладает макроцикл типа I, у к-рого R=—$(CH_2)_6$—, однако качественно установлено, что макроцикл, у к-рого R=—O$(CH_2)_6$O—, полимеризуется еще легче. В результате образуются К. п. высокой мол. массы:



Полимеризация макроциклич. хелатных соединений — равновесный процесс. Удаление летучих компонентов при нагревании приводит к увеличению мол. массы получаемого полимера. Это м. б. связано с деполимеризацией низкомолекулярных фракций, если допустить, что деполимеризация осуществляется с конца макромолекулы, или с тем, что летучие компоненты содержат концевые группы, обрывающие полимеризацию. Макроциклы с полиметиленовыми цепочками при 200 °С количественно переходят в полимер, к-рый м. б. вновь полностью деполимеризован. При продолжительном нагревании макроциклов, содержащих простые эфирные группы или NH-группы, образуются сшитые К. п.

Полирекомбинация мономеров, содержащих хелатные группировки и подвижные атомы водорода, осуществляется при нагревании этих мономеров с органич. перекисями в р-ре:



Полимераналогичными превращениями получают К. п., обладающие ионообменными свойствами (подробно об этом см. *Комплексообразующие ионообменные смолы*).

Структура и свойства. Органич. К. п.— окрашенные, в большинстве случаев неплавкие труднорастворимые или нерастворимые продукты, разрушающиеся при удалении из них ионов металлов. К. п. могут быть линейной, лестничной или сетчатой (трехмерной) структуры. Существуют статистические, блок- и привитые координационные сополимеры. Характерные для подавляющего числа К. п. неплавкость и нерастворимость — существенные препятствия для исследования их свойств. Достаточно систематических и сравнимых данных о влиянии на свойства К. п. природы лиганда и металла пока нет.

Большинство К. п. имеет относительно невысокие мол. массы, поэтому они не проявляют такие, характерные для многих высокомолекулярных соединений, свойства, как высокая механич. прочность, способность к волокно- и пленкообразованию и др.

Структура и свойства К. п. зависят от многих факторов, напр. от устойчивости хелатного цикла, природы органич. радикалов, связывающих хелатные циклы, и др.

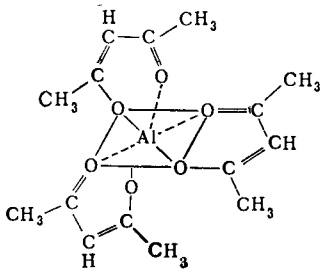
Устойчивость хелатных циклов определяется строением и химич. природой лигандов, количеством и напряженностью циклов, образуемых ионом металла, и электронным строением комплексообразующего иона. Вследствие значительного влияния электростатич. сил меньший по размеру и больший по заряду ион металла образует более прочный комплекс. Т. обр., большая величина отношения заряда к радиусу иона металла обусловливает образование устойчивого комплекса. Чем больше перекрываются электронные орбиты иона металла и лиганда, тем прочнее координационная связь. Наиболее сильные акцепторы — ионы металлов с незаполненной электронной оболочкой, имеющие свободные орбиты. Более электроположительные металлы (Be, Ca, Al и др.) образуют наиболее устойчивые комплексы с кислородсодержащими лигандами; менее электроположительные металлы (металлы VIII группы, Hg и др.) — с лигандами, содержащими донорные группы с атомами азота и серы.

В зависимости от строения лиганда образуются хелаты с числом атомов в цикле 4 и более. При плоском расположении атомов наиболее устойчивы 5- и 6-членные циклы. Участие в комплексообразовании соединений с π-связями усиливает связь металл — лиганд и

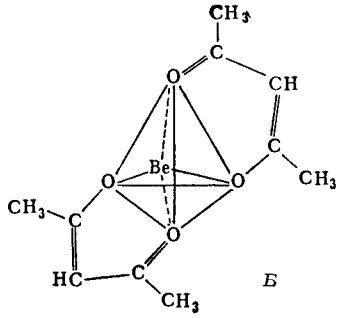
придает устойчивость комплексу. Уменьшение внутренней энергии при образовании стабильных циклич. структур тем значительнее, чем большее число циклов возникает при взаимодействии лиганда с комплексообразующим ионом. Так, хелатные соединения, в к-рых атом металла участвует в образовании нескольких циклов, устойчивее аналогичных соединений с меньшим числом металлоциклов.

На устойчивость хелатов существенно влияют и стерич. препятствия. Так, лиганды с большими по объему заместителями образуют менее прочные комплексы с ионами металлов, чем аналогичные лиганды, но с меньшими по объему заместителями. Другой тип стерич. препятствий — несовпадение стереометрич. связей иона металла и адденда. Это обусловливает деформацию электронных орбит, в результате чего образуются комплексы пониженной прочности. Максимальной прочностью обладают комплексы, в к-рых электронные орбиты иона металла и лиганда перекрываются без существенной деформации.

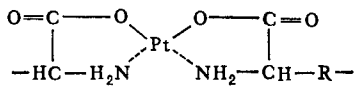
Для одного и того же класса полимеров характерна неизменность природы связи металл — лиганд независимо от природы заместителей в лиганде. В образовании связи атома тяжелого металла с лигандами наряду со свободными *s*- и *p*-орбитами большой вклад вносят *d*-орбиты. Это приводит к возникновению ковалентной связи между металлом и атомами азота и кислорода, к-рая выравнивает связи в металлоцикле и обеспечивает его стабилизацию. В зависимости от значений заряда и координационного числа металла образующийся координационный узел имеет различное строение. Так, шестикоординационные ионы металлов образуют внутрикомплексные соединения, построенные в виде октаэдров, напр. ацетилацетонат алюминия (*А*). Тетракоординационные ионы металлов дают внутренние комплексы тетраэдрической (*Б*) или плоской (*В*) конфигурации, причем для последней возможна геометрич. изомерия:



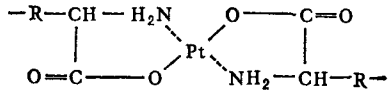
А



Б



цис—Изомер

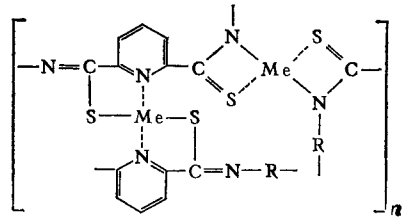


транс—Изомер

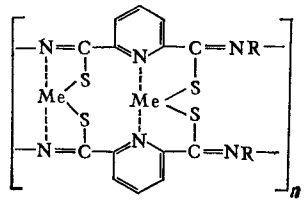
В

Вследствие существования *цис*- и *транс*-изомерии хелатного узла, а также конкурирующих донорных групп и различных таутомерных форм у лигандов образуются К. п. с различными структурными элементами.

Так, образование хелатного узла с *транс*-конфигурацией в полимерах на основе дитиоамидов приводит, повидимому, к возникновению сетчатой структуры (*а*), а при реализации *цис*-формы — ленточной (лестничной) структуры (*б*):



а



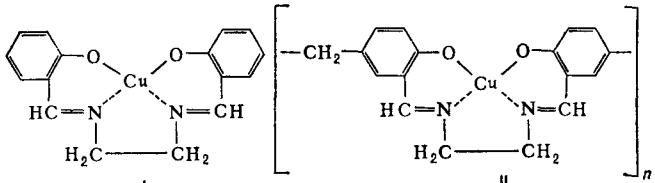
б

Своеобразным типом К. п. являются нек-рые ионообменные смолы, представляющие собой высокомолекулярные полидентатные лиганды, образующие с металлами боковые или поперечные хелатные циклы (см. *Комплексообразующие ионообменные смолы*). Удаление из этих смол атомов металла не сопровождается деструкцией основной цепи. Многие из таких К. п. представляют значительный практический интерес, т. к. способны к селективному извлечению металлов из растворов.

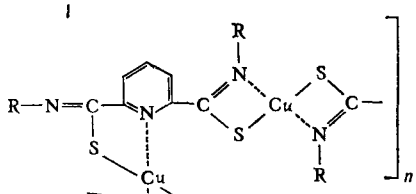
Структуру и свойства растворимых и плавких К. п. исследуют методами, обычно применяемыми в химии полимеров; для исследования нерастворимых и неплавких К. п. разрабатываются специальные методы. Так, для определения типа структуры (линейная или сетчатая) предложен метод диффузного отражения в диапазоне длин волн 1,5—5,5 *мкм*. Метод разработан для К. п. полишиффовых оснований, полимеров на основе дитиокарбаматов и рубеановой к-ты. Спектры диффузного отражения линейных К. п. полишиффовых оснований и их модельных соединений (I—III, в столбце 1111) характеризуются наличием максимумов отражения, положение к-рых определяется природой хелатного узла. Для соединений с хелатным узлом, содержащим связи Me—O и Me—N, максимум отражения расположен при 2,75 *мкм*, а для соединений с хелатным узлом, содержащим связи Me — S и Me — N,— вблизи 2,3 *мкм*. В спектрах диффузного отражения сетчатых полимеров (IV и V) специфич. пики отсутствуют. Природа металла (Cu, Ni или Zn) почти не влияет на характер диффузного отражения. По спектрам отражения была установлена сетчатая структура полирубеанатов меди.

Мол. массы К. п. определяют нефелометрич. методом, разработанным специально для нерастворимых и неплавких полихелатов, напр. полимеров пиридин-2,6-дигидроксамовой к-ты с Cu, Ni, Zn, Co или Fe.

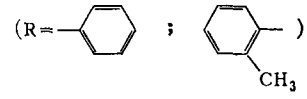
Благодаря растворимости и плавкости ряда К. п. с Be оказалось возможным более детально изучить нек-рые их свойства. Свойства К. п. на основе различных тетракетонов определяются гибкостью исходного

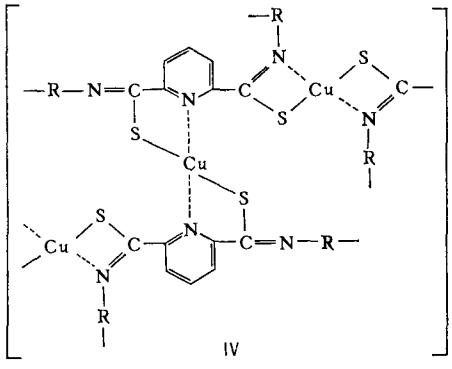


I II

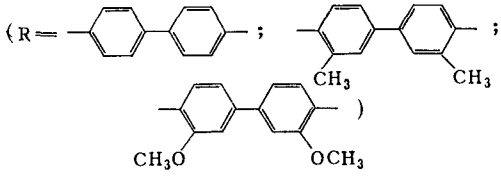


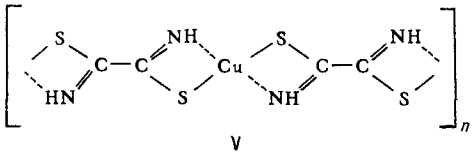
III





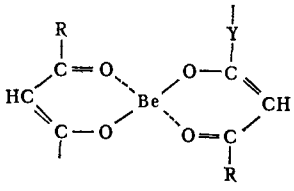
IV





V

лиганда и плотностью упаковки полимерных цепей. При одинаковой структуре координационных узлов с увеличением длины метиленовых мостиков — $(CH_2)_n$— (n=0,2,4,8) между хелатирующими группами, а также при наличии атома кислорода, метиленовой, этиленоксидной или диэтиленоксидной группы между фенильными ядрами 4,4′-*бис*-(ацетоацетил)дифенила гибкость макромолекул увеличивается, а следовательно, возрастают растворимость, способность к волокнообразованию и уменьшается термостойкость К. п. При повышенных темп-рах полимеры с Ве на основе 4,4′-*бис*-(ацетоацетил)дифенилоксида (*А*), 4,4′-*бис*-(ацетоацетил)дифенилэтана (*Б*) и себацилдиацетона (*В*) способны вступать в обменные реакции с низкомолекулярными продуктами поликоординации или др. лигандами и обменивать металл на другой. Напр., при нагревании полимера *А* с ацетилацетонатом Cu атом Ве обменивается на атом Cu. При нагревании разб. р-ров К. п. *А*, *Б* или *В* в бензоле, диметилформамиде и др. растворителях вследствие внутримолекулярного обмена между звеньями полимеров по связям Ме — О они легко деструктируются с образованием макроциклов, к-рые при нагревании в конц. р-рах или в массе при более высокой темп-ре снова превращаются в К. п. Эти полимеры разрушаются минеральными к-тами уже при комнатной темп-ре, а щелочами — при 100 °С; органич. к-ты и NH_3 оказывают меньшее деструктирующее действие.



Темп-ра плавления и термостойкость К. п. на основе 4,4′-*бис*-(ацетоацетил)дифенилоксида, 4,4′-*бис*-(ацетоацетил)дифенилметана и 1,1,2,2-тетраацетилэтана уменьшаются для каждого ряда полимеров в зависимости от металла в след. порядке: Be>Mg>Ca>Zn, т. е. с увеличением радиуса атомов металлов, относящихся к одной группе периодич. системы. Термостойкость К. п. с другой структурой координационного узла также зависит от природы металла, однако сделать четкий вывод о влиянии природы металла пока не представляется возможным. К. п. бериллия и цинка часто устойчивее К. п. с другими металлами. Напр., К. п. с атомом Zn на основе *бис*-(тиопиколиламид)дифенила или *бис*-(тиопиколиламид)дифенилсульфона устойчивы до ~400 °С, а аналогичные К. п. с атомом Cu разлагаются соответственно при 290 и 340 °С. К. п. на основе *n*-(1,3-бутадион)-N-фенилглицина с Be и Zn устойчивы соответственно до ~450 °С и ~400 °С, аналогичный К. п. с атомом Cu — только до ~240 °С.

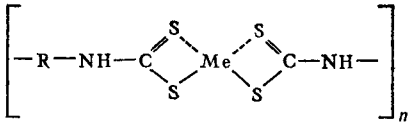
Многие К. п. проявляют повышенную магнитную восприимчивость. Магнитный момент полихелатов на основе *бис*-(5-салицилальдегид)метана и Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} или Fe^{2+} равен соответственно 1,72; 2,80; 3,84 и 4,79μ*B*. В зависимости от структуры исходного полимера магнитный момент К. п. полишиффовых оснований с Cu^{2+}, Co^{2+} и Fe^{2+} лежит соответственно в пределах 1,45—1,79, 4,01—4,25 и 3,72—5,32 μ*B*.

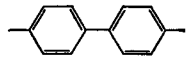
Для ряда К. п. характерно наличие узкого и широкого сигналов ЭПР. Концентрация неспаренных электронов достигает 10^{19}—10^{21} *спин* на 1 *г*. *g*-Фактор узкого сигнала для К. п. близок *g*-фактору свободного электрона. Ширина и форма широкого сигнала ЭПР определяются, по-видимому, природой металла. Полифталоцианины меди характеризуются концентрацией неспаренных электронов 10^{20}—10^{21}; *g*-фактором 2,03—2,07; шириной линии 10,3—17,1 *ка/м* (130—215 *э*).

Ряд К. п. обладает полупроводниковыми свойствами. Так, уд. электрич. проводимость (σ) К. п. на основе метилен- и этилен-*бис*-тиокарбаминовых к-т и Cu^{2+} составляет соответственно $16{,}5\cdot10^{-3}$ и 0,3 *сим/м* ($1{,}65\cdot10^{-4}$ и $3\cdot10^{-3}$ *сим/см*) при 27 °С, энергия активации проводимости (Δ*E*) 0,69 и 3,44 *эв*. Для К. п. на основе метилен-*бис*-тиокарбаминовой к-ты и Co^{2+} $\sigma_{27°C} = 25\cdot10^{-9}$ *сим/м* ($2{,}5\cdot10^{-10}$ *сим/см*), Δ*E*=1,7 *эв*; для полимерных фталоцианинов и порфиразинов $\sigma_{27°C}=10^{-3}$—1 *сим/м* (10^{-5}—10^{-2} *сим/см*), Δ*E*=0,5—0,7 *эв*.

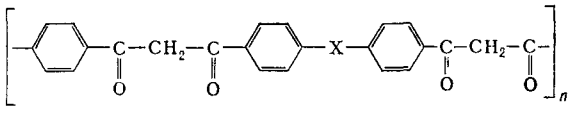
Нек-рые К. п. проявляют каталитич. активность. Напр., полифталоцианины Cu — катализ. разложения H_2O_2 и окисления кумола. По каталитич. активности они приближаются к перекиси марганца — наиболее активному катализ. разложения H_2O_2. Высокой каталитич. активностью при разложении гидразина, превышающей в сотни раз уд. каталитич. активность полупроводниковых контактов закиси и сульфида никеля, обладают К. п. тиокарбаминовых к-т с

Cu^{2+}, Ni^{2+} или Co^{2+} (с Zn^{2+} и Cd^{2+} неактивны):

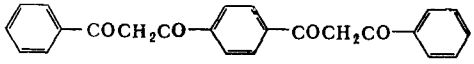


R=—$(CH_2)_2$— ; —$(CH_2)_6$— ; 

К. п. с Cu^{2+} на основе полимерных лигандов типа β-кетонов (I и II)



I, X=—O—; II, X=—CH_2—



III

или терефталоилдиацетофенона (III) катализируют распад H_2O_2 и окисление α-аскорбиновой к-ты. Каталитич. активность этих К. п. уменьшается в ряду I > II > III, т. е. с повышением прочности связи металл — лиганд.

Каталитич. активностью в окислительно-восстановительных реакциях (нитробензол — анилин, нитроциклогексан — циклогексаноноксим; ионы Ag^{2+}, Ag^{+}, Fe^{3+} — до низшей валентности или до металла) обладают К. п. на основе формальдегида с салициловым или резорциновым альдегидом, политиосемикарбазида, поли-*п*-аминостиролдиуксусной к-ты с Cu, Fe, Sn и др. металлами.

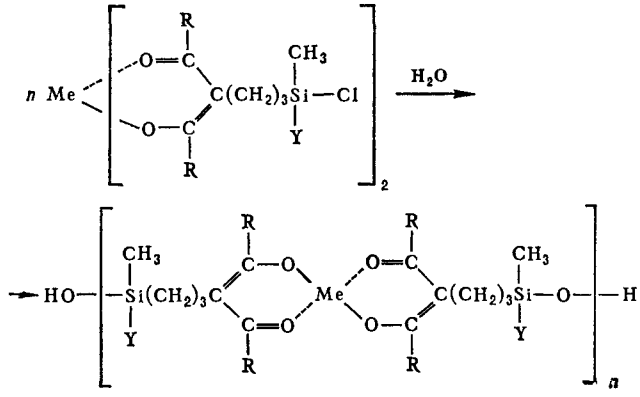
Полихелатосилоксаны

Полихелатосилоксаны получают поликоординацией или поликонденсацией.

Поликоординация полисилоксан-*бис*-(β-дикетонов) протекает по схеме:

Уд. вязкость растворов полихелатосилоксанов Be в бензоле при 20 °C и концентрации 10 *г/л* составляет 0,14—0,28; темп-ра начала деструкции выше 315 °C.

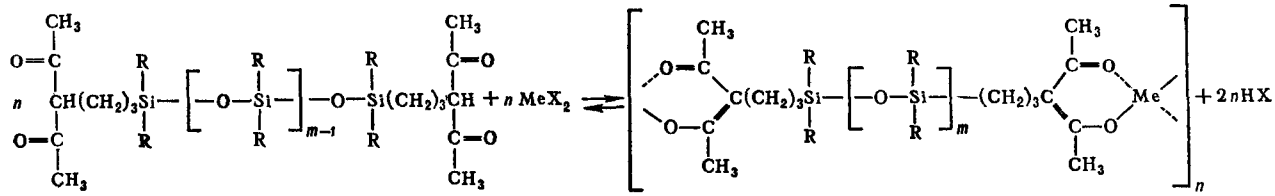
Гидролитическая поликонденсация хлорсилилхелатов протекает по схеме:



где Me=Be^{2+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Cr^{3+},
R=—CH_3, —C_6H_5, Y=—Cl, —OCH_3

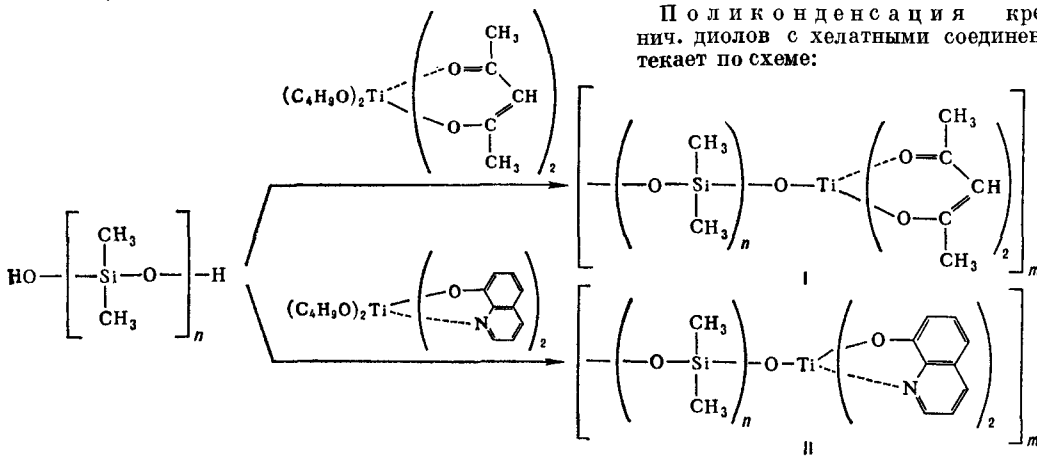
При гидролизе образуются растворимые в эфире маслообразные продукты с концевыми гидроксильными группами. Последующей поликонденсацией этих масел в вакууме при 100—200 °C получают полимеры с уд. вязкостью 0,24—0,43 (в бензоле при 20 °C и концентрации 10 *г/л*). С повышением температуры поликонденсации мол. масса образующихся полимеров возрастает, причем при ~225 °C образуются сшитые полимеры. При гидролизе полихелатосилоксанов Al получены сетчатые жесткоэластичные полимеры.

Согидролизом хлорсилилхелатов Be^{2+} и Al^{3+} и последующей поликонденсацией вязких масел получены сополимеры хелатосилоксанов Be и Al — продукты желто-коричневого цвета, растворимые в бензоле и ксилоле; т. размягч. 60 °C; уд. вязкость 0,323 (в бензоле при 20 °C и концентрации 10 *г/л*).



(R=—CH_3; —C_6H_5; *m*=1—5; Me=Be^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}; X=Hal; —OR)

Поликонденсация кремнийорганич. диолов с хелатными соединениями протекает по схеме:

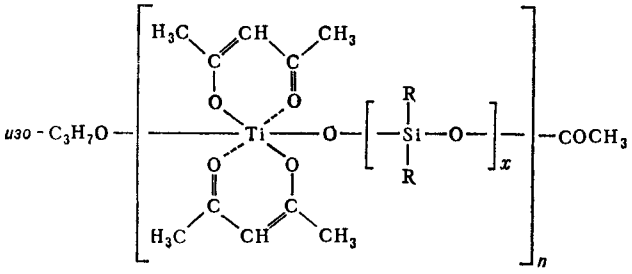


I

II

Получены эластичные полимеры красновато-коричневого цвета: I — мол. масса 58 000, т. стекл. —75 °С; II — мол. масса 97 000, т. стекл. —110 °С.

Взаимодействием *бис*-(ацетилацетонат)диизопропилтитана с диалкилдиацетоксисиланами получены полимеры общей ф-лы:

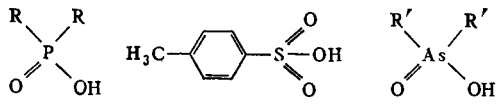


В зависимости от состава эти полимеры — вязкие жидкости или твердые продукты, частично растворимые в полярных и неполярных растворителях и способные к волокно- и пленкообразованию.

Неорганические координационные полимеры

Неорганич. К. п. по структуре и свойствам делят на две группы: 1) К. п. с обрамляющими органич. группами, 2) К. п. с обрамляющими неорганич. группами. Последние К. п.— полностью неорганич. вещества; ионные и координационные связи в них осуществляются благодаря взаимодействию ионов металла с атомами (напр., H, F, Cl), содержащими более одной неподеленной электронной пары, с низкомолекулярными неорганич. молекулами (напр., CO, H_2O, NH_3) или группами с донорными атомами (напр., $—NH_2$, —NO, —OH).

Для получения неорганич. К. п. с органич. обрамляющими группами в качестве лигандов используют алкил-(арил)фосфиновые к-ты (*а*), *п*-толуолсульфокислоту (арилсульфокислоты) (*б*), арилмышьяковые (*в*) и др. к-ты:

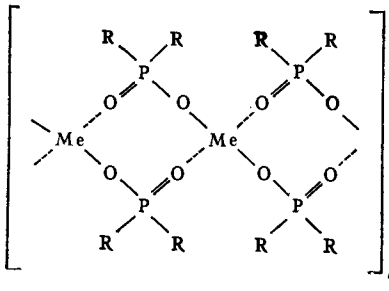


а *б* *в*

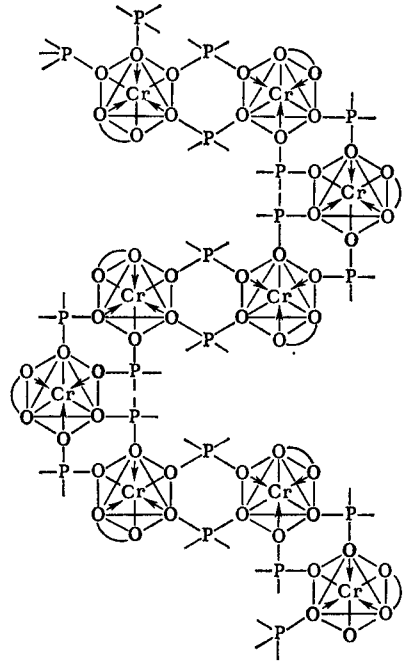
где R — алкил, арил; R′ — арил.

Подбором соответствующих обрамляющих групп предотвращают образование химич. связей между цепями. К. п. этого типа получают поликоординацией указанных лигандов с солями или карбонилами металлов в р-ре, расплаве или на границе раздела фаз.

Наиболее изучены К. п. на основе фосфиновых к-т. Полиалкил- или полиарилфосфинатам двухвалентных металлов (Zn^{2+}, Co^{2+}, Be^{2+}, Cu^{2+}) приписывают структуру сдвоенных мостиков с восьмичленными циклами:



(R=$—CH_3$, $—C_6H_5$ и др.), а полимерам с трехвалентными металлами (Cr^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+} и др.) — структуру спирально расположенных октаэдрич. звеньев.

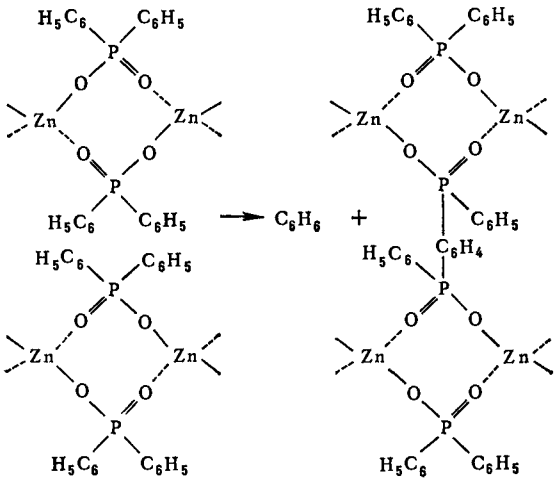


Обе структуры обеспечивают высокую гибкость полимерных цепей. Свойства К. п. зависят от природы обрамляющих органич. групп. Так, К. п. на основе диалкил-(арил)фосфиновых к-т и ацетата цинка — порошок белого цвета. К. п. на основе дифенилфосфиновой к-ты $\{Zn[OP(C_6H_5)_2O]_2\}_n$ не растворяется в воде и обычных органич. растворителях; не плавится до 450 °С. К. п. на основе диметилфосфиновой к-ты $\{Zn[OP(CH_3)_2O]_2\}_n$ растворяется в воде, но не растворяется в бензоле и хлороформе. Темп-ра плавления этого К. п. 340° С; расплав застывает в аморфную массу с т. стекл. 100 °С. К. п. на основе метилфенилфосфиновой к-ты $\{Zn[OP(CH_3)(C_6H_5)O]_2\}_n$ по физич. свойствам лежит между двумя предыдущими К. п. Он хорошо растворяется в органич. растворителях, его мол. масса 5000—10 000; т. размягч. ~200 °С. Этот К. п. характеризуется низким *индексом расплава* (2,58); из расплава и р-ров образует гибкие волокна. Полимер устойчив к действию радиации [при экспозиции 240 *ч* и мощности облучения ^{60}Co 16,5 *ма/кг* (230 000 *р/ч*) индекс расплава уменьшается лишь до 2,45]; характеризуется высокой термостойкостью на воздухе (до 440 °С), в вакууме (более 300 °С) и во влажной атмосфере.

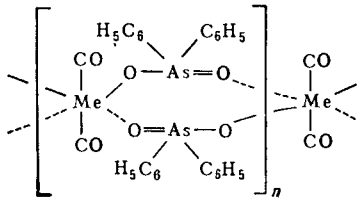
К. п. на основе дифенилфосфиновой к-ты и различных металлов характеризуются высокой термостойкостью. Так, полидифенилфосфинаты Be, Zn, Co и Cu устойчивы соответственно до 530, 490, 485 и 290 °С. Однако начало изменения массы образца не означает разрушения К. п., так как выделение летучих продуктов (бензола) обусловлено поликонденсацией с образованием сетчатых полимеров (см. ур-ние реакции в столбце 1117).

Высокой термостойкостью (до 375 °С), а также устойчивостью к гидролизу и др. химич. воздействиям характеризуется поли(аквагидроксихромдифенилфосфинат), полученный взаимодействием ацетата хрома с дифенилфосфинатом калия и последующим окислением на воздухе в присутствии воды (ф-лу см. в столбце 1101). Пленки этого полимера, пластифицированные хлорированными ароматич. углеводородами (арохлором),

имеют прочность при растяжении ок. 13,0 *Мн/м*^{2} (130 *кгс/см*^{2}).



К. п. на основе дифенилмышьяковой к-ты и карбонилов W, Cr и Fe — порошки соответственно оранжевого, зеленого и желтого цвета. К. п., содержащие W, имеют, по-видимому, линейную структуру; они растворимы в органич. растворителях. В ИК-спектрах этих К. п. имеются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям CO-группы в карбонилах металлов. Полидифениларсенаты Cr и Fe имеют, по-видимому, сильно разветвленную или сетчатую структуру, т. к. они не растворяются в органич. растворителях и в их ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения, характерные для CO-группы карбонилов металлов. Термостойкость полидифениларсенатов различных металлов невысока и уменьшается в ряду Cr, Fe, W.

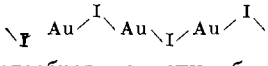


Полностью неорганич. К. п. могут быть получены из любых атомов, способных иметь 2—4 ковалентные связи, или из комбинации таких атомов. Одновалентные звенья с донорными атомами или атомы со свободной парой электронов могут участвовать в формировании полимера посредством образования координационных связей с многовалентными атомами (металлами). В результате образуются линейные, разветвленные, слоистые и сетчатые (трехмерные) полимеры. К. п. этого типа м. б. построены из элементов всех групп периодич. системы.

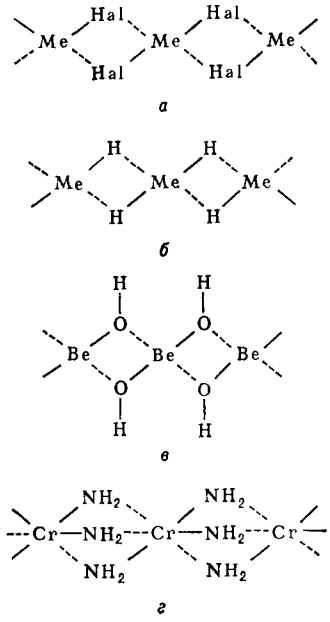
Неорганич. К. п. изучены очень мало. В отличие от внутрикомплексных полимеров, рассмотренных выше, нек-рые простейшие неорганич. К. п.— линейные макромолекулярные соединения металлов с координационным числом 2, напр. цианиды золота и серебра:

...Au—C≡N...Au—C≡N...Au—C≡N

К. п. иодида золота построен в виде зигзага [угол I — Au — I равен 180°, расстояние Au — I составляет 0,26 *нм* (2,60 Å)]:



Такие же зигзагообразные цепи образуют тиоцианат серебра $(AgNCS)_n$. Ленточные макромолекулы с четырехчленными координационными циклами образуют, напр., галогениды Cu, Pd, Pt, Mn (*а*), гидриды Be, Mg, B и др. (*б*), гидроокиси Be, Cr (*в*) и амиды Cr, Co (*г*) (Me — металл; Hal — F, Cl, Br).



Ленточные макромолекулы полимера $[PdCl_2]_n$, полученного нагреванием палладия в атмосфере хлора, построены из атомов палладия с координац. числом 4, связанных двойными мостиками атомов хлора. Расстояние между атомами палладия и хлора 0,231 *нм* (2,31Å), угол $Pd\langle^{Cl}_{Cl}$ составляет 87°. Полимер окрашен в красный цвет; т. пл. 678° С. Трифторид марганца, полученный фторированием MnF_2 при 250 °С, — ленточный полимер красного цвета; его макромолекулы построены из соединенных вершинами искаженных октаэдров Mn_2F_6. К. п. состава $[(NH_4)_2MnF_5]_n$ построен аналогичным образом. В макромолекуле полимерного аниона $(MnF_5)_n$ расстояние между атомами марганца и мостиковыми атомами фтора 0,212 *нм* (2,12Å), а для атомов фтора, не входящих в основную цепь, 0,185 *нм* (1,85Å).

К. п. $[KCu_2(CN)_3H_2O]_n$ имеет слоистую структуру, плоскости к-рой состоят из шестиугольников состава $Cu(CN)_6$. Полимерный оксинитрид $[TaON]_n$ — мягкое графитоподобное вещество, устойчивое до 900 °С.

Элементы с большими координационными числами, как правило, образуют трехмерные полимеры. Напр., хлорид серебра $[AgCl]_n$ — пластичный нерастворимый полимер трехмерной структуры (координационное число Ag равно 6). Расстояние Ag—Cl равняется 0,277 *нм* (2,77Å); это означает, что связь преимущественно ковалентна, ее длина меньше суммы ионных радиусов [0,307 *нм* (3,07Å)].

Применение координационных полимеров

К. п. предложено применять: в качестве катализаторов восстановления нитросоединений до аминов или оксимов, ионов Ag^+, Ag^{2+}, Fe^{3+}, Sn^{4+} до ионов низшей валентности или до металлов; для приготовления лаков, образующих термостойкие покрытия, герметиков, клеев для модификации физико-химич. и механич. свойств полимеров, а также для повышения их термостойкости; в качестве селективных ионообменников, напр. частично гидролизованный триаллилфосфат используют для селективного извлечения тория и урана из продуктов их деления, полигидроксамовые к-ты — высокоселективные сорбенты по отношению к трехвалентному иону железа, полимеры с глиоксимными группами селективны к ионам никеля, и др.

Лит.: Берлин А. А., в сб.: Успехи химии и технологии полимеров, под ред. З. А. Роговина, сб. 3, М., 1960; Коттон М. М., там же, с. 122, Берлин А. А., Матвеева Н. Г., Усп. химии, 29, № 3, 277 (1960); Родэ В. В., Рухадзе Е. Г., Терентьев А. П., там же, 32, № 12, 1488 (1963), Матвеева Н. Г., Хим. пром-сть, № 12, 897 (1962), Хайдуки И., Усп. химии, 30, № 9, 1124 (1961); Виноградова С. В., в сб. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, М., 1966, Kiehne H., Gummi, Asbest, Kunststoffe, 15, № 10, 969 (1962), Басоло Ф., Джонсон Р., Химия координационных соединений, пер. с англ., М., 1966, Родэ В. В., в сб. Прогресс полимерной химии, М., 1969, Толстогузов В. Б., Неорганические полимеры, М., 1967, Синявский В. Г., Селективные иониты, Киев, 1967; Блок Б., в кн. Неорганические полимеры, под ред Ф. Стоуна и В. Грехема, пер. с англ., М., 1965, с. 348. *Н. Г. Матвеева.*

КОПАЛЫ ПРИРОДНЫЕ — см. *Смолы природные.*

КОРДНЫЕ НИТИ И ТКАНИ (cord threads and cloth, Kordfäden und Gewebe, fils et tissu du cord) — текстильные материалы, применяемые для изготовления каркаса и брекера автомобильных и авиационных шин, а также нек-рых резино-технич. изделий (транспортных лент, приводных ремней и др.). В производстве шин используют преимущественно кордные ткани (К. т.), а в производстве резино-технич. изделий, кроме того, кордные нити (К. н.) и шнуры.

К. н. изготавливают из высокомолекулярных соединений, металлов, алюмосиликатов. Здесь рассмотрены К. н. только из полимерных материалов.

Для производства К. н. используют различные химические волокна — вискозные, полиамидные, полиэфирные и др. К. н. могут быть нитями первой или второй крутки, однородными (состоящими из одинаковых по химическому составу элементарных волокон) и неоднородными.

К. т.— это ткани полотняного переплетения с основой из крученых К. н. различной толщины (наиболее часто применяют нити 125—500 *текс*) и очень редким утком из хлопчатобумажной пряди или тонких вискозных или полиамидных нитей (ок. 15—25 *текс*). Такое построение К. т. обусловлено конструкцией каркаса шины, в к-ром напряжения направлены параллельно нитям основы. Так. обр., эксплуатационные свойства К. т. практически определяются свойствами К. н. Уток необходим лишь для того, чтобы основа ткани не распадалась в процессе переработки.

В названии марки К. т. число обозначает округленное значение разрывной нагрузки в *кгс*, а буква — химич. тип волокна. Наиболее распространенными отечественными марками капронового корда являются 12К и 23К, анидного — 13А и 23А, вискозного — 15В, 17В, 18В и 22В.

Кордный каркас составляет с резиной монолитную конструкцию. В шинах он является силовым элементом, воспринимающим практически всю нагрузку. Поэтому К. н. должны обладать высоким сопротивлением различным механич. воздействиям.

Выносливость резино-кордных изделий в условиях эксплуатации определяется не только их конструкцией и комплексом свойств основных элементов — корда и резины, но и прочностью связи между ними. В случае применения корда из химич. волокон прочная связь образуется только после специальной обработки последних адгезивами, тогда как при использовании хлопкового корда такая обработка не требуется.

Свойства и испытания кордных нитей. Качество корда определяется толщиной и скрученностью нити, ее механическими, нек-рыми физическими и химич. свойствами, а также шириной и длиной рулона ткани. Зависимость ряда механич. свойств К. н. от крутки, как правило, экстремальная, т. е. имеется оптимальная крутка для каждого материала.

Оценка механич. свойств необходима только для К. н., поскольку именно они воспринимают прилагаемое к изделию усилие. Режимы испытаний выбираются в соответствии с условиями деформационного и напряженного состояния К. н., возникающего при эксплуатации изделия. Анализ сложного напряженного состояния корда и механизма его разрушения в шине позволяет дифференцировать величины и характер нагружения элементов каркаса.

При наезде шины на препятствия в К. н. возникают высокие деформации и напряжения. Поэтому необходимо определять пределы сопротивления корда различным однократным воздействиям. При эксплуатации на ровных участках дорог К. н. претерпевают небольшие, но многократно повторяющиеся нагрузки, что обусловливает необходимость оценивать усталостные характеристики К. н. Для оценки изменения размеров шин при эксплуатации (т. наз. разнашивания шин) необходимо определять релаксационные характеристики К. н. При качении шины на границе резина — корд возникают деформации сдвига и сжатия, сопровождающиеся большим теплообразованием и приводящие к расслоению каркаса. Поэтому нужно оценивать адгезию корда к резине.

Механич. свойства резино-кордных изделий определяют при полуцикловых, одноцикловых и многоцикловых испытаниях (цикл включает стадии нагрузки, разгрузки и «отдыха» образца). При полуцикловых испытаниях, включающих только стадию нагрузки, определяют абсолютную и относительную прочность, напряжение при разрыве и разрывную длину К. н., их относительное удлинение и модуль при растяжении, к-рый условно оценивают как нагрузку при заданном небольшом удлинении или удлинение при заданной небольшой нагрузке.

Выносливость К. н. при многократных деформациях в различных условиях определяют с помощью многоцикловых испытаний. Этот показатель оценивают по количеству циклов нагружения от начала воздействия до полного разрушения образца или по относительному падению прочности после заданного количества циклов.

При многоцикловых испытаниях К. н. многократно подвергают различным видам деформации: растяжению на приборах, наз. пульсаторами, изгибу на вибраторах, удару на копрах, сжатию и изгибу в резино-кордных образцах. Кроме того, проводят испытания на сопротивление расслоению резино-кордной системы при деформациях сдвига и сжатия, при к-рых на границе резина — корд возникают касательные напряжения. Так. обр., оценивается адгезия К. н. к резине в режиме многократного нагружения. Характеристики, получаемые при многоцикловых испытаниях, пока не стандартизованы.

Для ряда видов К. н. определяют влагостойкость или относительную потерю прочности во влажном состоянии. Нек-рые показатели свойств К. н. приведены в таблице.

Свойства кордных нитей

Показатели	Вискозный корд	Полиамидный корд	Полиэфирный корд
Прочность, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	540—780 (55—80)	780—880 (80—90)	920—960 (94—98)
Сохранение прочности в мокром состоянии, %	65—75	85—90	100
Плотность, *г/см³*	1,52	1,14	1,38
Сохранение прочности после прогрева при 200° С в течение 2 *ч*, %	70	70—95	90—95

Адгезионные связи в системе корд — адгезив — резина. Эта система характеризуется рядом особенностей: наличием двух границ раздела (адгезив — корд и адгезив — резина), разветвленностью этих границ, миграцией различных ингредиентов резиновой смеси из резины в корд и из корда в адгезив, сложным составом компонентов системы и условиями работы системы при многократных знакопеременных деформациях. На границе корд — адгезив связь обеспечивается вследствие затекания адгезива между элементарными волокнами, а также в результате образования межмолекулярного физического или химич. взаимодействия между волокнообразующим полимером и активными функциональными группами адгезива. На границе адгезив — резина под действием давления и темп-ры при обрезинивании и вулканизации между функциональными группами адгезива, полимером и ингредиентами резины в большинстве случаев возникает межмолекулярное взаимодей-

ствие. Введение в резины специальных добавок с активными функциональными группами (резорцино-формальдегидных смол, сульфохлорированного полиэтилена, аэросила и др.) приводит к существенному повышению прочности связи системы вследствие образования химич. связей на границе резины с адгезивом.

Высокомодульная пленка адгезива, превышающая по значению модуля в области малых деформаций (до 100%) обкладочную резину, может служить переходным мостиком между высокомодульным кордом и низкомодульной резиной, принимая на себя часть напряжений, возникающих в работающей системе.

Виды адгезивов для корда. Наибольшее распространение получили адгезивы на основе натурального, бутадиен-стирольного, карбоксилатного и винилпиридинового латексов (см. *Латексы синтетические*). В качестве активных добавок в латексные составы вводят белки (казеин, альбумин и др.) и синтетич. смолы (в последние годы в основном используют резорцино-формальдегидные смолы в виде фенолоспиртов или низкомолекулярных олигомеров). В пропиточные составы на основе латексов можно вводить дисперсии активных наполнителей. Это приводит к получению пленок адгезива с более высокими физико-механич. свойствами, что способствует повышению прочности связи в резино-кордной системе. Обычно применяют адгезивы след. состава (в мас. ч.): латекс — 100, резорцино-формальдегидная смола — 10—25 (иногда также канальная газовая сажа — 20—40).

Адгезивы на основе синтетич. смол находят ограниченное применение. Основную группу этих адгезивов занимают диизоцианаты, к-рые обладают большой реакционной способностью. Однако работа с этими соединениями чрезвычайно затруднена вследствие их большой чувствительности к влаге и необходимости применения растворителей.

Промышленное применение получили также адгезивы на основе продукта поликонденсации эпихлоргидрина и метафенилендиамина (смола «89» и др.).

Пропитка корда адгезивами. Пропитка корда должна обеспечить отложение на нем 4—8% адгезива. Пропитанный корд сушат для удаления влаги до остаточной влажности 5—6%; при этом происходит также дальнейшая конденсация резорцино-формальдегидной смолы в пленке адгезива. Для различных типов корда технологич. процесс обработки и рецептура адгезивов различны.

Вискозный корд. Молекулы целлюлозы содержат большое число гидроксильных групп, обеспечивающих относительно хорошую адгезию к ним различных адгезивов. *Вискозные волокна* гидрофильны и хорошо смачиваются водными пропиточными составами. Содержание активных функциональных групп в адгезиве и количество резорцино-формальдегидной смолы не должны быть слишком большими, т. к. в противном случае из-за активного взаимодействия функциональных групп с целлюлозой физико-механич. свойства корда ухудшатся. Изоцианаты, смолу «89» и подобные адгезивы не применяют для обработки вискозного корда, т. к. они разрушают целлюлозу.

Вискозный корд вырабатывают в основном из волокон, неполностью отрелаксированных. Пропитка корда водными составами, оказывая на волокно пластифицирующее действие, ускоряет релаксационные процессы. При обработке вискозного корда в свободном состоянии происходит его усадка, что приводит к снижению прочности корда и значительному увеличению относительного удлинения. Поэтому пропитку или сушку корда проводят в натянутом состоянии (иногда натяжение поддерживают по всей технологической линии). Лучшие результаты получают при натяжении на стадии пропитки.

Полиамидный корд. *Полиамидное волокно* характеризуется более низкой, чем вискозное, адгезией к резинам вследствие меньшей полярности и большей гидрофобности. Для пропитки полиамидного корда применяют латексные адгезивы с более высоким содержанием резорцино-формальдегидной смолы и более высокой концентрацией пропиточных составов (18—20% вместо 11—15% для вискозного корда). Недостатки полиамидного корда — ползучесть, повышенная усадка при высоких темп-рах.

Изделия, изготовленные с применением полиамидного корда, при эксплуатации разнашиваются (увеличиваются в размерах), что снижает сроки их службы. Один из способов повышения модуля полиамидного корда и устранения разнашиваемости изделий — вытяжка его при высоких темп-рах. Поэтому технология обработки этого корда включает стадии термич. вытяжки и последующей нормализации. Темп-ра на этих стадиях для капронового и анидного корда составляет соответственно 190—200 и 220—240° С при продолжительности пребывания в каждой из зон от 20 до 60 *сек*. Натяжение при термической вытяжке составляет от 20 до 50 *н* (от 2 до 5 *кгс*) на нить в зависимости от типа корда.

Полиэфирный корд. *Полиэфирное волокно* характеризуется наиболее низкой адгезионной способностью. Полиэфирный корд не пропитывается обычными латексными адгезивами. Достаточную прочность связи с резинами удается достигнуть только при его обработке р-рами изоцианатов или водными дисперсиями блокированных изоцианов (см. *Изоцианаты*). Иногда после этого полиэфирный корд обрабатывают еще латексными адгезивами, содержащими резорцино-формальдегидные смолы. Значительное улучшение адгезионных свойств полиэфирного корда также достигается в результате высокотемпературной (220—240 °С) обработки пропитанного корда без повышенного натяжения. Проводятся работы по получению полиэфирного корда, к-рый можно обрабатывать обычными латексными адгезивами.

Технологич. процесс пропитки корда адгезивами является дорогостоящей операцией. Поэтому перспективна разработка метода крепления корда к резине, основанного на создании химич. связей между непропитанным кордом и каркасными резинами, содержащими специальные добавки.

Масштабы производства кордных нитей. В наиболее развитых странах для производства К. н. используются в основном химич. волокна, к-рые в этой отрасли промышленности неуклонно вытесняют природные волокна. При этом следует отметить тенденцию к дальнейшему росту потребления синтетических К. н. по сравнению с искусственными. Так, если в 1964 доли мирового производства К. н. из синтетических и искусственных волокон составляли соответственно 48 и 52 %, то в 1970 эти показатели достигли 65 и 35%.

Лит.: Автомобильные шины. (Конструкция, расчет, испытание, эксплуатация), под общ. ред. В. Л. Бидермана, М., 1963, Технические ткани и их применение, М., 1965, Производство шинного корда, М., 1964, Справочник резинщика, М., 1971 (раздел Армирующие материалы. Гл.— Корд и технические ткани для шинной промышленности). Узина Р. В., Хим. наука и пром-сть, 4, № 1, 42 (1959), Узина Р. В., Шинный корд. Состояние и основные пути совершенствования технологии его переработки, М., 1970 (ЦНИИТЭнефтехим).

Р. В. Узина, В. А. Берестнев.

КОРФАМ — см. *Кожа искусственная.*

КРАСИТЕЛИ полимеров (dyes, Farbstoffe, colorants) — вещества, придающие окраску полимерным материалам. К. могут быть органическими и неорганическими; последние обычно наз. неорганическими пигментами. Ниже рассматриваются К., применяемые для получения окрашенных пластмасс и резин. О красителях для волокон см. *Крашение волокон*, *Крашение волокон в массе*; о красителях для лакокрасочных материалов см. *Пигменты лакокрасочных материалов.*

Основные требования к красителям

К., применяемые для окрашивания пластмасс и резин, оценивают обычно по след. показателям: 1) устойчивость к действию света и др. атмосферных факторов; 2) термостойкость; 3) миграционная устойчивость; 4) химическая и физиологич. инертность; 5) дисперсность.

Устойчивость красителя к действию света и др. атмосферных факторов зависит не только от химич. природы самого К., но и от природы полимера, стабилизатора, антиоксиданта и др. добавок.

Требования к термостойкости К., определяемые условиями переработки окрашиваемых полимерных материалов, приведены ниже (в °С):

Полистирол и сополимеры стирола	200—240
Полиэтилен низкой плотности	200—220
Полиэтилен высокой плотности	200—250
Полипропилен	230—260
Поливинилхлорид	180—190
Аминопласты	140—150
Полиэфирные смолы для стеклопластиков	200
Резина	150—180

Наибольшей термостойкостью должны обладать К. для пластмасс, перерабатываемых литьем под давлением.

Хорошая миграционная устойчивость К. (отсутствие склонности выступать на поверхность окрашенного материала или переходить в соприкасающийся с ним неокрашенный материал) — требование, к-рому должны удовлетворять К., применяемые для пластифицированного поливинилхлорида, полиолефинов, резины (в др. материалах миграция К. не наблюдается). Миграция К. чаще всего связана с его растворением в полимере или в пластификаторе. Степень растворения зависит от химич. природы К., полимера и пластификатора, количества К. и пластификатора в полимерном материале и температурных условий его переработки.

К. должны быть химически инертны по отношению к полимерам, пластификаторам, антиоксидантам и др. добавкам и не должны оказывать влияния на скорость вулканизации резиновой смеси. Кроме того, К. должны быть устойчивы к действию к-т, щелочей и др. агрессивных сред. Физиологич. инертность особенно важна для К., применяемых при изготовлении игрушек, упаковочных материалов, соприкасающихся с пищевыми продуктами, и др. Обычно оценивают физиологич. действие как самого К., так и окрашенных изделий.

Дисперсность К. определяет качество окраски полимерного материала: равномерность распределения в нем К., интенсивность (красящую способность), устойчивость к действию света.

Органические красители

Для изготовления окрашенных пластмасс и резины применяют органич. К. двух классов — органич. пигменты и растворимые К.

Отечественная номенклатура органич. К. не всегда отражает их химич. строение. Часто в названии К. указывают лишь его цвет и приводят букву, характеризующую оттенок («Ж» — желтоватый, «З» — зеленоватый, «С» — синеватый, «К» — красноватый; усиление оттенка обозначают цифрой, напр. 2К, 4Ж).

Полимерные материалы можно окрашивать органич. красителями в различные цвета, обладающие яркостью и чистотой тона. Высокая красящая способность позволяет вводить органич. К. в полимерные материалы в небольших количествах (0,01—1%), к-рые не вызывают изменения механич. и электрич. свойств готовых изделий. Ассортимент органич. К. для нек-рых полимерных материалов приведен в табл. 1, 2.

Органические пигменты. Этот класс К.— наиболее важный для полимерных материалов. Отличительная особенность органич. пигментов — нерастворимость в

Таблица 1. Применимость органических пигментов и лаков для полимерных материалов *

Название красителя	Полистирол и сополимеры стирола	Полиолефины	Поливинилхлорид	Аминопласты	Полиэфирные смолы для стеклопластиков **	Резина
Полициклические пигменты						
Желтый антрахиноновый	–	–	–	+	+	–
Ярко-оранжевый антрахиноновый	+	+	+	–	+	+
Ярко-оранжевый антрахиноновый К	–	–	–	+	+	–
Красно-фиолетовый тиоиндигоидный	+	+	+	+	+	+
Синий антрахиноновый	+	+	+	–	+	+
Бордо перилеиовый	+	+	+	+	+	+
Розовый хинакридоновый С	+	+	+	+	+	–
Фиолетовый хинакридоновый	+	+	+	+	+	–
Фталоцианиновые пигменты						
Голубой фталоцианиновый	+	+	+	+	+	+
Голубой фталоцианиновый 2ЗУ	+	+	+	+	+	+
Зеленый фталоцианиновый	+	+	+	+	+	+
Азопигменты						
Желтый 12З	+	+	+	–	+	–
Желтый светопрочный З	–	–	–	–	+	–
Желтый светопрочный 2З	–	–	–	+	–	–
Желтый прочный	–	–	–	–	–	+
Желтый прочный 2З	–	–	–	–	–	+
Желтый прочный К	–	–	–	–	–	+
Золотисто-желтый прочный	–	–	+	–	–	+
Оранжевый прочный К	–	–	+	+	–	+
Оранжевый Ж	–	–	–	–	–	+
Розовый Ж	–	–	–	+	+	+
Алый Ж	+	–	–	–	–	–
Алый	–	–	–	+	–	–
Розовый С	–	–	–	–	–	+
Розовый 6Ж	–	–	–	–	–	+
Ярко-красный 4Ж	–	–	–	+	–	–
Ярко-красный 2С	–	–	–	–	+	–
Пигмент на основе нитрозокрасителей						
Зеленый	–	–	+	+	+	+
Пигмент на основе анилина						
Глубоко-черный	+	+	+	–	+	–
Органические лаки						
Оранжевый	–	–	–	–	–	+
Ярко-розовый	+	+	+	–	–	+
Красный ЖБ	+	+	–	–	–	–
Красный 2СМ	+	+	+	–	–	–
Рубиновый СК	+	+	+	–	–	+
Бордо СК	+	+	–	–	–	+
Бордо СМ	–	–	+	–	–	–

* «+» рекомендуются, «—» не рекомендуются ** К для полиэфирных смол должны быть устойчивы к перекисным соединениям.

Таблица 2. Применимость жирорастворимых органических красителей для полистирола и полиэфирных смол *

Название красителя	Полистирол и сополимеры стирола	Полиэфирные смолы для стеклопластиков
Желтый Ж	+	–
Оранжевый	+	+
Красный Ж	+	–
Красный С	+	+
Темно-красный Ж	+	–
Зеленый антрахиноновый 2Ж	+	–
Зеленый антрахиноновый	+	–
Чисто-голубой антрахиноновый	+	–
Ярко-синий антрахиноновый	+	–
Фиолетовый антрахиноновый	+	–
Бордо С **	+	+

* «+» рекомендуются, «—» не рекомендуются. ** Спирторастворимый краситель.

окрашиваемых средах. К классу органич. пигментов относят также органические лаки, получаемые переводом растворимых К. (см. ниже) в нерастворимое состояние. Для К., содержащих кислотные группы, это достигается осаждением их солями металлов (напр., Ba, Ca, Mn) или неорганич. основаниями (напр., гидроокисью Al), для основных красителей — осаждением веществами кислотного характера (таннином, фосфорновольфрамовой и фосфорномолибденововольфрамовой к-тами).

К органич. пигментам относятся азопигменты и азолаки, фталоцианиновые пигменты, полициклич. пигменты, а также пигменты зеленый и глубоко-черный.

Азопигменты и азолаки — моно- или дисазокрасители. Их азосоставляющие — арилиды ацетоуксусной или 2,3-оксинафтойной к-т, производные пиразолонов, диазосоставляющие — ароматич. амины, содержащие различные заместители в ядре (галоген, алкильные, метоксильные и нитрогруппы). Эти К. дают непрерывную гамму цветов от зеленовато-желтого до бордо. Азопигменты устойчивы к действию щелочей, к-т, но недостаточно стойки в органич. растворителях, в том числе в нек-рых пластификаторах; их светостойкость и миграционная устойчивость повышаются с увеличением мол. массы К. Азолаки очень чувствительны к действию щелочей и к-т и менее светостойки, чем азопигменты.

Фталоцианиновые пигменты — производные фталоцианина, имеющие синий или зеленый цвет. Пигмент голубой фталоцианиновый представляет собой фталоцианин меди, зеленый фталоцианиновый — хлорированный фталоцианин меди, зеленовато-голубой фталоцианиновый — фталоцианин, не содержащий металла, зеленые фталоцианиновые с желтоватым оттенком — хлор- и бромпроизводные фталоцианина меди. Пигменты этой группы обладают высокой красящей способностью, термостойкостью и стойкостью к химич. реагентам. По светостойкости фталоцианиновые пигменты превосходят остальные органич. К.

Полициклические пигменты — антрахиноновые, диоксазиновые, периленовые, хинакридоновые, тиоиндигоидные К. Эти пигменты дают достаточно широкую цветовую гамму, термостойки, обладают высокой красящей способностью, устойчивы к действию света. Большинство полициклич. пигментов устойчиво к миграции (исключение — тиоиндигоидные). Полициклич. пигменты приобретают все большее значение при изготовлении окрашенных полимерных материалов.

Пигмент зеленый — железная комплексная соль нитрозо-β-нафтола; не обладает ярким оттенком, но характеризуется миграционной устойчивостью и светостойкостью.

Пигмент глубоко-черный — продукт окисления анилина; обладает хорошей свето- и термостойкостью и удовлетворительной устойчивостью к миграции.

Растворимые органические красители. Для изготовления нек-рых окрашенных пластмасс (см. табл. 2) применяют жирорастворимые красители, растворяющиеся в синтетич. полимерах, жирах, маслах, ароматич. углеводородах. Желтые, оранжевые, красные К. этой группы представляют собой моноазокрасители, не содержащие сульфо- и карбоксильных групп; фиолетовые, синие и зеленые — несульфированные основания нек-рых антрахиноновых К. Черные растворимые К. (жирорастворимые индулин и нигрозин) относятся к классу азиновых К. Жирорастворимые К. обладают достаточно хорошей свето- и термостойкостью; их применяют для получения прозрачных окрашенных материалов.

Кроме жирорастворимых, ограниченное применение находят нек-рые спирто- и водорастворимые органические красители.

Неорганические пигменты

Неорганич. пигменты чаще всего делят на группы по цвету: 1) белые; 2) желтые, оранжевые, красные и коричневые; 3) синие, фиолетовые и зеленые; 4) черные. Неорганич. пигменты не растворимы в органич. растворителях и полимерах, что обусловливает их высокую миграционную устойчивость. Они превосходят органич. пигменты по термо-, свето- и атмосферостойкости, но уступают им по красящей способности. Поэтому количество неорганич. пигментов, вводимых в полимерные материалы, в среднем в 10 раз превышает количество органических. Кроющая способность (укрывистость), т. е. способность перекрывать цвет закрашиваемой поверхности, у неорганич. пигментов больше, чем у органич. К.

При использовании неорганич. пигментов получают непрозрачные окрашенные материалы. Неорганич. пигменты характеризуются высокой плотностью (4—5 *г/см*³), в среднем в 2—3 раза превышающей плотность органич. К. Подробно о свойствах неорганич. пигментов см. *Пигменты лакокрасочных материалов*. Ассортимент неорганич. пигментов для нек-рых полимеров приведен в табл. 3.

Белые пигменты применяют при изготовлении пластмасс и резин белого цвета или светлых (пастельных) тонов, а также для получения непрозрачных окрашенных материалов. Наиболее распространенные белые пигменты — двуокись титана, литопон и окись цинка.

Двуокись титана (TiO_2) — важнейший белый пигмент, обладающий исключительной термостойкостью. Пигмент существует в двух структурных модификациях — анатаз и рутил. Для полимеров рекомендуется применять преимущественно рутильную форму TiO_2. Она обладает большей кроющей способностью, чем анатазная (полная укрывистость м. б. достигнута при введении в полимер 0,5—1,0% TiO_2). Рутильную форму TiO_2 можно смешивать с более дешевыми белыми пигментами. Анатаз может ускорять фотохимич. разрушение полимеров. В его присутствии ухудшается светостойкость введенных в полимер цветных пигментов.

Литопон — смесь ZnS (30%) и $BaSO_4$ (70%). Этот пигмент обладает меньшей кроющей способностью, чем TiO_2, устойчив к щелочам, но недостаточно светостоек.

Окись цинка (ZnO) — очень яркий белый пигмент, обладающий хорошей кроющей способностью,

Таблица 3. Применимость неорганических пигментов для полимерных материалов *

Полимерные материалы	Белые			Желтые, оранжевые, красные, коричневые		Синие и фиолетовые	Зеленые	Черные (сажа)
	TiO_2	литопон	ZnO	кадмиевые	железоокисные			
Полистирол и сополимеры стирола	+	+	+	+	+	+	+	+
Полиолефины	+	+	+	+	+	+	+	+
Поливинилхлорид	+	+	+	+	+	—	+	+
Аминопласты	+	+	+	+	+	+	—	+
Полиэфирные смолы для стеклопластиков	+	—	—	+	+	+	—	—
Резина	+	+	+	—	+	+	+	+

* «+» рекомендуются, «—» не рекомендуются.

термо- и светостойкостью. ZnO может реагировать с пластификаторами, и поэтому в производстве пластмасс находит ограниченное применение.

Желтые, оранжевые, красные и коричневые пигменты представляют собой гл. обр. соединения Cd и Fe.

Желтый кадмиевый (CdS) отличается высокой интенсивностью, чистотой тона, прекрасной термостойкостью и хорошей устойчивостью к действию света. Под действием атмосферных факторов пигмент может разрушаться с образованием карбоната и сульфата кадмия. CdS разлагается при трении; поэтому при длительном перемешивании в металлич. барабанах вместе с полимером его цветовой тон может измениться. При введении CdS в поливинилхлорид, стабилизированный соединениями Pb, может образоваться черный PbS.

Кроме CdS, применяют т. наз. кадмопоны, позволяющие получать окраски от желтой до каштановой. Эти пигменты получают совместным осаждением CdS и бланфикса ($BaSO_4$). Интенсивность и яркость окраски полимерных материалов в присутствии кадмопонов меньше, чем в случае использования чистого CdS; стоимость кадмопонов ниже, чем CdS.

Красный кадмий (CdS·CdSe) м. б. различных цветов и оттенков (от желто-оранжевого до красного) в зависимости от содержания в нем CdSe. Пигменты этой группы отличаются хорошей кроющей способностью, прекрасной термо-, свето- и атмосферостойкостью и представляют особенный интерес для окрашивания полимеров, перерабатываемых при высоких температурах.

Железоокисные красные (редоксайд) и коричневые пигменты (Fe_2O_3) характеризуются хорошей красящей способностью и светостойкостью. Термостойкость коричневой окиси железа ниже, чем красной.

Синие, фиолетовые и зеленые пигменты относятся в основном к соединениям Al, Co, Cr.

Ультрамарин (сложный серусодержащий алюмосиликат примерного состава $Na_6Al_4Si_6S_4O_{24}$) имеет чистый красновато-синий цвет, обладает высокой термостойкостью, хорошей устойчивостью к действию щелочей; нестоек в к-тах. Кроющая способность этого пигмента невелика. Ультрамарин не рекомендуется применять для окрашивания полимеров, содержащих соединения Pb. Иногда небольшие количества (доли процента) ультрамарина добавляют в полимерные материалы, окрашенные белыми неорганич. пигментами, для получения более чистого и яркого белого оттенка.

Синий кобальт (алюминат кобальта $CoAl_2O_4$) имеет ярко-синий цвет, обладает высокой свето- и термостойкостью, но низкой интенсивностью; устойчив к действию к-т и щелочей. Фиолетовый кобальт [фосфат кобальта $Co_3(PO_4)_2$] не отличается по свойствам от синего кобальта.

Зеленая окись хрома (Cr_2O_3) имеет блеклый зеленый цвет; обладает исключительной стойкостью к свету и др. атмосферным воздействиям, высокой термостойкостью; устойчива к действию к-т и щелочей.

Сажа — наиболее важный черный пигмент, обладающий исключительной свето-, термо- и миграционной стойкостью. Сажа электропроводна, что необходимо учитывать при окраске полимерных материалов, предназначенных для электротехнич. целей. Наиболее широко в качестве пигмента используют сажу газовую канальную (подробно о свойствах сажи см. *Наполнители резин*).

Способы окрашивания полимерных материалов

В большинстве случаев полимеры окрашивают при их переработке; нек-рые пластмассы — в процессе их получения. Для гранулированных полимеров применяют т. наз. «сухой» способ окрашивания: гранулы перед их переработкой перемешивают с порошком К. (напр., в смесительных барабанах типа «пьяной бочки» при частоте вращения 40—60 *об/мин*). При этом благодаря возникновению электростатич. заряда частицы К. равномерно распределяются на поверхности гранул. Иногда для улучшения сцепления К. с поверхностью гранул в состав полимера вводят специальные вспомогательные средства, напр. низкоплавкие парафинообразные продукты. Наилучшего распределения К. в полимере достигают в том случае, когда гранулы полимера после смешения с К. экструдируют, а экструдат вновь гранулируют.

В порошкообразные полимеры К. обычно вводят в быстроходных смесителях.

При окрашивании жидких термореактивных смол (полиэфирных, эпоксидных) целесообразно предварительно изготовлять т. наз. маточные смеси, растирая пигмент в небольшом количестве той же смолы. Затем маточную смесь постепенно разбавляют остальной смолой до получения материала с окраской необходимой интенсивности. При получении цветных резин К. вводят в каучук в процессе приготовления резиновой смеси.

Изготовление окрашенных полимерных материалов упрощается при использовании органич. пигментов в специальных выпускных формах. Последние представляют собой пасты, порошки или гранулы, содержащие К., распределенные в различных связующих. Напр., для окрашивания поливинилхлорида, полиэфирных и эпоксидных смол применяют пигментные пасты, содержащие пластификаторы, для окрашивания полиолефинов (особенно пленочных и кабельных)— гранулы, полученные с использованием низкомолекулярного полиэтилена. Применение К. в таких выпускных формах позволяет существенно улучшить распределение К. в полимерных материалах и повысить т. обр. интенсивность их окраски.

Иногда осуществляют поверхностное окрашивание мелких изделий из полимерных материалов, гл. обр. из пластмасс, погружая их в раствор К. Однако при таком способе не удается получить окраску, стойкую к действию света и к механич. воздействиям (напр., к трению).

Лит. Коган И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956, Pigmente. Hrsg. von H. Kittel, 3 Aufl., Stuttgart, 1960, Шамлетье Г., Рабатэ Г., Химия лаков, красок и пигментов, пер. с франц., т. 2, М., 1962, Беленький Е. Ф., Рискин И. В., Химия и технология пигментов, 3 изд., Л., 1960; Hayer D., Einfärben von Kunststoffen, München, 1962 (содержит исчерпывающую библиографию), Delorme J., Déribéré M., La couleur et les plastiques, P., 1960; Patterson D. [ed.], Pigments. An introduction to their physical chemistry, Amst — L.— N. Y., 1967. *З. И. Сергеева.*

КРАСКИ (paints, Farben, peintures) — лакокрасочные материалы, представляющие собой однородные суспензии пигментов в *пленкообразующих веществах*.

Классификация. К. подразделяют на след. виды: 1) масляные (на основе высыхающих масел или олиф); 2) эмалевые, к-рые часто наз. просто эмалями (основа — лаки, т. е. р-ры синтетич. олигомеров или полимеров, эфиров целлюлозы, природных смол в органич. растворителях); 3) водные, подразделяющиеся, в свою очередь, на клеевые и силикатные [основа — соответственно водные растворы растительных и животных клеев (см. *Клеи природные*), жидкого стекла]; 4) эмульсионные (основа — водные эмульсии высыхающих масел или алкидных смол, водные дисперсии синтетич. полимеров; последние К. наз. также латексными). Кроме того, К. делят по областям их применения — полиграфические, художественные и т. д. Подробно об отдельных видах К. см., напр., *Клеевые краски*, *Масляные краски*, *Силикатные краски*, *Эмульсионные краски*, *Полиграфические краски*, *Художественные краски*.

Состав. Кроме пленкообразующих веществ, пигментов и растворителей, в состав К. могут входить сиккати-

вы, пластификаторы, отвердители, наполнители, матирующие вещества, антисептики и др. добавки.

Пленкообразующие вещества обеспечивают получение покрытий, обладающих хорошей адгезией к окрашиваемой поверхности, придают покрытиям необходимые физико-механич. свойства, а также скрепляют в них частицы пигментов и наполнителей. Содержание пленкообразующих определяется требуемой консистенцией К. Пигменты сообщают покрытию на основе К. цвет, непрозрачность (укрывистость), а также повышают его прочность и защитные свойства. Содержание пигмента в К. не должно превышать т. наз. критической объемной концентрации во избежание снижения качества покрытий (см. *Пигменты лакокрасочных материалов*). В состав К. входят также летучие органич. вещества или вода, к-рые служат для растворения или диспергирования пленкообразующих веществ, а также для разбавления К. (см. *Растворители*).

Получение. Пром-сть выпускает К. в твердом (порошок, плитки), пастообразном (т. наз. густотертом) и жидком (готовом к употреблению) виде. Приготовление готовых к употреблению К. состоит из следующих операций: 1) смешение пигмента с пленкообразующим; 2) диспергирование (гл. обр. дезагрегация) частиц пигмента в полученной смеси (эту операцию наз. перетиром); 3) разбавление тертых паст до рабочей вязкости и 4) очистка К. от грубодисперсных частиц пигментов и посторонних загрязнений. При изготовлении твердых и густотертых К. две последние операции отпадают.

Смешение пигмента с пленкообразующим проводят в горизонтальных двухлопастных смесителях емкостью от 200 до 1000 *л* с Z-образной формой лопастей, к-рые вращаются в противоположных направлениях (соотношение скоростей 1 : 2). Приготовленную тестообразную массу (т. наз. пасту) выгружают в приемные вагонетки (дежи). Небольшие количества паст получают в смесителях с вертикальной подъемной планетарной мешалкой.

При изготовлении масляных и эмалевых К. с использованием пигментов, получаемых осаждением из водной среды в виде влажной массы (напр., железной лазури, свинцового крона), пигменты перед смешением с пленкообразующим сушат. Более производительный метод приготовления К. на основе таких пигментов — применение пленкообразующего, содержащего *поверхностно-активные вещества*. Последние обеспечивают вытеснение воды с поверхности пигмента и его смачивание пленкообразующим веществом. Вытесненную воду удаляют из смеси различными способами, напр. через сборники со сливным устройством.

Диспергирование частиц пигмента (перетир). Полученную в смесителях тестообразную массу подвергают тщательному перетиру на валковых краскотерочных машинах между вращающимися гранитными или стальными валками с полированной поверхностью. Чаще всего применяют машины с тремя валками, расположенными горизонтально, наклонно или вертикально (рис. 1). Каждый последующий (в направлении движения пасты) валок вращается с большей частотой, чем предыдущий. Обычно соотношение их частот вращения 1 : 2 : 4 или 1 : 3 : 9. При диаметре валков 300—400 *мм* частота вращения наиболее быстроходного из них не превышает 300 *об/мин*. Паста из загрузочной коробки поступает к щелевому зазору между первыми двумя валками, к-рые захватывают ее и продавливают через зазор. При этом валок, имеющий бо́льшую частоту вращения, снимает пасту с валка, вращающегося медленнее, и подает ее к зазору между этим валком и следующим. С последнего валка паста снимается ножом и по специальному приспособлению (т. наз. фартуку) направляется в дежу. Если при однократном пропуске пасты через валки не достигают требуемой степени перетира, операцию повторяют, уменьшая каждый раз зазоры между валками с помощью винтовых или гидравлич. прижимов. Иногда используют также машины с пятью или восьмью валками. Валковые машины легко очищать при смене различных по цвету паст, но они удобны лишь для перетира пигментов с пленкообразующими, не содержащими растворителей, т. к. последние быстро улетучиваются с открытой поверхности валков. Поэтому при изготовлении паст для эмалевых К. на таких машинах вначале готовят смесь пигмента с небольшим количеством олифы или пластификатора и только после перетира смеси добавляют в нее пленкообразующее, содержащее растворитель.

Для перетира пигментов вместо валковых краскотерочных машин все более широко используют шаровые и бисерные мельницы. Принцип работы шаровых мельниц основан на мелющем действии перекатывающихся

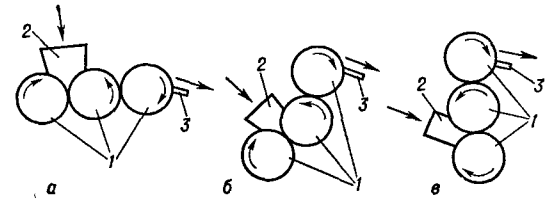


Рис. 1. Схемы расположения валков в трехвалковых краскотерочных машинах: *а* — горизонтальное, *б* — наклонное; *в* — вертикальное, *1* — валки; *2* — загрузочная коробка; *3* — нож для снятия пасты.

стальных шаров (диаметр 40—60 *мм*), заключенных во вращающийся барабан. В шаровой мельнице происходит как предварительное смешение пигмента с пленкообразующим, так и дезагрегация частиц пигмента. По окончании процесса в барабан можно ввести добавочное количество р-ра пленкообразующего и приготовить К., готовую к употреблению.

При изготовлении белых и светлых К. во избежание их загрязнения металлом применяют шаровые мельницы с футеровкой и шарами из керамики (диабаз, фарфор и др.). При получении «тощих» паст (с пониженным содержанием пленкообразующих и повышенным количеством растворителя), к-рые имеют небольшую вязкость, используют шары небольшого диаметра (10—25 *мм*), что позволяет сильно увеличить производительность аппаратов.

Конструкция шаровых мельниц проста, в них можно диспергировать любые пигменты и наполнители, в том числе и очень твердые. Герметичность установок позволяет проводить в них перетир К., содержащих летучие растворители.

Для перетира низковязких паст (суспензий) применяют шаровые мельницы с мешалкой (аттриторы) периодического или непрерывного действия (рис. 2). В этих аппаратах при вращении мешалки создается интенсивное движение шаров вокруг движущихся лопастей. Поэтому продолжительность перетира в таких мельницах в 5—8 раз меньше, а степень перетира выше, чем в обычных шаровых мельницах.

Новые бисерные мельницы непрерывного действия (рис. 3) похожи по устройству на шаровые мельницы с мешалкой и предназначены для перетира очень жидких суспензий. Они состоят из цилиндрич. корпуса с мешалкой в виде вала с насаженными на него дисками. Вал вращается с частотой 500—1500 *об/мин*. Корпус мельницы на 50—60% заполнен мелющими телами (стеклянным бисером диаметром 1—2 *мм*). Пигментная суспензия непрерывно подается насосом в нижнюю часть корпуса машины и перетирается. Из верхней части машины суспензия вытекает через сетку со щелевыми отверстиями и пропускается через фильтр для улавливания стеклянных осколков и мелкого бисера, а также

крупных частиц пигмента и загрязнений. Вместо стеклянного бисера применяют также кварцевый песок, бисер из полимерных материалов и стальные шарики диаметром 2—3 *мм*. Бисерные мельницы — высокопроизводительные машины, обеспечивающие высокую

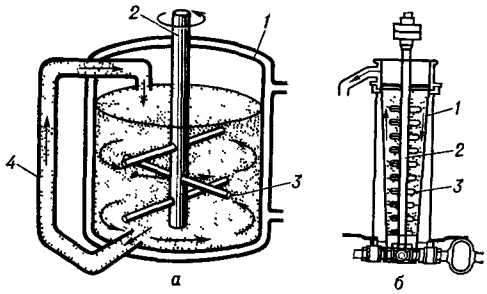
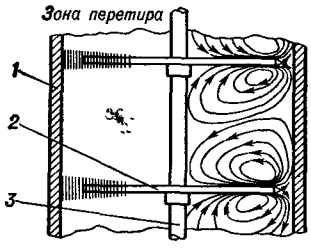


Рис. 2. Шаровые мельницы с мешалкой периодического (*а*) и непрерывного (*б*) действия для перетира пигментов: *1* — корпус, *2* — вал мешалки; *3* — лопасти мешалки; *4* — циркуляционная труба.

степень перетира. Однако они непригодны для изготовления высоковязких паст и диспергирования очень твердых пигментов и наполнителей (особенно содержащих крупные и абразивные частицы) вследствие быстрого износа бисера.



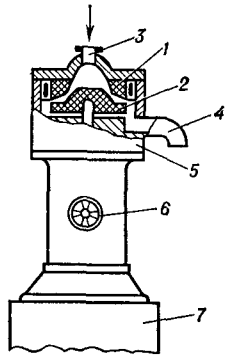


Рис. 3 (слева). Схема циркуляции смеси бисера с красочной пастой в бисерной мельнице: *1* — корпус, *2* — диски; *3* — вал.

Рис. 4 (справа). Дисковая мельница для перетира пигментов: *1* — верхний (неподвижный) диск; *2* — нижний (вращающийся) диск, *3* — загрузочная воронка; *4* — сливной патрубок; *5* — корпус, *6* — винт, регулирующий зазор между дисками, *7* — электродвигатель.

Дисковые мельницы для перетира пасты работают по принципу жерновов для размола зерна (рис. 4). Диски изготовляют из корунда, причем верхний диск (сблокированный с загрузочной воронкой) неподвижен, а нижний вращается с частотой 3000—3600 *об/мин* и для регулирования зазора между дисками может перемещаться.

Низковязкие красочные суспензии, не требующие высокой степени перетира (напр., при изготовлении эмульсионных красок), диспергируют в аппаратах с перемешивающим устройством (рис. 5). Внутри корпуса аппарата установлены статор и ротор, к-рый вращается с частотой 5000 *об/мин*. Красочная суспензия нагнетается в ротор, входит в его узкие щелевые каналы и из них с большой скоростью поступает в щелевые каналы статора, откуда выбрасывается в корпус аппарата, из к-рого снова нагнетается в ротор и т. д. Каналы статора имеют сложную форму, к-рая вызывает резкое изменение направления движения потока при его входе в статор и на выходе из него. При этом частицы пигмента ударяются о стенки статора, в результате чего происходит диспергирование.

Тонкое диспергирование нек-рых пигментов (напр., сажи, берлинской лазури) в твердых термопластичных пленкообразующих (нитроцеллюлозе, поливинилбутирале и др.) осуществляют в двухлопастных резиносмесителях (см. *Смесители*) или на фрикционных валах. Предварительно смешанные пигмент, пленкообразующее и пластификатор при прохождении через обогреваемые валы или резиносмеситель превращаются в пластичную массу, к-рую на холодных вальцах прокатывают в ленту толщиной 0,5—0,7 *мм*. После охлаждения лента легко дробится на чешуйки. Получаемые таким способом высококонцентрированные (по пигменту и пленкообразующему) пасты, наз. суховальцованными, растворяют, а затем разводят в соответствующих растворителях до нужной вязкости, получая К., готовые к употреблению.

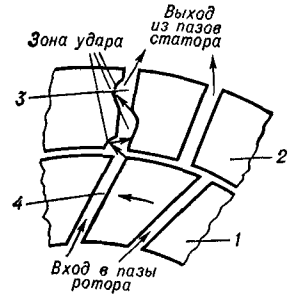


Рис. 5. Схема движения красочной суспензии в краскотерочном аппарате с перемешивающим устройством *1* — ротор, *2* — статор, *3* — каналы в статоре, *4* — каналы в роторе.

Для приготовления твердых красок тертые пасты сушат и размалывают до порошкообразного состояния (напр., при получении казеиновых красок) или раскатывают на вальцах. Образующуюся полосу разрезают на заготовки, из к-рых после подсушивания штампуют плитки, подвергаемые окончательной сушке (напр., при изготовлении акварельных красок).

Новые, т. н. *порошковые краски* представляют собой нерастворимую порошкообразную смесь пигмента, пленкообразующего и добавок. Такие К. наносят вихревым или электростатич. методом с одновременным или последующим оплавлением термопластичных или отверждением термореактивных пленкообразующих на окрашиваемой поверхности (подробно см. *Напыление*).

Разбавление тертых паст и очистка краски от загрязнений. При изготовлении К., готовых к употреблению, в густотертые пасты, полученные на краскотерочных машинах, вводят летучие разбавители до получения составов необходимой вязкости. Процесс ведут в смесителях (гомогенизаторах), снабженных мешалкой в виде пропеллера или фрезы. В этих же аппаратах проводят т. наз. колеровку (корректировку по цвету) эмалевых и нек-рых др. видов К., добавляя в них при перемешивании соответствующие пигментные пасты.

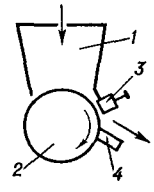


Рис. 6. Одновалковая краскотерочная машина с фильтрующим прижимным брусом: *1* — загрузочная коробка, *2* — валок, *3* — прижимной фильтрующий брус; *4* — нож для снятия пасты.

Разбавленные К. очищают от крупных частиц пигмента и загрязнений с помощью центрифуг, одновалковых краскотерочных машин с фильтрующим прижимным брусом (рис. 6), а также фильтров и др. аппаратов, сочетающих центрифугирование с последующим фильтрованием. Необходимость очистки К. отпадает, если пигмент диспергируют в пленкообразующем на машинах, обеспечивающих высокую степень перетира и снабженных фильтрующим устройством (напр., на бисерных мельницах).

Выпускаемые заводами твердые и густотертые К., а иногда и К., готовые к употреблению, перед применением разводят соответствующим разбавителем до рабочей вязкости, а затем фильтруют через металлич. сетку или сложенную в несколько слоев марлю.

Для готовых К. определяют степень перетира, цветовые характеристики, укрывистость, содержание нелетучих компонентов, вязкость, скорость высыхания и др.

(подробно см. *Испытания лакокрасочных материалов и покрытий*). К. наносят на окрашиваемую поверхность кистью, распылением, окунанием и др. методами (подробно см. *Лакокрасочные покрытия*).

К. широко применяют в различных областях народного хозяйства и в быту для защитной и декоративной окраски металлических и деревянных изделий, оштукатуренных и бетонированных поверхностей.

Лит.: Березин Б. И., Печатные краски, М.— Л., 1961, Верхоланцев В. В., Водные краски на основе синтетических полимеров, Л., 1968; Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, М., 1955; Козулин Н. А. и Горловский И. А., Оборудование заводов лакокрасочной промышленности, М.— Л., 1968, Суворовская Н. А., Производство лаков и красок, М., 1965.

М. М. Гольдберг.

КРАХМАЛ (starch, Stärke, amidon) — *полисахариды* растений общей ф-лы $(C_6H_{10}O_5)_n$, дающие при полном гидролизе глюкозу. Полисахариды К.— амилоза и амилопектин — построены из остатков D-глюкопиранозы, соединенных α-1,4-глюкозидными связями; в местах ветвления глюкозные остатки присоединены к основной цепи α-1,6-связями.

Макромолекулы амилозы представляют собой линейные или слаборазветвленные цепи (рис. 1, *а*), состоящие

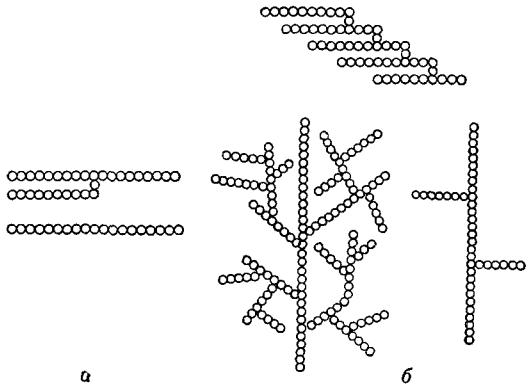


Рис. 1. Схема строения макромолекул амилозы (*а*) и амилопектина (*б*).

из 200—1000 остатков D-глюкозы; макромолекулы амилопектина сильно разветвлены (рис. 1, *б*) и содержат 600—6000 остатков D-глюкозы. Участки цепи амилозы и амилопектина приведены соответственно на рис. 2 и 3.

Методы фракционирования К. на амилозу и амилопектин основаны на: 1) лучшей растворимости амилозы в нек-рых растворителях (горячей воде, разб. щелочах, хлоральгидрате); 2) способности амилозы образовывать комплексы с нек-рыми веществами (*н*-бутанолом, циклогексанолом, изоамиловым спиртом) и осаждаться из

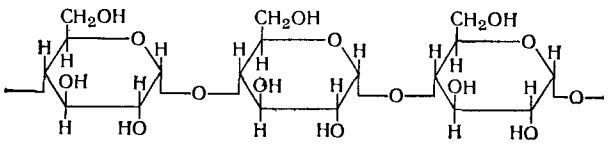


Рис. 2. Участок цепи макромолекулы амилозы.

дисперсий К. дихлорэтаном, CCl_4 и др. Амилоза и амилопектин полидисперсны по мол. массе.

Соотношение амилозы и амилопектина в К. зависит от вида растения. В среднем К. содержит 25% амилозы и 75% амилопектина. Путем селекционирования удается получать промышленные сорта кукурузы, К. к-рых содержит 55—75% амилозы. К. восковидной кукурузы содержит свыше 95% амилопектина.

К. и выделенные из него амилоза и амилопектин — белые вещества, нерастворимые в холодной воде, спирте, эфире. В теплой воде зерна К. разрушаются с образованием клейстера, этот процесс идет в три стадии. Вначале зерна К. набухают, присоединяя небольшие количества воды (эта стадия обратима). При дальнейшем повышении темп-ры объем зерен увеличивается в несколько сот раз;

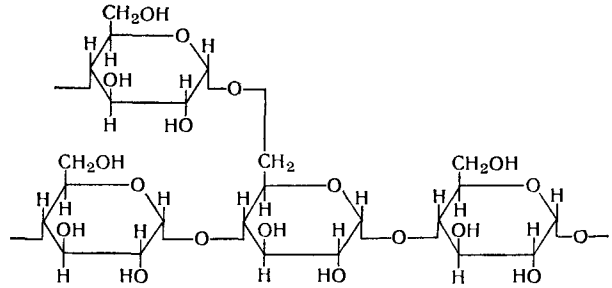


Рис. 3. Участок цепи макромолекулы амилопектина с точкой ветвления.

одновременно повышается вязкость р-ра (эта стадия необратима). Наконец, более растворимые полисахариды извлекаются водой, зерна теряют форму, превращаясь в мешочки, суспендированные в р-ре. Из крахмального клейстера и из р-ров амилозы при длительном хранении амилоза выпадает в осадок (ретроградация).

Р-ры К. оптически активны, $[\alpha]_D$ от —180 до —210°. При действии к-т К. гидролизуется вначале до *декстринов*, а при полном гидролизе — до D-глюкозы. Гидролиз К. при действии различных ферментов идет разными путями и с образованием различных продуктов (декстринов, мальтозы, глюкозы). Ферменты, гидролизующие К., наз. амилазами.

К. и его компоненты образуют ряд сложных и простых эфиров. При метилировании К. диметилсульфатом образуется продукт, гидролиз к-рого дает смесь 2,3,6-триметилглюкозы, 2,3-диметилглюкозы и 2,3,4,6-тетраметилглюкозы, по соотношению к-рых судят о степени разветвленности полисахаридов К. При действии на К. этиленоксида образуются оксиметиловые эфиры; ангидриды или хлорангидриды к-т (в присутствии оснований) образуют с К. и его компонентами ацилированные производные. Формиаты, ацетаты, пропионаты, пальмитаты и др. сложные эфиры амилозы сходны с соответствующими эфирами целлюлозы. При действии на К. азотной к-ты образуются его нитраты (нитрокрахмал), к-рые являются взрывчатыми веществами.

Амилоза легко образует нерастворимые кристаллич. комплексы со спиртами (бутиловым, амиловым и др.), жирными к-тами, фенолами, нитропарафинами, пиридином, а амилопектин — с гидроокисью алюминия.

К. окрашивается иодом в синий цвет. Амилоза дает интенсивное синее окрашивание, амилопектин — красно-фиолетовое. При нагревании до 70 °С и выше окраска иод-крахмального комплекса исчезает, а при охлаждении появляется вновь.

Качественно К. определяют, используя иодную реакцию или путем микроскопич. исследования препаратов. Количественно К. определяют негидролитич. и гидролитич. методами. Негидролитич. методы основаны на определении негидролизованного крахмала, извлеченного соответствующими растворителями (холодная соляная к-та, надхлорная, трихлоруксусная и сульфосалициловая к-ты, р-ры $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, щелочи, глицерин, формамид и др.). Далее К. осаждают спиртом и определяют весовым путем, поляриметрически или иодометрически. Гидролитич. методы основаны на определении восстанавливающих веществ (глюкозы), образующихся при гидролизе К.

К.— самый распространенный резервный материал растений; образуется в листьях растений в результате

фотосинтеза и откладывается в корнях, клубнях и семенах в виде зерен. К. в промышленном масштабе получают из картофеля и кукурузы. Меньшее промышленное значение имеет К. пшеницы, риса, сорго и др. растений. Технология производства К. зависит от вида сырья и целей, для к-рых К. производится.

Для получения картофельного К. (картофельной муки) клубни картофеля после мойки измельчают и массу перетертого картофеля (кашку) обрабатывают водой. Воду со взмученным К., т. наз. крахмальное молоко, отделяют от картофельной массы (мезги), пропускают через сита и затем отделяют К. от воды (отстаиванием в чанах и желобах или центрифугированием).

Кукурузу для получения К. вначале замачивают в горячей воде (40—50 °С), содержащей 0,15—0,3% SO_2, после чего зерно дробят для удаления ростков, к-рые отделяют от основной массы кукурузы флотационным способом. Затем кукурузную массу повторно измельчают и полученную кашку обрабатывают водой для вымывания крахмала. Крахмальное молоко отделяют от мезги, отстаивают или центрифугируют; отделившийся крахмал высушивают и измельчают.

К. широко применяют в различных отраслях пром-сти: 1) в пищевой для переработки в патоку и глюкозу, приготовления кулинарных и кондитерских изделий, в производстве колбас; 2) в бродильной (для получения этилового и *н*-бутилового спиртов, ацетона, молочной, лимонной и глюконовой к-т, глицерина и др. важных продуктов); 3) в промышленной микробиологии и фармацевтич. пром-сти (для производства антибиотиков, витаминов и др.); 4) в текстильной (для шлихтования тканей и загущения красок); 5) в бумажной (для проклеивания бумаги и картона); 6) для производства декстринов и разнообразных промышленных клеев. Из амилозы получают прочные пленки типа целлофановых, амилопектин применяют в качестве клеев и в пищевой пром-сти. Ацилированный К. используют для приготовления покрытий и загустителей, ацетилированную амилозу — в небольшом масштабе для производства пленок и волокна.

Лит. Степаненко Б. Н., Углеводы. Успехи в изучении строения и метаболизма, М., 1968; Химия углеводов, М., 1967, Химия и технология крахмала, пер. с англ., 2 изд., М., 1956; Успехи биологической химии, т. 5, М., 1963, с. 171; Химия и обмен углеводов. Сборник под ред. Б. Н. Степаненко, М., 1965, Методы химии углеводов, пер. с англ., М., 1967, Успехи химии целлюлозы и крахмала, пер. с англ., М., 1962; Methods in carbohydrate chemistry, v. 4, N. Y.— L., 1964, Badenhuizen N. P., Struktur und Bildung des Stärkekorns, B — Hamburg, 1971. *Л. И. Линевич.*

КРАШЕНИЕ ВОЛОКОН (dyeing of fibres, Färbung von Fasern, teinture des fibres). Крашение заключается в самопроизвольном переходе красителя из р-ра (красильной ванны) в волокно до установления равновесия. Скорость крашения и количество красящего вещества, поглощаемого волокном, определяются законами активированной диффузии и сорбции.

Волокна и изделия из них красят периодическим или, чаще, непрерывным методом. Т. к. время пребывания окрашиваемого материала в красильной ванне при непрерывном методе очень незначительно, то для интенсификации проникновения *красителя* в волокно последнее по выходе из ванны прогревают при высоких температурах (термозоль-процесс), запаривают (плюсовочно-запарные способы), обрабатывают в парах трихлорэтилена (вапокол-процесс), в расплавленном металле (стендфаст-процесс) или в горячем масле. Одновременно скорость крашения повышают, вводя в красильную ванну гидрофильные органич. растворители, создавая вакуум для удаления воздуха из субмикроскопических пор волокна, а также проводя процесс под давлением или при повышенных темп-рах.

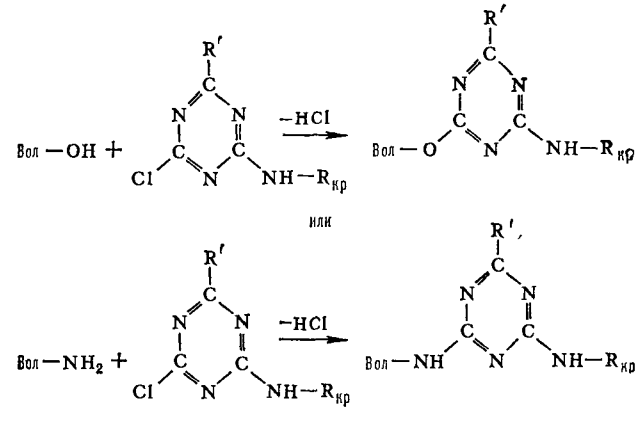
По периодич. методу крашение осуществляют в ваннах (т. наз. барках) или красильных роликовых машинах. Достоинства способа — экономное расходование красителей и вспомогательных материалов, а также хорошее проникновение красителей в толщу отдельных волокон; недостаток — длительность и трудоемкость процесса.

Перед началом крашения (по любому методу) волокнистые материалы подвергают предварительной обработке, напр. отбеливанию, к-рая способствует повышению качества и увеличению скорости крашения. По окончании процесса материал сушат и отделывают, напр. аппретируют (см. *Аппретирование*), для придания ему товарного вида.

Прямые красители представляют собой натриевые соли сульфо- и карбоновых к-т дис-, трис-, и полиазосоединений. Их применяют гл. обр. для крашения целлюлозных волокон и натурального шелка, а иногда также для полиамидных волокон и шерсти. Краситель фиксируется на волокне в основном вследствие образования водородной связи между ним и волокнообразующим полимером. Прямые красители хорошо растворяются в воде, образуя в большинстве случаев р-ры, в к-рых наряду с анионами красящих веществ присутствуют и их агрегаты. Расход красителей зависит от того, какой интенсивности окраску необходимо получить, и составляет 1—4% от массы волокна. Для снижения заряда статич. электричества на волокне и, следовательно, увеличения «выбираемости» красителя из р-ра и интенсификации процесса в красильную ванну вводят NaCl или Na_2SO_4 в количестве до 20% (от массы окрашиваемого материала), а для повышения равномерности окраски — органич. растворители типа этаноламинов из расчета 10 *кг/м*^{3}, или *г/л*. Оптимальная темп-ра красильной ванны при периодич. способе 70—90 °С.

При непрерывном способе окрашиваемый материал пропитывают р-ром красителя с концентрацией 1—20 *кг/м*^{3}, или *г/л*, при 90—95 °С, а затем запаривают в камере в течение 60—90 *сек*. Окраски прямыми красителями не обладают достаточно высокой прочностью и поэтому их закрепляют с помощью различных препаратов.

Активные красители (азокрасители, антрахиноновые или фталоцианиновые окрашенные соединения, содержащие активные группы, способные вступать в химич. реакцию с полимером) применяют для крашения целлюлозных, белковых и полиамидных волокон. Процесс состоит из двух стадий: пропитки волокнистого материала р-ром красителя и фиксации его в щелочной среде. При фиксации краситель реагирует с волокном, образуя ковалентные связи:



Окраска образующегося соединения характеризуется высокой стойкостью. Часть активного красителя (до 30%) в ванне гидролизуется водой и теряет свои красящие свойства. Гидролизованный краситель должен быть полностью удален из волокна при промывке, т. к. он

резко снижает стойкость окраски к мокрым обработкам при эксплуатации. Крашение проводят периодическим или непрерывным методом. Наиболее распространен плюсовочно-запарной способ, при к-ром материал, пропитанный р-ром красителя в присутствии бикарбоната натрия (с промежуточной сушкой или без нее), запаривают в камере.

Кубовые красители представляют собой нерастворимые в воде соединения полициклич. характера с хромофором в виде хиноидной группы. Их применяют для крашения целлюлозных волокон. Краситель удерживается в волокне вследствие своей нерастворимости в воде или за счет сил Ван-дер-Ваальса. Для приготовления красильного р-ра кубовые красители предварительно переводят в водорастворимые натриевые соли лейкосоединений восстановлением в щелочной среде гидросульфитом натрия (восстановительный способ). Лейкосоединения поглощаются целлюлозными волокнами из водных р-ров, а затем кислородом воздуха или др. окислителями переводятся в исходные кубовые красители. В зависимости от типа применяемого красителя процесс ведут при темп-рах от 30 до 80 °С.

Помимо восстановительного способа, при использовании кубовых красителей широко применяют т. наз. суспензионный способ. В этом случае волокнистый материал пропитывают высокодисперсной суспензией кубового красителя, высушивают, а затем обрабатывают щелочно-гидросульфитным р-ром. При этом нерастворимый краситель переходит в растворимую натриевую соль лейкосоединения, к-рая и диффундирует внутрь волокна при его последующем запаривании. Окисление лейкосоединения в исходный краситель и фиксация его на волокне происходят при обработке р-рами окислителей, напр. перекисью водорода.

Особую группу кубовых красителей составляют растворимые в воде препараты — кубозоли (натриевые соли сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей). Волокнистые материалы пропитывают водными р-рами кубозолей, затем различными способами (нитритным, бихроматным, запарным и т. д.) в кислой среде кубозоли гидролизуют и окисляют. В результате на волокне фиксируется первоначальный кубовый краситель, из к-рого был получен соответствующий кубозоль.

Нерастворимые в воде сернистые красители представляют собой продукты сплавления органич. соединений ароматич. ряда с серой и полисульфидами щелочных металлов. Их применяют для крашения целлюлозных волокон теми же способами, что и при использовании кубовых красителей, однако в качестве восстановителя используют не гидросульфит, а сернистый натрий. Красящая способность сернистых красителей невелика; поэтому при крашении в темные цвета берут до 20% красителя. Процесс ведут при темп-ре ок. 100 °С.

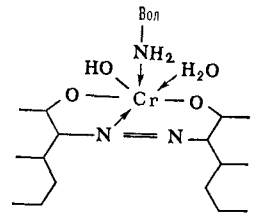
Для крашения применяют также препараты сернистых красителей, к-рые растворимы в воде. В этом случае материал пропитывают водным р-ром красителя, высушивают горячим воздухом и обрабатывают при 80—90 °С в р-ре, содержащем сернистый натрий и едкий натр. При этом через 30 *сек* краситель «проявляется», т. е. переходит в исходную (нерастворимую в воде) форму.

Нерастворимые азокрасители применяют для крашения целлюлозных волокон, а иногда для полиамидных, полиэфирных и полиакрилонитрильных волокон. Красители синтезируются непосредственно в волокне сочетанием азо- и диазосоставляющих, в качестве к-рых используют соответственно азотолы и диазосоли. При крашении волокно пропитывают щелочным р-ром азотола, высушивают и обрабатывают на холоду при pH7—9 водным р-ром диазосоставляющей.

Кроме нерастворимых азокрасителей в волокне можно синтезировать и другие органические пигменты, в частности «черный анилин». Его получают путем окислительной конденсации анилина в среде минеральной к-ты. В качестве окислителя применяют хлорат натрия и бихромат натрия или калия; катализаторы — медный купорос, железисто- и железосинеродистый калий и др. Для К. в. используют также готовые органич. пигменты. Для их фиксирования на волокне применяют различные синтетич. связующие (напр., резольные мочевино- и меламино-формальдегидные смолы).

Крашение катионными красителями позволяет получить на полиакрилонитрильных волокнах яркие и насыщенные окраски высокой прочности. Краситель в форме соли четвертичного аммониевого основания нек-рых окрашенных веществ фиксируется на волокне вследствие возникновения ионной связи Вол — $COO^-Кр^+$. Процесс по периодич. методу проводят в уксуснокислой среде в присутствии глауберовой соли и выравнивающих веществ; темп-ра ванны 95—100 °С, время крашения 60—90 *мин*. Расход красителя составляет 2—5%, уксусной к-ты 1—5%, глауберовой соли 5—15% и выравнивателя 2—6% (от массы окрашиваемого материала). При крашении полиакрилонитрильных волокон по непрерывному методу для повышения скорости крашения применяют резорцин, этиленкарбонат и др. Волокнистую массу пропитывают р-ром, содержащим 5—10 *кг/м*³, или *г/л*, красителя и 10—50 *кг/м*³, или *г/л*, названных ускорителей, после чего 60—90 *сек* запаривают.

Кислотные красители представляют собой сульфопроизводные азо-, антрахиноновых и трифенилметановых хромофорных систем. Эти красители применяют в основном для крашения белковых и полиамидных волокон. Краситель удерживается в волокне вследствие образования ионной связи Вол — $\overset{+}{N}H_3\overset{-}{S}O_3Кр$. Процесс ведут в слабокислой среде (pH 5) в присутствии глауберовой соли и выравнивателя при 85—90 °С в течение 45—60 *мин*. В группу этих красителей, кроме собственно кислотных, входят также кислотные металлокомплексные и кислотно-протравные красители, которые образуют с волокнами координационные связи (см. формулу справа). Методы крашения полиамидных волокон кислотно-протравными и кислотными красителями аналогичны. Однако в первом случае по выходе материала из основной красильной ванны проводят дополнительную операцию — хромирование («протраву») красителя в р-ре муравьиной к-ты с добавкой тиосульфата натрия для перевода хрома из шести- в трехвалентное состояние. При этом происходит проявление красителя.



Применение металлокомплексных красителей позволяет получать окраски с более высокой стойкостью к действию света и последующим мокрым обработкам, чем при использовании кислотных красителей. Процесс проводят в нейтральной или содержащей аммонийные соли ванне с добавкой выравнивающих веществ.

Дисперсные красители (нерастворимые в воде высокодисперсные органич. пигменты различного химич. строения) применяют для крашения полиамидных, полиэфирных, полиакрилонитрильных и ацетатных волокон. Краситель фиксируется на волокне вследствие возникновения физич. межмолекулярного взаимодействия. Полиамидные и диацетатные волокна окрашивают в ванне, содержащей неионогенный диспергатор. Процесс начинают при 40—50 °С и заканчивают в течение

1 *ч* при 80 °С. Полиэфирные и полиакрилонитрильные волокна, отличающиеся повышенной плотностью структуры, окрашивают, повышая темп-ру красильной ванны до 130—140 °С и применяя вещества (переносчики), разрыхляющие структуру полимера. В качестве переносчиков используют *о*-фенилфенол, дифенил, моно- и дихлорбензолы, бензойную и салициловую к-ты и т. д. Оптимальная концентрация переносчиков в красильной ванне 3—8 *кг/м*^{3}, или *г/л*.

При крашении полиэфирных волокон наибольшего эффекта достигают, применяя непрерывные методы — термозоль-процесс и вапокол-процесс. Волокно сначала пропитывают слегка загущенной высокодисперсной суспензией красителя, сушат, а затем прогревают 60—90 *сек* при 200—210 °С (термозоль-процесс) или подвергают воздействию паров трихлорэтилена (вапокол-процесс).

См. также *Крашение химических волокон в массе.*

Лит. Виккерстафф Т., Физическая химия крашения, пер. с англ., М., 1956, Беленький Л. И., Теория крашения и опыт ее практического применения, М., 1958, Мельников Б. Н., Морыганов П. В., Теория и практика интенсификации процессов крашения, М., 1969, Шмидлин Г. У., Подготовка и крашение синтетических волокнистых материалов, пер. с нем., М., 1963, Садов Ф. И., Корчагин М. В., Матецкий А. И., Химическая технология волокнистых материалов. 3 изд., М., 1968, Применение кубовых красителей, пер. с англ., М., 1957, Moryganov P. V., Melnikov B. N., Deutsche Textiltechnik, 17, H. 2, 104 (1967).

Б. Н. Мельников.

КРАШЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН В МАССЕ (spin dyeing of fibres, Spinnfärbung von chemischen Fasern, coloration des fibres chimiques dans la masse) — окрашивание прядильных р-ров или расплавов волокнообразующих полимеров. Основные преимущества метода крашения химич. волокон в массе (по сравнению с *крашением волокон* в готовом виде) — более равномерная окраска, повышение устойчивости волокон к фотохимич. деструкции, увеличение «носкости» изделий, небольшой расход красителей, а также исключение таких технологич. операций, как мокрая обработка (вызывающая ослабление и обрывы волокон) и дополнительная сушка. К числу недостатков метода крашения волокон в массе относят ограниченность гаммы расцветок из-за технологич. затруднений при замене одного красящего вещества другим и снижение экономичности процесса при выпуске значительного числа малых партий волокна (нити) различных расцветок.

Красители, применяемые для крашения волокон в массе, должны быть стойки к действию различных химич. реагентов, а в нек-рых случаях и высоких темп-р, применяемых при производстве синтетич. волокон. Степень дисперсности органич. пигментов должна обеспечивать свободное прохождение частиц пигмента через отверстия фильер, агрегативную устойчивость суспензий пигмента в водных и прядильных р-рах, а также необходимую яркость и интенсивность окраски. Обычно применяют пигменты с размером частиц до 1 *мкм*, что обусловливает минимальные изменения условий формования и физико-механич. свойств волокна (нити).

Приготовление суспензии пигмента заключается в его измельчении в водной среде в присутствии *поверхностно-активных веществ* (диспергатор НФ, сульфитцеллюлозный экстракт, вещество ОС-20) в количестве 5—20% от массы пигмента. Процесс проводят на коллоидных, вибрационных или струйных мельницах. В том случае, если на заводах химич. волокон используют высокодисперсные пигменты, необходимость в их измельчении отпадает. Для предотвращения засорения отверстий фильер из-за агрегации пигментов их водные суспензии рекомендуется подвергать гидросепарации (отстою), центрифугированию или повторной фильтрации для отделения грубодисперсной фракции. К измельченным пигментам иногда добавляют до 50% (от массы пигмента) того же полимера, из к-рого состоит окрашиваемый прядильный р-р или расплав.

Для того чтобы предотвратить замерзание водных паст диспергированных пигментов при транспортировке и хранении, в них добавляют различные антифризы (напр., гликоли, триэтаноламин), понижающие температуру замерзания дисперсионной среды. Чтобы суспензия пигмента, введенная в прядильный р-р, не расслаивалась, в последний добавляют небольшие количества стабилизаторов (напр., диспергатор НФ, берольвиско-31, вещество ОС-20).

Для получения волокон, окрашенных в светлые, средние и глубокие тона, расходуют соответственно 0,1—0,5, 0,7—1,5 и 2—3% красителя. В случае использования паст низкой концентрации (сернистых красителей) расход красителя увеличивается в 3—4 раза. При производстве матированного волокна красители чаще всего вводят в прядильный р-р или расплав после матирующего реагента. Основные типы красителей, применяемые для крашения волокон в массе, приведены в таблице.

Наиболее распространены две различные технологич. схемы крашения волокон в массе, применяемые при получении волокон как по непрерывному, так и по периодич. методу. По одной из них (крашение «по потоку») красители вводят в реакционный аппарат на стадии растворения полимера (в основном при получении искусственных волокон) или при его синтезе. Эту схему применяют главным образом при выпуске больших партий волокна, окрашенного в один цвет. Основное достоинство крашения «по потоку» — высокая равномерность окраски. К числу недостатков следует отнести необходимость очистки емкостей и трубопроводов, а также повышенный расход красителей, различных вспомогательных веществ и прядильных р-ров при переводе производства на выпуск волокна другого цвета.

По второй схеме крашения (крашение «перед формованием») красители с помощью инжекционной установки вводят в трубопровод, по к-рому готовый р-р или расплав полимера подают на прядильную машину. При этом способе не требуется больших трудозатрат при замене одного красителя на другой, что позволяет выпускать волокна с более широкой гаммой цветов, чем при крашении «по потоку». Однако равномерность окраски волокна по этому способу ниже. Этот недостаток связан

Применимость различных красителей для крашения химических волокон в массе

Вид волокна	Органические пигменты					Растворимые красители				
	азопигменты	кубовые	фталоцианиновые	сажа	сернистые	кубозоли	капрозоли	дисперсные	кислотные	ацетонорастворимые и металлосодержащие
Вискозное										
филаментная нить	+	+	+	+	—	+	—	—	—	—
штапельное	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
Медноаммиачное штапельное	+	+	+	+	—	+	—	—	—	—
Ацетатная нить	+	+	+	+	—	—	—	—	—	+
Полиамидное	—	+	+	+	—	—	+	+	+	—
Полиэфирное	—	+	+	+	—	—	+	+	+	—
Полиакрилонитрильное	—	+	+	+	—	—	—	—	—	—
Полипропиленовое	—	+	+	+	—	—	—	—	—	—
Поливинилхлоридное	—	+	+	+	—	—	—	—	—	—
Поливинилспиртовое	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—
Хлорин	+	+	+	+	—	—	—	—	—	+
Ацетохлорин	+	+	+	+	—	—	—	—	—	+

Примечание: «+» окрашивает; «—» не окрашивает.

с несовершенством приемов дозировки и при автоматизации производства устраняется.

Иногда при получении волокна по периодич. методу красящим веществом опудривают гранулят или окрашивают крошку полимера водорастворимыми красителями или лейкосоединениями кубовых красителей.

Для вискозных волокон в основном применяют способы крашения «по потоку» и «перед формованием». В первом случае процесс складывается из след. операций: 1) приготовление водной рабочей суспензии органич. пигментов заданной концентрации; 2) фильтрация суспензии; 3) подача суспензии в обезвоздушенный и отфильтрованный прядильный р-р; 4) перемешивание смеси; 5) фильтрация окрашенного р-ра и его подача на прядильную машину; 6) формование окрашенного волокна. Ацетатные волокна окрашивают в массе также способами «по потоку» и «перед формованием». При сухом методе формования получают волокна с наиболее равномерной окраской. Для волокон капрон и лавсан применяют способы окрашивания расплава «по потоку», а также опудривание гранулята и окраску крошки полимера, а для поливинилхлоридных волокон, хлорина и ацетохлорина — способы «по потоку» и «перед формованием».

Для гидрофобных синтетич. волокон, поверхностное крашение к-рых затруднено, метод крашения в массе наиболее экономичен.

В СССР уд. объем химич. волокон, окрашенных в массе, в 1970 составлял (%): для вискозного штапельного волокна — 33,1, вискозной филаментной нити — 17,4, медноаммиачного волокна — 38,5, полиамидного волокна — 16,0, ацетатной нити — 16,3, триацетатной — 25,6, полиэфирного волокна — 9,4.

Лит. Кантер Д. Ц., Окрашивание искусственных волокон в массе, М.— Л., 1941, его же, Текстильная пром-сть, № 1, 25 (1950); Кантер Д. Ц [и др.], Хим. волокна, № 3, 46 (1963), Матиссен П. П., Киселева Н. С., Производство вискозного штапельного волокна, 2 изд., М., 1958; Фодиман И. В., Журн ВХО, 11, № 1, 7 (1966), Майборода В. И [и др.], Хим волокна, № 5, 52 (1962), Бакуменко Т. Л. [и др.], там же, № 5, 70 (1965), Проскурина Л. Г. [и др.], там же, № 5, 62 (1968). *Д. Ц. Кантер.*

КРЕЗОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ — см. *Феноло-формальдегидные смолы.*

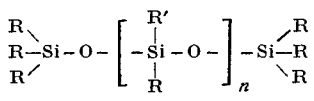
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ, силиконовые масла (organosilicon fluids, Organosilikonflüssigkeiten, fluides organosiliciques).

Содержание:

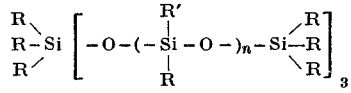
Основные типы 1141
Получение 1142
Свойства 1144
Применение 1146

Кремнийорганические жидкости — органосилоксановые олигомеры или полимеры невысокой мол. массы, способные сохранять текучесть в широком интервале темп-р.

Основные типы. Наибольшее распространение получили К. ж. с макромолекулами линейной (I) и разветвленной (II) структур с блокированными концами, чаще всего полидиметилсилоксановые ($R=R'=CH_3$), полидиэтилсилоксановые ($R=R'=C_2H_5$) и полиметилфенилсилоксановые ($R=CH_3$, $R'=C_6H_5$).

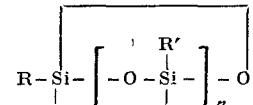


I

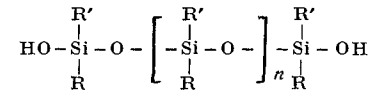


II

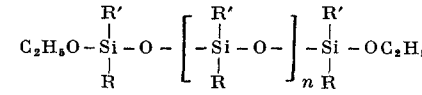
Известны также К. ж. циклич. структуры (III) и линейной структуры с концевыми функциональными группами (IV, V).



III



IV



V

К. ж. типов III, IV и V представляют ограниченный интерес для использования в качестве масел и смазок, особенно работающих при повышенных темп-рах. Соединения III в этих условиях могут полимеризоваться с образованием высокомолекулярных продуктов. К. ж. строения IV и V в условиях эксплуатации способны к поликонденсации.

Отдельную группу составляют полиалкилгидросилоксановые жидкости структуры I, III или IV, в элементарных звеньях к-рых атом кремния связан с одним углеводородным радикалом и с водородом ($R=CH_3$ или C_2H_5; $R'=H$). Такие К. ж. применяют в технике в качестве *гидрофобизаторов* и антиадгезионных материалов. Практич. интерес представляют также нек-рые индивидуальные кремнийорганич. соединения, напр. эфиры ортокремневой к-ты и фенолов или высших алифатич. спиртов.

Физич. свойства К. ж. можно изменять в широких пределах, вводя в обрамляющие органич. радикалы, связанные с атомами кремния, различные полярные группы, напр. атомы галогенов, сложноэфирную, гидроксильную или нитрильную группу. Таким путем можно повысить, напр., смазывающие свойства и термостабильность К. ж.

Получение. К. ж. получают гидролитич. поликонденсацией различных алкилхлорсиланов или их смесей. Для синтеза К. ж. типа I обычно гидролизуют смесь дифункционального и монофункционального компонента, напр. диметил. дихлорсилана и триметилхлорсилана:

$$8(CH_3)_2SiCl_2+2(CH_3)_3SiCl+9H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_6Si(CH_3)_3+18HCl$$

Т. к. скорости гидролиза диметилдихлорсилана и триметилхлорсилана различны, в составе продуктов реакции всегда содержатся, наряду с декамером, низшие и высшие члены полимергомологич. ряда, а также диметилциклосилоксаны и гексаметилдисилоксан. Для того чтобы продукты реакции были более однородны по составу, после гидролиза проводят каталитич. перегруппировку. В случае синтеза К. ж. с алифатич. группами у атома кремния катализатором перегруппировки служит конц. H_2SO_4, а для полиметилфенилсилоксановых жидкостей — KOH или гидроокиси четвертичных аммониевых оснований, т. к. H_2SO_4 вызывает при повышенной темп-ре отрыв фенильной группы от атома Si.

Для получения К. ж. вместо алкилхлорсиланов можно использовать алкилэтоксисиланы. Т. к. последние гидролизуются медленнее алкилхлорсиланов, в продуктах р-ции всегда содержится нек-рое количество этоксильных групп. Для полного завершения гидролиза и удаления этоксильных групп, к-рые ухудшают свойства К. ж., продукты реакции обрабатывают 70%-ной H_2SO_4 при нагревании. При этом одновременно происходит каталитич. перегруппировка веществ, находящихся в реакционной смеси.

К. ж., особенно полидиметилсилоксановые, получают также полимеризацией диалкилцик-

лосилоксанов в присутствии указанных выше катализаторов перегруппировки и монофункциональных соединений, обрывающих растущую цепь. Так, при полимеризации октаметилциклотетрасилоксана под действием H_2SO_4 в присутствии гексаметилдисилоксана образуются линейные полидиметилсилоксаны с блокированными концами цепи. Длина цепи получаемой К. ж. может быть довольно точно рассчитана из молекулярных соотношений взятых реагентов. Этот способ позволяет легко получать К. ж. с элементарными звеньями различного состава. Например, при сополимеризации октаметилциклотетрасилоксана с тетрафенилтетраметилциклотетрасилоксаном в присутствии гексаметилдисилоксана с катализатором КОН получают К. ж., содержащую диметилсилоксановые и фенилметилсилоксановые звенья и концевые триметилсилоксигруппы:

$$[(CH_3)_2SiO]_4+[(C_6H_5)(CH_3)SiO]_4+(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 \xrightarrow{\text{КОН}} \xrightarrow{\text{КОН}} (CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_4[Si(CH_3)(C_6H_5)O]_4Si(CH_3)_3$$

Так как КОН вызывает не только полимеризацию циклосилоксанов, но и перегруппировку цепей, распределение звеньев в полученном полимере является статистическим.

Удобный метод получения К. ж.— гетерофункциональная поликонденсация (гетерополиконденсация) олигомеров или мономеров, имеющих на концах цепи функциональные группы, с обрывающими цепь агентами. Так, при реакции α,ω-диоксиполидиметилсилоксана с триметилхлорсиланом в присутствии акцепторов HCl получают α,ω-*бис*-(триметилсилокси)полидиметилсилоксан:

$$2(CH_3)_3SiCl+HOSi(CH_3)_2[OSi(CH_3)_2]_{n-2}OSi(CH_3)_2OH+ +2C_5H_5N \longrightarrow (CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3+2C_5H_5N\cdot HCl$$

В случае использования мономеров агент обрыва вводят по достижении растущей цепью определенной длины:

$$n(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2+n(C_6H_5)(CH_3)Si(OCOCH_3)_2 \longrightarrow \longrightarrow CH_3OCOSi(CH_3)(C_6H_5)[OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)(C_6H_5)]_{n-1}OSi(CH_3)_2OC_2H_5+C_2H_5OCOCH_3$$

Для синтеза К. ж. используют также реакцию обменного разложения:

$$NaOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2ONa+2(C_6H_5)_3SiCl \longrightarrow \longrightarrow (C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(C_6H_5)_3+2NaCl;$$

$$2(C_2H_5)_3SiONa+ClSi(CH_3)_2[OSi(CH_3)_2]_{n-2}OSi(CH_3)_2Cl \longrightarrow \longrightarrow (C_2H_5)_3Si[OSi(CH_3)_2]_nOSi(C_2H_5)_3+2NaCl$$

Этот способ позволяет получить К. ж. с заданной длиной цепи, особенно в тех случаях, когда в реакцию берут индивидуальные соединения, напр. динатриевую соль 1,3-диокситетраметилдисилоксана.

Таблица 1. Свойства полидиметилсилоксановых жидкостей общей формулы $(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$ [1 *мм рт. ст.* = 133,322 *н/м²*]

Значение n	Темп-ра плавления, °C	Темп-ра кипения, °C/*мм рт ст.*	Плотность (20 °C), *г/см³*	n_D^{20}	Кинематич. вязкость при 25 °C, *мм²/сек*, или *сст*
0	—68	100/760	0,7619	1,3774	0,65
1	—86	153/760	0,8200	1,3848	1,04
2	—76	194/760	0,8536	1,3895	1,53
3	—84	229/760	0,8755	1,3925	2,07
4	—59	142/20	0,8910	1,3948	2,63
5	—78	165/20	0,911	1,3965	3,24
6	—63	186/20	0,813	1,3970	3,88

Таблица 2. Свойства неперегоняющихся полидиметилсилоксановых жидкостей различной вязкости [температура кипения выше 250 °C при давлении 70 *н/м²* (0,5 *мм рт. ст.*)]

Показатель	Кинематич. вязкость, *мм²/сек*, или *сст*				
	10	100	1000	10000	30000
Плотность (25 °C), *г/см³*	0,94	0,97	0,97	0,97	0,97
Показатель преломления n_D^{25}	1,399	1,403	1,404	—	—
Темп-ра вспышки, °C	165	315	315	315	315
ТКВ	0,57	0,60	0,62	0,61	0,61
Темп-ра застывания, °C	—65	—55	—50	—45	—45
Коэффициент теплопроводности при 50 °C, *вт/(м·°C)* [*ккал/(сек××см·°C)*]	0,134 [3,2·10⁻⁴]	0,155 [3,7·10⁻⁴]	0,159 [3,8·10⁻⁴]	— —	— —
Удельная теплоемкость, *кдж/(кг К)* [*кал/(г·°C)*]	1,42 [0,34]	1,47 [0,35]	1,47 [0,35]	— —	— —
Диэлектрич. проницаемость при 1 *кгц*	2,65	2,74	2,76	2,71	—

К. ж., полученные тем или иным способом, тщательно очищают от остатков катализатора и от возможных загрязнений, высушивают и фракционируют в вакууме или отгоняют летучие фракции и используют кубовый остаток.

Свойства. К. ж. по внешнему виду напоминают очищенные нефтепродукты, напр. минеральные масла. Для К. ж. характерны весьма ценные свойства: гидрофобность, высокая сжимаемость, физич. и химич. инертность, относительно малое изменение вязкости с изменением темп-ры, стойкость при высокой темп-ре даже в окислительной среде. Они обладают также способностью разбивать пену или снижать адгезионные свойства при нанесении на различные поверхности. Полярная силоксановая цепь молекул К. ж. экранирована неполярными органич. группами, вследствие чего силы межмолекулярного взаимодействия в К. ж. очень слабы. Диметилсилильная группа $(CH_3)_2Si$ в полидиметилсилоксанах легко вращается относительно связи кремний — кислород. Поэтому силоксановые цепи более гибки и подвижны, чем углеродные, что и обусловливает необычно малое изменение вязкости с изменением темп-ры и большую сжимаемость К. ж. В табл. 1 и 2 приведены характерные свойства полидиметилсилоксанов.

Малую зависимость вязкости от температуры (табл. 3) характеризуют температурным коэфф. вязкости (ТКВ):

$$ТКВ=(V_{38}-V_{99})/V_{38},$$

где V_{38} и V_{99} — кинематич. вязкость (в *мм²/сек*, или *сст*) при 38 и 99 °C соответственно.

Таблица 3. Кинематическая вязкость полидиметилсилоксановых жидкостей общей формулы $(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$ при различных температурах

Число атомов Si в полимерной цепи	Кинематич. вязкость, *мм²/сек*, или *сст*						ТКВ
	99 °C	38 °C	20 °C	°C	—40° C	—60 °C	
10	3,10	7,5	9,1	13,6	30,9	150,3	0,59
15	5,12	11,8	13,6	24,3	85,3	200,2	0,57
40	5,8	13,6	48,5	96,1	361,7	940,7	0,57
70	62,5	108,5	150	—	—	—	0,46
150	118	270	380	667	2020	4002	0,56
200	266	571	100	—	—	—	0,54

В интервале темп-р от —50 до 70 °C кинематич. вязкость лучших минеральных масел изменяется в 400 раз, тогда как вязкость полидиметилсилоксановых жидко-

стей, отличающихся наиболее пологой кривой зависимости вязкости от темп-ры, лишь в 30 раз. Вязкость К. ж. мало зависит также и от скорости сдвига.

Значение ТКВ зависит от природы органич. радикалов, связанных с атомом кремния. С увеличением размера органич. радикалов увеличивается вязкость К. ж. и возрастает значение ТКВ (табл. 4).

Таблица 4. Свойства кремнийорганических жидкостей, содержащих различное количество фенильных групп

Показатель	CH_3 — 90% C_6H_5 — 10%	CH_3 — 75% C_6H_5 — 25%	CH_3—55% C_6H_5—45%
Кинематич. вязкость при 25 °С, *мм²/сек*, или *сст*	100	100—150	500
ТКВ	0,62	0,76	0,83
Темп-ра застывания, °С	—60	—50	—22
Темп-ра вспышки, °С	270	300	—

Характерное свойство К. ж. — высокая сжимаемость (табл. 5). Коэфф. адиабатич. сжимаемости при 30 °С для полидиметилсилоксановых жидкостей с кинематической вязкостью 0,65 и 50 *мм²/сек*, или *сст*, составляет соответственно $1{,}74\cdot10^{-9}$ *м²/н* ($1{,}74\cdot10^{-10}$ *см²/дин*) и $1{,}09\cdot10^{-9}$ *м²/н* ($1{,}09\cdot10^{-10}$ *см²/дин*) [для метанола соответственно $1{,}08\cdot10^{-9}$ ($1{,}08\cdot10^{-10}$), бутанола $0{,}83\cdot10^{-9}$ ($0{,}83\cdot10^{-10}$), этиленгликоля $0{,}33\cdot10^{-9}$ ($0{,}33\cdot10^{-10}$)]. При сжатии К. ж. их вязкость заметно возрастает, но, в отличие от углеводородных масел, К. ж. имеют более высокое давление затвердевания.

Таблица 5. Сжимаемость (% по объему) кремнийорганических жидкостей с различной вязкостью

Давление, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	Кинематич вязкость, *мм²/сек*, или *сст*			
	полидиметилсилоксанов			полиметилфенилсилоксанов
	2	12,8	12 500	112
50 (500)	4,8	4,5	4,5	3,0
100 (1000)	8,2	7,3	7,3	5,1
200 (2000)	12,7	11,3	11,0	8,1
500 (5000)	20,1	18,1	17,7	14,0
2000 (20000)	31,5	29,1	28,1	23,0
4000 (40000)	36,7	34,3	33,5	28,9

К. ж. обладают хорошими смазывающими свойствами, однако области их применения как смазок специфичны. Так, для пар сталь — бронза, сталь — баббит, сталь — найлон полидиметилсилоксановые масла дают удовлетворительный эффект смазывания, тогда как для пар сталь — цинк, сталь — хром и сталь — кадмий лучшие характеристики достигаются с помощью полиметилфенилсилоксановых масел.

Чистые К. ж., не содержащие различных модифицирующих присадок, обычно не дают хорошего смазывания в граничных условиях, т. е. при высоких давлениях и низких скоростях. Поэтому смазочные свойства К. ж. улучшают, добавляя различные присадки, напр. высшие жирные к-ты, галогенированные органосилоксаны, органич. сернистые соединения и т. п. При этом теплостойкость К. ж. заметно не снижается.

К. ж. обладают высокими диэлектрич. свойствами. Ниже приведены нек-рые характеристики полидиэтилсилоксановой жидкости:

Диэлектрич. проницаемость при 25 °С и 1 *кгц*	2,4—2,7
Уд. объемное электрич. сопротивление при 20° С, *Том м* (*ом см*)	10 (10^{15})
при 200° С, *Гом м* (*ом см*)	10 (10^{12})
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 25 °С и 1 *кгц*	0,0001—0,0002
Электрич прочность при 60 *гц*, *Мв/м*, или *кв/мм*	14—20

Изменения частоты поля и темп-ры незначительно изменяют значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для К. ж. Общая характеристика диэлектрических свойств К. ж. показывает, что они являются малополярными диэлектриками.

Наиболее ценные и важные в практич. отношении свойства К. ж.— термич. стойкость и стойкость к окислению. При нагревании полидиметилсилоксановых масел на воздухе до 175° С не наблюдается каких-либо заметных изменений; при 200° С начинается окисление, к-рое приводит к изменению вязкости и выделению формальдегида и муравьиной к-ты. Совокупность изменений, происходящих в результате термоокисления полидиметилсилоксановых масел при 200° С, указывает на то, что при окислении метильных групп, связанных с атомами Si, образуются разветвленные (в предельном случае — сшитые) структуры. Нек-рые элементы (Cu, Pb, Se, Fe) ингибируют окисление, но, по-видимому, катализируют термич. *деполимеризацию* силоксановой цепи. Потери массы полидиметилсилоксановых масел при нагревании в присутствии указанных элементов при 225° С очень высоки. Среди образующихся в этом процессе летучих продуктов содержатся гексаметилциклотрисилоксан и октаметилциклотетрасилоксан. Другие металлы и сплавы (сталь, дуралюминий, Sn, Zn, Cd, Au) заметно на термодеструкцию не влияют. В инертной атмосфере термич. деструкция силоксановой цепи в полидиметилсилоксанах становится заметной только при 250° С.

Полиметилфенилсилоксаны более устойчивы к термич. и термоокислительной деструкции, чем полидиметилсилоксаны. Начало окислительного отщепления метильных групп в полиметилфенилсилоксанах наблюдается при 220 °С, заметное выделение формальдегида и муравьиной к-ты — при 250 °С. При этом окислительное действие кислорода воздуха направлено гл. обр. на метильные группы, т. к. концентрация ароматич. заместителей при термоокислении остается практически постоянной. Влияние различных элементов на термич. стабильность полиметилфенилсилоксанов аналогично их влиянию на полидиметилсилоксаны. Деполимеризация силоксановой цепи в полиметилфенилсилоксанах в инертной атмосфере наблюдается лишь при темп-рах выше 300 °С.

Применение. К. ж. применяют в технике в качестве гидравлич. жидкостей в различных системах гидравлич. приводов, а также в качестве среды в гидравлич. муфтах сцепления. Ввиду незначительной вязкости полидиметилсилоксановых жидкостей при низких температурах в гидросистемах можно использовать трубопроводы меньшего сечения. Поэтому общую массу гидросистемы при использовании К. ж. можно снизить на 45% по сравнению с аналогичными системами, работающими на минеральном масле. Полидиметилсилоксановые жидкости обладают гидрофобными свойствами, инертны по отношению к резинам и др. неметаллич. материалам и не совмещаются с нефтяными маслами.

Там, где требуется сочетание высоких смазочных свойств с низкой темп-рой застывания, применяют полидиэтилсилоксановые жидкости, к-рые, в отличие от полидиметилсилоксанов, хорошо совмещаются с нефтяными маслами. Такие смеси (например, жидкость ВПС) имеют хорошую смазочную способность и низкую темп-ру застывания.

Высоковязкие К. ж. применяют в разнообразных демпфирующих устройствах, в частности в гидравлич. амортизаторах, буферных устройствах и успокоителях торсионных и линейных колебаний.

Таблица 6. Свойства и области применения полидиэтилсилоксановых жидкостей отечественных марок

Марка	Кинематич. вязкость при 20 °С, *мм²/сек*, или *сст*	Темп-ра вспышки, не ниже °С	Плотность, *г/см³*	Назначение
ВПС	14 (50 °С) 700 (—50 °С)	—	—	Для гидросистем
АЖ-170	200—230 (50 °С)	250	—	Амортизаторная
№ 1	1,5—4,5	—	0,86—0,94	Теплоноситель, для гидросистем
№ 2	6—12	—	0,93—0,95	
№ 3	12—35	135	0,95—0,97	
№ 4	32—55	150	0,97—1,18	Основа масел ОКБ-122
Приборная	42—48	170	0,96—0,98	То же
№ 5	200—1000	250	0,99—1,02	Смазка при корковом литье, при прессовании резины и пластмасс
№ 5а	2100—2200	200	1,02—1,06	Демпфирующая
Смазка № 6	200—270	250	0,99—1,02	Смазка в контакте с резинами и основа для консистентных смазок
КРП	(0,24—1,5)10⁶	250	1,07—1,20	Цементирующая
Для осциллографов, типы 1—8	10—1200	110—250	—	—

Высокая сжимаемость К. ж. позволяет применять их в устройствах, известных под названием «жидких пружин». В таких устройствах имеется камера с жидкостью, к-рую при работе сжимает плунжер, диаметр к-рого мал в сравнении с диаметром камеры. Высокая сжимаемость К. ж. обеспечивает сравнительно большой ход плунжера. Такие «пружины» могут выдерживать нагрузки в несколько *т* при ходе плунжера в несколько *см*. Подобные конструкции занимают меньше места, чем стальные пружины с эквивалентной характеристикой.

Широкое распространение получили К. ж. для устранения вибраций. Каплю К. ж. помещают в подпятник стрелки прибора, подверженного вибрациям. К. ж. амортизирует колебания стрелки и удерживает ее в спокойном состоянии. Амортизация торсионных колебаний коленчатых валов двигателей достигается скольжением инерционной массы по пленке К. ж. толщиной 0,2—0,5 *мм*.

Многие К. ж. используют в качестве смазочных масел или основы для консистентных смазок, часто в сочетании с нефтяными или синтетич. органич. маслами. Такие смазки по стабильности реологич. свойств в широком интервале темп-р превосходят нефтяные масла.

При использовании К. ж. в качестве масел и основы для консистентных смазок, работающих при повышенных темп-рах, необходимо учитывать термоокислительную устойчивость К. ж. Полидиметилсилоксановые жидкости можно применять в интервале темп-р от —70 до 200° С, полидиэтилсилоксановые — от —60 до 175 °С, полиметилфенилсилоксановые — от —60 до 250 °С при длительном нагревании или до 350 °С при непродолжительном нагревании. Основные характеристики отечественных марок полидиэтилсилоксановых и полиметилфенилсилоксановых жидкостей приведены в табл. 6—9.

Таблица 7. Свойства полидиэтилсилоксановых жидкостей отечественных марок

Марка	Темп-ра кипения при давлении 130—400 *н/м²* (1—3 *мм рт.ст.*), °С	Кинематич. вязкость, *мм²/сек*, или *сст*, при различной темп-ре				
		—60 °С	—40 °С	0 °С	20 °С	60 °С
№ 1	80—110	39	15	4	2,7	1,4
№ 2	110—150	395	114	23	12	5
№ 3	150—185	542	158	29	16	6
№ 4	185—250	2173	591	86	46	17
Приборная	190	1316	426	77	44	16
№ 5	250	23400	3283	497	248	8
Смазка № 6	250	11503	2720	479	229	—

Таблица 8. Свойства полиметилфенилсилоксановых жидкостей отечественных марок

Марка	Темп-ра кипения при давлении 430—400 *н/м²* (1—3 *мм рт. ст.*), не менее °С	Темп-ра вспышки, не ниже °С	Темп-ра застывания, не выше °С
ПФМС-4	290	300	—20
Сополимер № 3	300	280	—60
ФМ-1322/300	290	300	—70
Сополимер № 2	180—300	200	—60
Сополимер № 2/300	300	310—350	—45
ФМ-1322	190	218	—70

Примечание. ПФМС-4, сополимеры № 3 и № 2/300 и ФМ-1322/300 используют в качестве основы для консистентных смазок, сополимер № 2 и ФМ-1322 — в качестве основы для масел.

Таблица 9. Кинематическая вязкость (в *мм²/сек*, или *сст*) полиметилфенилсилоксановых жидкостей отечественных марок при различной темп-ре

Марка	—40 °С	0 °С	20 °С	100 °С
ПФМС-4	—	4063	734	34
ФМ-1322/300	692	89	48	11
Сополимер № 2	3416	81	35	6
Сополимер № 3	1658	614	271	44
Сополимер № 2/300	—	561	166	17

Для смазки подшипников приборов и узлов трения машин, работающих при темп-рах от —70 до 50 °С, используют приборные масла ОКБ-122 — смеси полидиэтилсилоксановой жидкости № 4 с нефтяными маслами марок АУ и МС-14.

Ниже приведены основные характеристики масел ОКБ-122:

Плотность, *г/см³*	0,92—0,97
Кинематич. вязкость при 50 °С, *мм²/сек*, или *сст*	11—83
Темп-ра, °С	
вспышки	160—170
застывания	от —65 до —70

Консистентные смазки готовят обычно с использованием в качестве загустителей теплостойких мыл, напр. стеарата или октоата лития, мелкодисперсного аэрогеля SiO_2, сажи, графита. Можно также применять теплостойкие органич. загустители, напр. фталоцианиновые или индантреновые пигменты, арилмочевины, замещенные амиды высших жирных к-т или церезин. Консистентные кремнийорганич. смазки применяют для смазывания подшипников в приборах, вакуумных кранов, клапанов, сальников и шлифов.

Типичные предельные свойства консистентных смазок ОКБ-122, изготовленных на полидиэтилсилоксановых жидкостях, приведены ниже:

Темп-ра, °С	
каплепадения	70—160
затвердевания	—70
Синерезис при 50 °С за 48 *ч*, % (по массе)	1,5—4,0
Испаряемость при толщине слоя 0,1 *мм* при 50 °С за 100 *ч*, % (по массе)	3—3,5

К. ж. широко используют в качестве антиадгезионных смазок для прессформ. Благодаря низкому поверхностному натяжению К. ж. хорошо распределяются по всей поверхности формы. Они не разлагаются при нагревании и не дают нагара на стенках формы. Так как К. ж. плохо совмещаются с большинством органич. полимеров, однократное нанесение смазки позволяет осуществлять несколько циклов формования. Смазки наносят на формующие поверхности аэрозольным распылением или в виде эмульсий. К. ж. применяют для смазки форм при вулканизации шин, при прессовании фанеры для предотвращения присыхания клея на плитах пресса, при изготовлении форм для коркового литья, при переработке стекла и легкоплавких сплавов, при выпечке хлеба и кондитерских изделий.

Вследствие химич. инертности и термоокислительной стойкости К. ж. применяют в качестве жидкостей для глубоковакуумных диффузионных насосов. В зависимости от длины цепи К. ж. можно получать масла с требуемой темп-рой кипения (табл. 10). Наибольшее применение для этой цели получили полиметилфенилсилоксаны.

Таблица 10. Свойства кремнийорганических жидкостей отечественных марок для вакуумных насосов

Марка	Упругость пара при 20° С, *мн/м²* [*мм рт ст.*]	Темп-ра кипения при 1,3 *н/м²* (1 10^{-2} *мм рт ст*), °С	Предельный вакуум, *мн/м²* (*мм рт ст.*)
ПФМС-1	1,3—9 [(1—7) 10^{-5}]	65—75	—
ПФМС-2	0,007—0,09 [(0,5—7) 10^{-7}]	95—120	0,27 (2 10^{-6})
ПФМС-3	0,05—0,3 [(0,4—2) 10^{-6}]	94—112	1,3 (1 10^{-5})
ВКЖ-94А	0,007 [5 10^{-8}]	120—160	0,27 (2 10^{-6})
ВКЖ-94Б	0,0013—0,13 [(0,01—1) 10^{-6}]	100—150	0,27 (2 10^{-6})

Высокие диэлектрич. характеристики К. ж. позволяют широко использовать их в качестве жидких диэлектриков в трансформаторах пульсирующего напряжения, конденсаторах и в нек-рых деталях высотного радиоэлектронного оборудования. К. ж. инертны по отношению к электроизоляционным материалам и обладают стабильными диэлектрич. характеристиками в широком интервале темп-р. При введении в К. ж. инертных наполнителей, напр. аэрогеля SiO_2, получают вазелиноподобные диэлектрики.

Высокая *дугостойкость* К. ж. объясняется тем, что в результате их термич. распада образуется не уголь, а двуокись кремния, являющаяся диэлектриком. Дугостойкий консистентный диэлектрик, содержащий SiO_2 в качестве загустителя, широко применяют для герметизации авиационных свечей зажигания и для предохранения от коронного разряда. В качестве жидкого диэлектрика для пропитки конденсаторов используют К. ж. марок ФМ-1322 и калория-2 (табл. 11).

Таблица 11. Свойства жидких диэлектриков на основе кремнийорганических жидкостей при 1 *кгц* и 20 °С

Показатель	ФМ-1322	Калория-2
Диэлектрич проницаемость	2,8 (2,5) *	2,4
Тангенс угла диэлектрич потерь	0,0002 (0,0056) *	0,0003
Уд. объемное электрич. сопротивление, *Гом м* [*ом·см*]	600 (4,5) * [$6\cdot10^{13}$ ($4{,}5\cdot10^{11}$)] *	250 [$2{,}5\cdot10^{13}$]
Электрич. прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	20 (12) *	18

* Данные для 250 °С

Специфич. область использования К. ж.— применение их в качестве пеногасителей в различных процессах ферментации, в производстве бумаги, при переработке латексов, в сахарной пром-сти, в медицине. Так как К. ж. не совмещаются со многими органич. веществами, при внесении их в жидкую среду в количестве ~10^{-4} % они вытесняются на границу раздела фаз. В результате низкого поверхностного натяжения в структуре пены образуются дефекты, к-рые вызывают разрушение пузырьков и оседание пены. Нек-рые пеногасители добавляют к готовым продуктам, напр. к клеям, антифризам или масляным эмульсиям, для повышения эффективности их использования. Особое значение имеет гашение пены в нефтепродуктах и моторных маслах.

В ряде случаев пеногасители вводят не для разрушения, а для регулирования пенообразования, напр. в производстве пенополиуретанов. Наряду с К. ж. обычного типа эффективными регуляторами пенообразования оказались соединения структуры

$$R-Si\begin{cases}O(CH_2CH_2O)_m[CH_2CH(CH_3)O]_nH\\O(CH_2CH_2O)_m[CH_2CH(CH_3)O]_nH\\O(CH_2CH_2O)_m[CH_2CH(CH_3)O]_nH\end{cases}$$

Эффективность использования таких регуляторов зависит от значений m и n.

Полировальные составы, содержащие К. ж., легко распределяются по поверхности, придают ей хороший блеск, водоотталкивающие и антиадгезионные свойства. К. ж. находят также применение в косметике как составная часть кремов, лосьонов и помад. Благодаря водоотталкивающим свойствам К. ж. предотвращает контакт с кожей раздражителей, растворенных в воде.

Лит. см. при статье *Кремнийорганические полимеры*

А. А. Жданов.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ, силиконовые каучуки (organosilicon rubbers, Siloxankautschuke, caoutchoucs de silicone) — кремнийорганич. полимеры, обладающие каучукоподобными свойствами. Промышленные К. к. отечественных марок СКТ, СКТВ, СКТФ, СКТДФ, СКТФВ, СКТФТ относятся к классу полиорганосилоксанов; их макромолекулы имеют след. структуру:

$$R''O\left[-\underset{R'}{\overset{R}{Si}}-O-\right]_n R''$$

где R и R′— алкил, алкенил или арил, R″— водород, алкил или триорганосилил.

Основные типы каучуков. В теплостойком каучуке СКТ все звенья макромолекулы диметилсилоксановые ($R=R'=CH_3$). Остальные промышленные К. к. содержат небольшое количество др. звеньев (в молярной концентрации): теплостойкий каучук СКТВ — до 1% метилвинилсилоксановых ($R=CH_3$, $R'=CH_2=CH$), каучук СКТФ — 5—10% метилфенилсилоксановых ($R=CH_3$, $R'=C_6H_5$), СКТДФ — 5—10% дифенилсилоксановых ($R=R'=C_6H_5$), СКТФВ — 5—10% метилфенилсилоксановых и менее 1% метилвинилсилоксановых (все К. к. с фенильными группами — морозостойкие). В макромолекулах маслостойких каучуков СКТФТ $R=CF_3-CH_2-CH_2$, $R'=CH_3$. Наиболее распространенные силоксановые каучуки — диметилметилвинилсилоксановые (СКТВ, СКТВ-1 и др.).

Особая группа промышленных силоксановых каучуков — низкомолекулярные, или жидкие (СКТН); об их получении, свойствах и применении см. *Жидкие каучуки*, *Герметизирующие составы*.

Основные зарубежные производители К. к.: Англия (марки теплостойких каучуков — Е-301, Е-311, Е-370, силастомеры 2421, 2452—2455 и др., морозостойких каучуков — Е-360, маслостойких фторсилоксановых — LS-53, LS-63), Франция (марки RP-35, RP-60,

RP-70«HT», силастены 50, 675, 2010 и др.), ФРГ (силопрены), США, Япония.

Кроме промышленных К. к., известны также след. силоксановые эластомеры: 1) содержащие нитрилалкиленовые боковые группы (свойства этих К. к. и каучуков СКТФТ примерно аналогичны); 2) с концевыми триметилсилильными группами; эти каучуки менее склонны к самопроизвольному структурированию в смесях с аэросилом (см. ниже), чем обычные силоксановые, содержащие концевые силанольные группы.

Помимо силоксановых, существуют также след. кремнийорганические эластомеры: 1) полиариленсилоксаны, к-рые превосходят силоксановые по прочностным свойствам, тепло- и радиационной стойкости; 2) полиорганоалкиленсиланы; в отличие от силоксановых, эти полимеры не обладают склонностью к гетеролитич. деструкции основной цепи; 3) полиэлементоорганосилоксаны; нек-рые из этих полимеров, напр. борсилоксановые, обладают высокой аутогезией (о структуре макромолекул эластомеров этих трех классов см. *Кремнийорганические полимеры*); 4) поликарбораниленсилоксаны; в главной цепи макромолекулы этих термостойких полимеров наряду с атомами кислорода содержатся остатки карборана — продукта взаимодействия декаборана $B_{10}H_{14}$ с ацетиленом или его производными.

Ниже рассматриваются свойства только промышленных К. к. (гл. обр. диметилметилвинилсилоксановых).

Физические свойства каучуков. К. к. представляют собой прозрачную бесцветную легко растекающуюся желеподобную массу без запаха и вкуса. Мол. масса этих каучуков составляет $(3-8)\cdot 10^5$. Каучуки имеют широкое молекулярно-массовое распределение: $M_w/M_n=3-8$. Зависимость характеристич. вязкости (в *дл/г*) от мол. массы выражается ур-ниями: для СКТ в толуоле $[\eta]=2{,}15\cdot 10^{-4}M^{0{,}65}$, для СКТФТ в этилацетате $[\eta]=4{,}91\cdot 10^{-5}M^{0{,}715}$.

Нек-рые физич. свойства К. к. приведены ниже:

Плотность (СКТ и СКТВ), *г/см³*	0,96—0,98
Темп-ра кристаллизации, °С	
СКТ	ок. —60
СКТФВ	ниже —100
Темп-ра стеклования, °С	ок —130
Плотность энергии когезии, *Мдж/м³* (*кал/см³*)	230 (54)
Коэфф. теплопроводности, *вт/(м·К)* [*кал/(см сек °С)*]	0,17 [$4\cdot 10^{-4}$]
Уд. теплоемкость, *кдж/(кг К)* [*кал/(г·°С)*]	1,2 [0,3]
Темп-рный коэфф. линейного расширения, $°C^{-1}$	$(200-400)\ 10^{-6}$

Каучуки СКТ и СКТВ хорошо растворяются в углеводородах, сложных и простых эфирах; не растворяются в спиртах, кетонах, нитрометане, перфторбензоле. Каучуки СКТФТ растворяются в сложных эфирах и не растворяются в углеводородах.

Химические свойства каучуков. В макромолекулах К. к. имеются реакционноспособные центры трех типов: связь Si—O, концевые силанольные и боковые углеводородные группы. Для центров первых двух типов характерны гетеролитич. реакции, для последнего — гомолитические. Полярные реагенты (щелочи, амины, к-ты и др.) могут вызывать различные перегруппировки макромолекулы, напр. деструкцию с образованием циклосилоксанов (последние могут полимеризоваться), а также поликонденсацию по концевым силанольным группам с отщеплением воды. Концевые силанольные группы могут взаимодействовать с алкоксисиланами или алкоксидами металлов с отщеплением спирта, напр.:

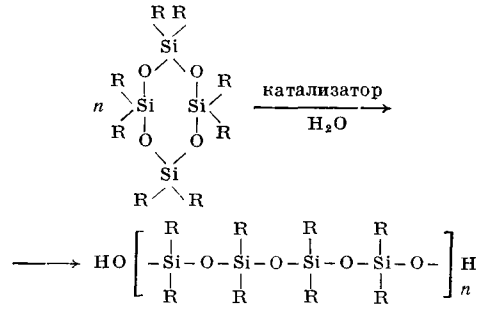
$$\geq Si-OH + ROMe \longrightarrow \geq Si-O-Me + ROH$$

где Me—Al, Si, Ti и др. Силоксановые и концевые силанольные группы могут вступать и в другие гетеролитич. реакции. Поэтому ничтожные примеси ионных соединений вызывают нежелательные изменения каучука при эксплуатации.

К. к. отличаются высокой термоокислительной стабильностью, стойкостью к действию озона и ультрафиолетового излучения. В отличие от карбоцепных каучуков, силоксановые почти не окисляются кислородом при темп-рах ниже 150 °С. При более высоких темп-рах окисляются боковые метильные группы, что приводит к деструкции и структурированию полимера.

Под действием γ-излучения К. к. структурируются — в наибольшей степени СКТ и СКТВ, в наименьшей — СКТФ. Кажущаяся энергия активации структурирования СКТ в вакууме 2,34 *кдж/моль* (0,56 *ккал/моль*), на воздухе 14,7 *кдж/моль* (3,5 *ккал/моль*); для СКТФ в вакууме 5,44 *кдж/моль* (1,3 *ккал/моль*) (на воздухе деструкция частично компенсирует структурирование). При воздействии дозы излучения, равной 7,7 *кк/кг* (30 *Мр*), резины из СКТ и СКТВ становятся хрупкими, а резины из СКТФ не изменяются даже при воздействии дозы 15,5 *кк/кг* (60 *Мр*). Ультразвук вызывает деструкцию СКТ.

Получение каучуков. В основе промышленного синтеза силоксановых каучуков лежит каталитич. полимеризация циклосилоксанов:



Технология производства К. к. включает след. основные стадии: 1) гидролиз диорганодихлорсиланов (напр., диметилдихлорсилана, его смесей с метилвинилдихлорсиланом) с образованием циклосилоксанов; 2) выделение циклосилоксанов перегонкой; 3) полимеризация циклосилоксанов (условия полимеризации зависят от типа катализатора: в присутствии щелочей или др. сильных оснований полимеризацию проводят при ~150 °С, в присутствии конц. H_2SO_4— при комнатной темп-ре); 4) удаление катализатора из готового продукта (отмывка или химич. дезактивирование).

Мономеры (диорганодихлорсиланы) должны иметь высокую степень чистоты. Присутствие в них даже незначительных (более 0,0001%) примесей монохлорсиланов приводит к образованию при полимеризации низкомолекулярных кремнийорганич. жидкостей; присутствие примесей трихлорсилана — к получению сшитого полимера, не пригодного для переработки в резину.

Принципиально возможен также и др. метод синтеза К. к.— гидролитич. поликонденсация диорганодихлорсиланов в конц. HCl. При этом подавляется образование циклосилоксанов и реакция идет в сторону синтеза линейного низкомолекулярного полисилоксана с концевыми атомами хлора, к-рый затем подвергают поликонденсации в присутствии акцептора к-ты.

К. к. выпускают гл. обр. в виде смеси с наполнителем и др. ингредиентами. Смесь (по 2—3 *кг*) упаковывают в полиэтиленовую пленку или водонепроницаемые бумажные мешки и укладывают (по 10—50 *кг*) в картонные или жестяные барабаны. Основные вредные примеси в каучуках — летучие циклосилоксаны (до 7%) и остатки катализатора полимеризации (0,0001—0,01%.

Составы и свойства резиновых смесей. Вследствие специфич. химич. природы К. к. плохо совмещаются с др. полимерами. Резиновые смеси на основе К. к. обычно содержат наполнители (20—60 мас. ч.) и вулка-

низующие агенты — перекиси (0,3—3 мас. ч.). (Здесь и далее количество ингредиентов указано в расчете на 100 мас. ч. каучука.) Пластификаторы в эти смеси, как правило, не вводят, т. к. их пластичность (обычно 0,2—0,5) достаточна для удовлетворительной переработки.

Усиливающим наполнителем служит гл. обр. высокодисперсная SiO_2 (аэросил) с уд. поверхностью (150—300)·10^3 *м²/кг* (150—300 *м²/г*). Часто аэросил применяют в сочетании с наполнителями средней активности [диатомитом, SiO_2 с уд. поверхностью 50·10^3 *м²/кг* (50 *м²/г*)] или с неактивными наполнителями (напр., TiO_2). Особенность смесей К. к. с аэросилом — склонность к самопроизвольному структурированию, обусловленная способностью концевых силанольных групп макромолекул каучуков к взаимодействию с силанольными группами, расположенными на поверхности аэросила. Для подавления структурирования в смеси вводят специальные антиструктурирующие реагенты — силанолы, различные алкоксисиланы и др. в количестве 1—10 мас. ч. Эти соединения блокируют активные силанольные группы аэросила, лишая их возможности взаимодействовать с концевыми силанольными группами макромолекулы. Смеси, не содержащие антиструктурирующих добавок, теряют пластич. свойства после нескольких часов хранения; в присутствии этих добавок смеси можно хранить не менее 6 *мес*.

Для повышения теплостойкости резин из К. к. в смеси вводят термостабилизаторы, гл. обр. Fe_2O_3 (до 10 мас. ч.), TiO_2 (до 20 мас. ч.), печную сажу (ок. 1 мас. ч.), комплексные соединения или соли церия (до 1 мас. ч.).

В качестве вулканизующих агентов для К. к. в промсти применяют перекиси бензоила, 2,4-дихлорбензоила, кумила, *трет*-бутила, *трет*-бутилпербензоат, 2,5-ди-(*трет*-бутилперокси)-2,5-диметилгексан. Первые два соединения используют для вулканизации как насыщенных каучуков (СКТ, СКТФТ), так и каучуков СКТВ; продолжительность вулканизации 5—15 *мин* при 100—120 °С. Остальные вулканизующие агенты используют только для СКТВ (15—30 *мин* при темп-рах выше 150 °С). Наиболее эффективный вулканизующий агент — перекись кумила, однако ее промышленное применение затруднено, т. к. при распаде этой перекиси образуется токсичный ацетофенон. Перекиси кумила и *трет*-бутила близки по вулканизующему действию, но последняя сильно летуча, и поэтому ее применение возможно только в адсорбированном на цеолитах виде. Наиболее перспективный вулканизующий агент для К. к.— 2,5-ди-(*трет*-бутилперокси)-2,5-диметилгексан, к-рый хотя и несколько менее активен, чем перекись кумила, но лишен недостатков, присущих другим перекисям.

Стандартные смеси на основе каучука СКТВ (молярная концентрация метилвинилсилоксановых звеньев 0,5%) имеют след. состав (в мас. ч.): каучук — 100; аэросил — 35; антиструктурирующий агент (напр., метилфенилдиметоксисилан) — 7—10; перекись кумила — 0,4.

Переработка каучуков. Смеси на основе К. к. изготовляют и перерабатывают на обычном оборудовании резиновых заводов. Чувствительность каучуков к примесям обусловливает необходимость тщательной очистки оборудования. Обычно применяют оборудование, на к-ром смеси из др. каучуков не обрабатывают. Для формования используют все принятые в резиновой промсти методы: прессование в формах, литье под давлением предварительно разогретых смесей (в этих случаях одновременно происходят формование и вулканизация; продолжительность вулканизации при литье под давлением 2—30 *сек*), шприцевание, каландрование.

Вулканизация. Известны три принципиально различных пути вулканизации силоксановых каучуков.

1. Высокотемпературная (150 °С и выше) вулканизация с применением органич. перекисей под давлением в прессе (в формах) или в котле (напр., при вулканизации шприцованных заготовок). Механизм перекисной вулканизации заключается в отрыве атома водорода от боковой метильной группы или в присоединении инициирующего радикала к боковой винильной группе макромолекулы с последующей рекомбинацией макрорадикалов.

2. Радиационная вулканизация под действием гл. обр. γ-излучения; эффективность процесса определяется типом К. к. Ниже приведены дозы излучения [в *кк/кг* (*Мр*)], необходимые для получения вулканизатов с оптимальными свойствами из смесей различных силоксановых каучуков с аэросилом:

СКТ	2,63 (10,2)
СКТВ (молярная концентрация метилвинилсилоксановых звеньев 0,1%)	1,9 (7,4)
СКТВ (молярная концентрация метилвинилсилоксановых звеньев 0,5%)	1,44 (5,6)
СКТФ (молярная концентрация фенилсилоксановых звеньев 7%)	3,97 (15,4)
СКТДФ (молярная концентрация дифенилсилоксановых звеньев 8%)	6,22 (24,1)

3. Низкотемпературная вулканизация, основанная на реакции каталитич. конденсации концевых силанольных групп макромолекулы с алкоксисиланами или гидросилоксанами. В качестве катализаторов используют диацилаты диалкилолова, амины. Скорость процесса при 0 °С невелика, при комнатной темп-ре она составляет от нескольких *мин* до 1 *сут* в зависимости от количества катализатора и структурирующего агента. Этот метод используют гл. обр. для вулканизации композиций на основе жидких К. к. (см. также *Жидкие каучуки*, *Герметизирующие составы*).

Для получения из К. к. материалов с высокой теплостойкостью и малой остаточной деформацией резины после вулканизации подвергают термостатированию (6—24 *ч* при 200—250 °С). При этом удаляются летучие продукты, образуются дополнительные узлы *вулканизационной сетки* вследствие окисления боковых метильных групп кислородом воздуха и распадаются непрочные химич. связи (напр., перекисные или углеводородные, образующиеся в результате полимеризации по винильным звеньям). Термостатирование проводят при постоянной циркуляции свежего воздуха (125 *л/мин* на 1 *кг* резины). При недостатке или избытке воздуха получить резины с оптимальными свойствами не удается. Во избежание образования пор в массе резины оптимальная темп-ра термостатирования толстостенных изделий должна достигаться постепенно.

Смеси стандартного рецепта на основе каучука СКТВ с мол. концентрацией метилвинилсилоксановых звеньев 0,5% вулканизуют в прессе 10—60 *мин* при 150 °С и термостатируют 6—24 *ч* при 200 °С.

Свойства вулканизатов. Основные физико-механич. свойства резин из К. к.: прочность при растяжении 7—9 *Мн/м²* (70—90 *кгс/см²*) [для особопрочных резин > 10 *Мн/м²* (>100 *кгс/см²*)], относительное удлинение 400—600%, остаточное удлинение < 10%. Теплостойкость (продолжительность эксплуатации резин при определенной темп-ре до падения их относительного удлинения ниже 50%) характеризуется след. данными: 150 °С — до 30 лет; 200 °С — до 6 лет; 260 °С—до 2 лет; 315 °С — до 2 *мес*; 370 °С — до 1 *нед*; 425 °С — до 2 *ч*; 480 °С — до 10 *мин*. Температуростойкость резин (прочность при растяжении в *Мн/м²*, определенная при различных темп-рах) следующая: 6 (20 °С), 5,5 (50 °С), 5 (100 °С), 4 (200 °С), 3,5 (250 °С).

Резины из К. к. превосходят резины из всех др. каучуков по морозостойкости (эластич. свойства резин из СКТФ сохраняются до темп-р ок. —100 °С) и характеризуются высокой атмосферостойкостью. Они обладают также уникальными диэлектрич. свойствами, к-рые не

изменяются после выдерживания резин в воде в течение 7 *сут*. При частоте 100 *Мгц* их диэлектрич. проницаемость составляет 2—4, тангенс угла диэлектрич. потерь — от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-4}$, электрич. прочность — 15—40 *Мв/м*, или *кв/мм*, уд. объемное электрич. сопротивление при 20 °С — 10 *Том·м* ($1 \cdot 10^{15}$ *ом·см*), при 250 °С — 1 *Гом·м* ($1 \cdot 10^{11}$ *ом·см*).

Пригодность резин из К. к. для применения в качестве уплотнительных материалов определяется значением их остаточной деформации сжатия [при стандартных условиях испытаний (темп-ра 250 °С, сжатие на 20% в течение 1 *сут* с последующим «отдыхом» в течение 1 *сут*) она не должна превышать 50%] и характером релаксации напряжения растянутых резин при повышенных темп-рах в атмосфере инертного газа, на воздухе или в вакууме. Остаточная деформация сжатия резин из К. к. в значительной степени зависит от типа вулканизующего агента и условий термостатирования. При стандартных условиях испытаний резины из СКТ и СКТВ, вулканизованные перекисью бензоила, имеют остаточную деформацию 90—100%. При оптимальных условиях термостатирования остаточная деформация резин из СКТ и СКТВ, вулканизованных перекисями кумила, *трет*-бутила или 2,5-(*трет*-бутилперокси)-2,5-диметилгексаном, составляет 15—30%.

Данные, характеризующие устойчивость резин в различных средах, приведены в таблице.

Стойкость резин из кремнийорганических каучуков к действию различных сред

Среда	Продолжительность испытаний, *ч*	Темп-ра, °С	Степень набухания, %	
			СКТВ	СКТФТ
Вода	96	70	1	3
Перекись водорода (90%-ная)	1000	20	11	—
Изооктан	96	40	200	10
Толуол	24	40	200	26
Керосин	96	70	150	10
CCl_4	168	20	170	25
Трансформаторное масло	96	100	58	1
Этиленгликоль	168	100	1	1

Резины из К. к. деструктируются под действием к-т и щелочей при темп-рах выше 60—80 °С; при 25 °С они устойчивы к действию 30%-ной H_2SO_4, 10%-ных HCl и NaOH, несколько менее устойчивы к 10%-ной HNO_3 и значительно меньше — к 10%-ному р-ру аммиака. К действию перегретого пара эти резины устойчивы до 160 °С. Резины из СКТФТ выдерживают нагревание в течение длительного времени при 150°С в углеводородных маслах и топливах без значительной потери прочности.

При горении резин из К. к. на их поверхности образуется слой двуокиси кремния; скорость *абляции* пластины из такой резины в пламени кислородно-ацетиленовой горелки $(2—2{,}5) \cdot 10^{-3}$ *см/сек*.

Для резин из К. к. характерна высокая газопроницаемость, значение к-рой в значительной степени зависит от природы газа. Напр., при комнатной темп-ре проницаемость CO_2 и N_2 через пленку наполненной аэросилом резины толщиной 0,25 *мм* составляет соответственно $2{,}7 \cdot 10^{-15}$ и $0{,}65 \cdot 10^{-15}$ $м^2/(сек \cdot н/м^2)$ [$2{,}7 \cdot 10^{-6}$ и $0{,}65 \cdot 10^{-6}$ $см^2/(сек \cdot кгс/см^2)$]. При понижении температуры газопроницаемость несколько уменьшается вследствие кристаллизации каучука. Резины из К. к. физиологически инертны.

Применение каучуков. В наибольшем объеме К. к. используют для электроизоляции проводов, кабелей, машин, электронных приборов. К. к. находят широкое применение в авиационной пром-сти для изготовления прокладок, теплостойких воздухопроводов и т. п. Резины из К. к. (гл. обр. СКТФ) могут быть использованы для теплозащиты оборудования спутников и ракет при прохождении ими атмосферы (см. *Абляция*). Особенности газопроницаемости резин из К. к. позволяют использовать их в качестве мембран для разделения газов. Борсилоксановые каучуки, обладающие высокой аутогезией, применяют для изготовления липких лент и самосклеивающихся резин.

Физиологич. инертность К. к. позволяет широко применять их в медицине для изготовления трубок для переливания крови, искусственных клапанов сердца, имплантации носа, ушей и др. органов лица.

Основные направления работ в области синтеза и исследования К. к.— повышение прочности, теплостойкости и снижение остаточной деформации резин на их основе, а также упрощение методов переработки каучуков (в частности, исключение стадии термостатирования). Для решения этих проблем необходимы разработка различных модификаций каучуков, изыскание путей создания резин, не содержащих примесей полярных соединений.

Лит. Галил-Оглы Ф. А., Чебышева Л. М., Кауч. и рез., № 10, 1 (1964), Борисов С. Н., Воронков М. Г., Лукевиц Э. Я., Кремнеэлементоорганические соединения, [Л.], 1966, Rösler H., Gümbel H., Plast. u. Kaut., 10, № 11, 672 (1963), Karlin A. W, Borissow S. N., Plast. u. Kaut., 13, №3, 191 (1966) (дан обзор литературы), Нудельман З. Н. [и др.], Кауч. и рез, № 7, 4, № 9, 11 (1970), Rubber J., 149, № 4, 10 (1967), Loan L D., Rubber Chem. and Technol., 40, № 1, 149 (1967), Bobear W. J., Rubber Age, 95, № 1, 71 (1964) (Обзор), Балыкова Т. Н., Родз В. В., Успехи химии, 38, № 4, 662 (1969).

З. Н. Нудельман.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ КЛЕИ (organosilicon adhesives, Organosilikonklebstoffe, colles organosiliciques) — клеи на основе *кремнийорганических полимеров*. Адгезия последних к различным материалам обусловлена наличием в их макромолекулах функциональных групп — гидроксильных, алкоксильных и др. В состав К. к., кроме полимера, могут входить модификаторы, отвердители, наполнители и растворители. К. к. готовят простым смешением ингредиентов клея или их р-ров. Отличительная особенность К. к.— высокая теплостойкость и термостабильность, что обусловлено высокой энергией связи Si — O в кремнийорганич. полимерах. Поэтому К. к. обеспечивают получение прочных клеевых соединений, к-рые можно эксплуатировать при темп-рах от —60 до 1200 °С.

Состав клея. Наиболее часто для приготовления К. к. применяют кремнийорганические полимеры, содержащие в основной или боковой цепи фенильные ядра, наличие к-рых обусловливает энергетич. устойчивость силоксановой связи и, следовательно, теплостойкость полимера. К. к., предназначенные для склеивания кремнийорганич. резин, приготавливают на основе *кремнийорганических каучуков*.

Модификаторы вводят в К. к. для увеличения эластичности и прочности клеевого соединения, его химич. стойкости и др. Однако при использовании в качестве модификаторов органич. полимеров (поливинилацеталей, каучуков, эпоксидных смол и др.) теплостойкость и термостабильность К. к., как правило, несколько снижаются.

К. к., модифицированные полиорганометаллосилоксанами (см. *Кремнийорганические полимеры*), обладают более высокой термостойкостью, эластичностью и адгезией к различным поверхностям, чем обычные К. к. Это обусловлено способностью атомов металлов (B, Ti и др.) в полиорганометаллосилоксанах образовывать координационные связи с силоксановыми цепями основного полимера. Поливинилгидридсилоксаны, кроме повышения эластичности, значительно упрощают технологию склеивания (более низкие темп-ра и давление при отверждении). Химич. взаимодействие модификаторов с полимерами, составляющими основу К. к., происходит в присутствии отвердителей.

В качестве отвердителей К. к. наиболее часто применяют перекиси, соединения основного характера (амины, щелочи) и вещества, содержащие альдегидные группы. Отверждение в присутствии перекиси происходит в результате окисления боковых органич. радикалов полиорганосилоксанов и образования поперечных связей Si — O — Si между макромолекулами. С увеличением количества таких связей хрупкость отвержденных К. к. возрастает. Поэтому количество отвердителя устанавливается таким, чтобы наряду с высокой степенью отверждения обеспечить оптимальную эластичность и прочность клеевого соединения.

В присутствии аминов и щелочей отверждение происходит за счет раскрытия циклов и последующей поликонденсации, приводящей к повышению молекулярной массы и образованию связей между цепями полимера.

К числу веществ, способствующих отверждению К. к., относят различные неорганич. окислы (As_2O_5, As_2O_3, Sb_2O_3, V_2O_5, BaO, ZnO). В этом случае отверждение, по-видимому, связано с образованием промежуточного комплекса, к-рый затем взаимодействует с кремнийорганич. полимером с образованием новых химич. связей, напр. Si — O — As. Кроме ускорения отверждения, окислы металлов повышают термостабильность К. к. Для отверждения К. к. на основе кремнийорганич. каучуков применяют также тетраэтоксисилан с каприлатами металлов и амины.

Наполнители вводят в К. к. для снижения усадки при отверждении, а также для повышения его вязкости. Наиболее широко применяют асбест, к-рый при горячем отверждении образует с полимером теплостойкие и термостабильные структуры. Кроме того, применяют BN, Cr_2O_3, ZnO и др.

В качестве растворителей для приготовления К. к. используют ацетон, спирт, этилацетат и др. органич. соединения, а также их смеси. Эти же вещества применяют для разбавления клея при нанесении его методом распыления. Сильного разбавления К. к. следует избегать, т. к. удаление в процессе отверждения остатков растворителей приводит к образованию в клеевой пленке пор, к-рые снижают прочность клеевого соединения. Наиболее перспективно применение активных разбавителей (жидких олигомеров), к-рые образуют с полимером химич. связь и одновременно могут являться модификаторами.

Технология склеивания. Основные стадии склеивания с помощью К. к. следующие: 1) подготовка поверхности склеиваемых материалов (обработка металлов дробью или абразивными материалами, обезжиривание); 2) нанесение клея на склеиваемые детали с последующей их выдержкой на воздухе для удаления растворителя; 3) соединение склеиваемых деталей под давлением, а для клеев горячего отверждения, кроме того, при повышенных темп-рах.

Таблица 1. Свойства и режимы отверждения кремнийорганических клеев отечественных марок, применяемых для склеивания металлов и теплостойких неметаллических материалов

Марка клея	Свойства			Режим отверждения		
	консистенция	содержание сухого остатка, %	жизнеспособность, *мес*	темп-ра, °С	время, *ч*	давление, *Мн/м²* (*кгс/см²*)
ВК-2 . .	Паста	40—50	⩾6	270	3	0,5—1 (5—10)
ВК-10 . .	»	40—43	⩾6	200	3	0,8 (8)
ВК-15 . .	»	65—70	⩾6	150	2	0,1—0,3 (1—3)
К-105 и, К-111 . .	Вязкий р-р	—	—	200	2	0,5 (5)

Таблица 2. Прочность при сдвиге [в *Мн/м²* (*кгс/см²*)] клеевых соединений на основе кремнийорганических клеев отечественных марок (для стали 30ХГСА)

Марка клея	—60 °С	20 °С	300 °С	400 °С	425 °С	600 °С	700 °С	1000 °С	1200 °С
ВК-2	—	9 (90)	5,5 (56)	4,7 (48)	—	—	4,2 (43)	2,8 (29)	—
ВК-10	12 (120)	13 (130)	6,4 (65)	—	3,4 (35)	2,5 (25)	2,3 (23)	2,0 (20)	0,7 (7)
ВК-15	11 (110)	11 (110)	3,4 (35)	—	3,9 (40)	2,9 (30)	2,0 (20)	1,4 (14)	0,5 (5)

Основные группы клеев. В зависимости от назначения различают три группы К. к., к-рые рассматриваются ниже.

Клеи для склеивания металлов и теплостойких неметаллич. материалов. В эту группу входят клеи горячего отверждения, к-рые, как правило, представляют собой смеси р-ров различных кремнийорганич. полимеров с наполнителем и отвердителем (табл. 1). При склеивании металлов клеи этой группы образуют теплостойкие, прочные, но хрупкие соединения (табл. 2 и 3). Прочность клеевых соединений для теплостойких неметаллич. материалов (стеклотекстолит, графит, асбоцемент) обычно равна или больше прочности склеиваемых материалов. Клеевые соединения, выполненные этими клеями, устойчивы к воздействию темп-р от —60 до 1200 °С, к старению в различных условиях (табл. 4), а также к воздействию топлива, масел. Кроме того, такие соединения обладают высокой длительной и усталостной прочностью в диапазоне темп-р от 20 до 1000 °С.

Таблица 3. Прочность при отрыве клеевых соединений на основе кремнийорганических клеев отечественных марок (для стали 30ХГСА)

Марка клея	Равномерный отрыв, *Мн/м²* (*кгс/см²*)		Неравномерный отрыв, *кн/м*, или *кгс/см*	
	20° С	300° С	20° С	300° С
ВК-2	21,8 (222)	—	9	—
ВК-10	22,5 (230)	3,2 (33)	13	7
ВК-15	10,7 (109)	4,3 (44)	11	6

Таблица 4. Прочность при сдвиге [в *Мн/м²* (*кгс/см²*)] после старения клеевых соединений на основе кремнийорганических клеев (для стали 30ХГСА)

Темп-ра испытаний, °С	Условия старения				
	3 *мес* в камере с тропич. климатом	циклич. воздействия темп-р от —60 до 300° С (15 циклов)*	5000 *ч* при 300° С	1000 *ч* при 600° С	1 *ч* при 1000 °С
	Клей ВК-2				
20	6,4 (65)	4,9 (50)	—	—	—
300	—	4,9 (50)	—	—	—
425	3,5 (36)	3,9 (40)	—	—	—
	Клей ВК-10				
20	11,3 (115)	—	4,0 (40)	—	—
300	—	—	3,7 (37)	—	—
425	3,4 (35)	—	—	—	—
	Клей ВК-15				
20	7,9 (81)	9,7 (99)	3,0 (30)	3,1 (31)	2,0 (20)
300	3,8 (39)	5 (51)	2,8 (28)	—	—
425	3,9 (40)	—	—	—	3,0 (30)

* Один цикл составляет: 3 *ч* при — 60° С; 0,5 *ч* — «отдых»; 3 *ч* при 300° С; 17,5 *ч* — «отдых».

Модифицированные клеи этой группы содержат в своем составе различные органич. добавки (каучуки, эпоксидные смолы, полиэфиры, ацетали) и отвержда-

Таблица 5. Свойства и режимы склеивания модифицированных кремнийорганических клеев отечественных марок и прочность клеевых соединений на их основе

Марка клея	Режим склеивания			Прочность			
	темп-ра, °С	время, *ч*	давление, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	при сдвиге, *Мн/м²* (*кгс/см²*)			при неравномерном отрыве при 20° С, *кн/м*, или *кгс/см*
				20° С	300° С	400° С	
Для стали ЭИ654							
ВС-10Т	180	2	0,065—0,3 (0,65—3)	19,6 (200)	5,9 (60)	1,5 (15)	11
ВС-350	200	2	0,065—0,3 (0,65—3)	18,1 (185)	8,3 (85)	2,7 (28)	14
Для стали 30ХГСА							
ВК-6	200	3—5	0,8 (8)	11,3—12,8 (115—131)	4,8—6,0 (49—61)	4,5—5,8 (46—59)	10—11
ВК-8	200	3	0,3—0,8 (3—8)	15,2 (155)	—	3,4 (35)	15
Для алюминия							
К-300-61	20—30	30—40	0,05—0,1 (0,5—1)	210—360	1,2—1,8 (12—18)	—	—
К-350-61	200	2	0,1 (1)	90	5,9 (60)	—	—
К-400	20—30	48	0,1 (1)	200—320	2,5—2,9 (26—30)	2,0—2,5 (20—25)	
ИП-9	200	2	0,5 (5)	25	1 (10)	—	—
ИПЭ-9	200	2	0,5 (5)	150	4,7 (48)	2,5 (25)	—
ТФЭ-9	200	2	0,04—0,1 (0,4—1)	55—146	3,9—8,3 (40—85)	—	—
Т-111	200	3	0,05—0,1 (0,5—1)	150	4,9 (50)	—	—

ются (в зависимости от состава) при нагревании или при нормальной темп-ре. Эти клеи, в отличие от немодифицированных, обладают более высокими адгезионными свойствами при комнатной темп-ре, но значительно меньшей теплостойкостью и термостабильностью клеевого шва (табл. 5).

За рубежом выпускается полиарилсилоксановый клей, к-рый образует клеевые соединения с высокой прочностью при сдвиге [до 28 *Мн/м²* (до 280 *кгс/см²*)], выдерживающие нагревание в течение 8 *ч* при 540 °С. Высокой теплостойкостью обладают также бифеноксисилоксановые клеи, содержащие в качестве наполнителей As_2O_5, As_2O_3, BaO, ZnO и др. Прочность при сдвиге клеевых соединений на основе таких клеев составляет 7—8 *Мн/м²*. Этот показатель после старения в течение 192 *ч* при 320 °С изменяется незначительно.

Таблица 6. Режим склеивания с помощью кремнийорганических клеев отечественных марок, предназначенных для склеивания кремнийорганических резин и крепления их к металлам

Марка клея	Режим склеивания			Склеиваемые материалы
	темп-ра, °С	время, *ч*	давление, *Мн/м²* (*кгс/см²*)	
КТ-9	150	0,5	—	Крепление кремнийорганич. резин к металлам в процессе их вулканизации
КТ-15	200	1	0,2—0,3 (2—3)	Крепление вулканизованных резин к металлам
ИП-9	200	2	0,2 (2)	То же
КТ-30	20	48	0,02—0,03 (0,2—0,3)	Склеивание кремнийорганич. резин между собой и крепление их к металлам
МАС-1В	150	1	2,5 (25)	Крепление кремнийорганич. резин при вулканизации в прессе
Виксинт У-1-18	20	—	Контактное	Склеивание кремнийорганич. резин между собой, их крепление к стали, Д-16, и крепление и склеивание др. материалов

Клеи для склеивания и теплостойких резин и крепления их к металлам (табл. 6), как уже отмечалось, готовят обычно на основе р-ров кремнийорганич. каучука, к-рый придает клеевому соединению эластичность. В тех случаях, когда клей применяют для крепления резин к металлам, в его состав с целью повышения прочности клеевого шва вводят различные кремнийорганич. полимеры. Соединения, выполненные клеями этой группы, устойчивы к воздействию химич. реагентов, масел, влаги, атмосферных условий. Их теплостойкость м. б. повышена добавкой окислов (Cr_2O_3, MnO, Na_2O) или гидроокисей [$Zr(OH)_2$, $Ni(OH)_2$] тяжелых металлов. В ряде случаев эти клеи применяют для склеивания стекла, тканей, полиэтилентерефталата, фторопласта-4, керамики и др., а также успешно используют в качестве *герметизирующих составов* в самолето- и ракетостроении.

Клеи для приклеивания теплозвукоизоляционных материалов к сталям и сплавам титана (табл. 7). Специфика клеев этой группы — возможность склеивания теплозвукоизоляционных материалов без нагрева и давления с образованием клеевых соединений, к-рые можно эксплуатировать при 300—400 °С.

Таблица 7. Свойства кремнийорганических клеев отечественных марок для приклеивания теплозвукоизоляционных материалов

Марка клея	Содержание сухого остатка, %	Вязкость по ВЗ-4 при 20° С, *сек*	Жизнеспособность
ВКТ-2	40—45	6—15	⩾6 *мес*
ВКТ-3	—	—	45—60 *мин*
ВКТ-15 М	35	—	⩾1 *мес*

В состав клея ВКТ-3 вводят (непосредственно перед его применением) активный наполнитель ZnO, к-рый придает клею свойство быстро «схватываться», ограничивая при этом его жизнеспособность до 45—60 *мин*.

Таблица 8. Прочность клеевых соединений на основе кремнийорганических клеев отечественных марок при склеивании теплозвукоизоляционных материалов с нержавеющей сталью

Условия старения	Темп-ра испытаний, °С	Прочность при отдире, *кн/м*, или *кгс/см*		
		ВКТ-2	ВКТ-3	ВК-15 М*
До старения	—60	20	19,5	2,5
	20	57	63	2,2
	300	2,8	4	0,9
	400	1	2,4	
После 5 *сут* . . . . выдержки в керосине	20	2,1	2,3	—
	300	2,9	4,7	—
После 5 *сут* . . . . выдержки в масле	20	43	42	—
	300	3,2	4,1	—
После 3 *сут* . . . . воздействия влажного (φ=98%) воздуха	20	40	32	1,6
	300	3,1	3,7	1,4

* Во всех случаях разрушение происходит по теплоизоляционному материалу.

Клей ВК-15М содержит волокнистый наполнитель, что обусловливает его высокую термостабильность (клеевые соединения, работоспособны при 300 °С в течение 2000 *ч*, при 350 °С — 100 *ч*). Клеевые соединения на основе К. к. этой группы выдерживают вибронагрузки в широком диапазоне темп-р, устойчивы к воздействию трансформаторного масла, керосина, влаги, атмосферостойки (табл. 8).

Лит Кардашев Д. А., Синтетические клеи, 2 изд., М., 1968, Клеи и технология склеивания. Сб. статей, под ред. Д. А. Кардашева, М., 1960, Кудишина В. А., Андрианов К. А., Жданов А. А., в кн. Клеи и клеевые соединения, Материалы конференции, М., 1967, их же, в кн. Адгезия и прочность адгезионных соединений. Материалы конференции, сб 1, М., 1968, Термостойкие кремнийорганические клеи для крепления силиконовых резин к металлам, М., 1958 (Инф. бюллетень НИИПМ), Levine H. H., British Plastics, 34, № 7, 395 (1961), Symposium on adhesion and adhesives, San Francisco, 15 October, 1959, Philadelphia, 1961. *В. А. Кудишина.*

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ (silicone varnishes and enamels, Silikonlacke und Emaillen, vernis et émaux des silicones) — лакокрасочные материалы на основе р-ров полиорганосилоксанов в органич. растворителях. В состав кремнийорганич. лаков, кроме р-ра пленкообразующего, могут входить ускорители высыхания; эмали содержат также пигменты и наполнители.

Кремнийорганич. полимеры для приготовления лаков и эмалей получают методами гидролитич. поликонденсации органохлорсиланов или органоэтоксисиланов. Затем полимер растворяют, р-р доводят до необходимой вязкости и подвергают очистке центрифугированием или фильтрацией. Основные характеристики К. л. и э., выпускаемых в СССР, приведены в табл. 1 и 2.

Состав лаков и эмалей. В качестве пленкообразующих применяют полиорганосилоксаны разветвленной или циклолинейной структуры, большей частью полиметилфенилсилоксаны, иногда — полиметилсилоксаны, полифенилсилоксаны и полиэтилфенилсилоксаны (см. *Кремнийорганические полимеры*). Часто в целях улучшения адгезии и др. механич. свойств лаковых пленок, увеличения их масло- и бензостойкости, а также для снижения темп-ры высыхания полиорганосилоксаны модифицируют органич. полимерами. Для этой цели применяют алкидные и эпоксидные смолы, полиэфиры из насыщенных и ненасыщенных дикарбо-

Таблица 1. Состав, свойства и назначение кремнийорганических лаков отечественных марок

Марка лака	Модификатор	Растворитель	Ускоритель высыхания	Содержание сухого остатка, %	Вязкость по вискозиметру ВЗ-4, *сек*	Условия высыхания: температура, °С	Условия высыхания: продолжительность, не более, *ч*	Основное назначение
Пленкообразующее — полиметилфенилсилоксан								
К-47К	Полиэфир	Ксилол	—	60—70	40—70	200	0,25	Пропитка обмоток электрич машин и аппаратов
К-57	—	Толуол	—	50—55	18—30	200	0,5	То же
КО-964	—	Ксилол	—	48—52	23—35	200	1,0	»
К-44	Полиэфир	Толуол	Сиккатив 63	60—70	30—70	200	1,5	Изготовление электроизоляционных стеклолакотканей
КО-946	—	То же	Отвердитель на основе производных аминов	48—52	18—27	130	1,0	Изготовление электроизоляционных стеклолакотканей и стеклослюдяной изоляции
КО-916	Полиэфир	Этилцеллозольв	—	60—70	40—70	200	0,25	Изготовление проводов со стекловолокнистой изоляцией и лакировка электротехнич. стали
МК-4У	Глифталевая смола	Толуол или этилцеллозольв	—	50—55	25—35	180	0,5	Эмалирование проводов
КО-921	—	Толуол	—	50—55	18—35	18—25	3,0	Пропитка оплеток проводов, кабелей, изготовление эмалей
КО-922	—	То же	—	50—55	18—30	200	1,0	Изготовление стеклослюдинитовой изоляции
КО-919	Эпоксидная смола	»	—	70—75	70—170	150	1,0	Изготовление полюсных катушек электрич машин
К-48	Полиэфир	»	—	70—75	100—180	200	1,5	Изготовление электроизоляционных эмалей
КО-918	»	»	Сиккатив 63	65—70	75—150	120	1,5	То же
КО-945	Эпоксидная смола	»	Полиэтиленполиамин	70—75	100—170	18—25	24	Изготовление электроизоляционных эмалей холодной сушки
КО-938В	Полиэфир	»	Сиккатив 63	45—50	18—25	150	0,5	Защита переходов полупроводниковых приборов
КО-08	—	»	—	30—35	10—20	100	1,0	Изготовление цветных и алюминиевых эмалей
Пленкообразующее — полиэтилфенилсилоксан								
ЭФ-3	—	Бензин, скипидар	Сиккатив 64б	40—45	15—70	200	2,0	Пропитка обмоток электрич. машин и аппаратов
ЭФ-5	—	Толуол	То же	40—45	15—70	200	2,0	Изготовление стеклослюдяной изоляции
Пленкообразующее — полифенилсилоксан								
КО-85	Полибутилметакрилат	Толуол, ацетон, этилацетат, бутилацетат	—	15—17	20—40 *	18—25	2,0	Изготовление цветных и алюминиевых эмалей
КО-815	Глифталевая смола	Толуол или ксилол	—	30—40	12—18 *	150	2,0	Изготовление алюминиевой эмали
Пленкообразующее — полиметилсилоксан								
КО-928	—	Толуол, бутиловый спирт	—	40—45	12—18	125	0,7	Изготовление нагревостойких проводов со стекловолокнистой изоляцией

* По вискозиметру ВЗ-1 (диаметр сопла 2,5 *мм*).

Таблица 2. Состав, свойства и назначение кремнийорганических эмалей отечественных марок

Марка эмали	Модификатор	Разбавитель	Цвет	Содержание сухого остатка, %	Вязкость по вискозиметру ВЗ-4, *сек*	Условия высыхания		Основное назначение
						температура, °С	продолжительность, не более, *ч*	
Пленкообразующее — полиметилфенилсилоксан								
КО-936	Полиэфир	Толуол	Розовый	60—70	60—120	200	3	Электроизоляционные покрытия горячей сушки
КО-935 *	»	То же	Розовый, красно-коричневый	60—70	60—150	120	2	То же
КО-911 **	Эпоксидная смола	»	То же	60—75	80—180	18—25	24	Электроизоляционные покрытия холодной сушки
КО-96	Полибутилметакрилат	Растворитель Р-5	Розовый, зеленый, коричневый, серебристый	30—32	14—25	18—25	3	Окраска оплеток проводов и кабелей
КО-97	То же	Толуол и этилцеллозольв	Белый	48—58	30—60	200	5	Защита переходов полупроводниковых приборов
КО-81	Полиэфир	Толуол или ксилол	Зеленый	70—75	20—50	230	3	Термостойкое покрытие по стали и керамике
КО-83	Полиэфир, полибутилметакрилат и эпоксидная смола	Растворитель 646	Серебристый	20—26	13—15	180	2	Окраска металлич. изделий, подвергающихся кратковременному нагреву до 450 °С
КО-84	Полибутилметакрилат	Растворитель Р-5	Красный, белый, синий, голубой, черный, бежевый	30—32	14—25	18—25	3	Окраска металлич. изделий, подвергающихся нагреву до 300 °С
КО-86	Полиэфир	Толуол или ксилол	Зеленый	60—70	30—45	230	2	Окраска непроволочных сопротивлений
КО-88	—	Толуол	Серебристый	30—35	10—20	150	3	Окраска металлич. изделий, подвергающихся нагреву до 500 °С
КО-811	—	То же	Черный, красный, зеленый	30—45	14—25	200	2	Окраска металлич. изделий, подвергающихся нагреву до 300 °С
КО-168	—	Толуол	Белый, зеленый, коричневый, желтый, черный	60—70	20—45	18—25	24	Окраска строительных материалов и металлич. поверхностей
Пленкообразующее — полифенилсилоксан								
КО-813	Глифталевая смола	Толуол или ксилол	Серебристый	30—40	12—18 ***	150	2	Окраска металлич изделий, подвергающихся нагреву до 500 °С
КО-814	Полибутилметакрилат	Растворитель Р-5	»	15—17	20—40 ***	18—25	2	Окраска металлич. изделий, подвергающихся нагреву до 400 °С
КО-822	Этилцеллюлоза	То же	Зеленый, желтый, коричневый, черный	33—46	14—30 ***	18—25	2	Окраска металлич. изделий, подвергающихся нагреву до 300 °С
КО-174	Полибутилметакрилат	»	Белый, желтый, кремовый, голубой, розовый, бирюзовый, серый, коричневый, зеленый, черный	25—30	25—40 ***	18—25	2	Окраска конструкций из силикатных материалов и различного оборудования

* Применяют с ускорителем высыхания — сиккативом 63, ** Применяют с ускорителем высыхания — полиэтиленполиамином, *** По вискозиметру ВЗ-1 (диаметр сопла 2,5 *мм*).

новых к-т, полиакрилаты, этилцеллюлозу и др. Количество модифицирующих добавок может колебаться от 10 до 50% (по массе). Совмещение производят смешением р-ров полиорганосилоксана и органич. полимера или путем совместной поликонденсации полимеров при нагревании. В последнем случае в результате взаимодействия функциональных групп образуются блоксополимеры.

Растворителями и разбавителями служат ароматич. углеводороды и их смеси с простыми или сложными эфирами, спиртами и кетонами. Для полиэтилфенилсилоксановых лаков применяют, кроме того, бензин и скипидар. В качестве ускорителей высыхания используют соли карбоновых к-т: октоаты Zn и Co, нафтенаты Mn и Pb (сиккатив 63), линолеаты Mn и Pb (сиккатив 64б), нек-рые алифатич. амины и диамины, четвертичные аммониевые основания и др. Ускорители высыхания вводят в лаки и эмали обычно непосредственно перед употреблением этих материалов (в противном случае они могут при хранении образовывать гели).

Пигментами для эмалей служат двуокись титана, желтый и красный железоокисные пигменты, зеленая окись хрома, красный и желтый кадмий, стронциевый крон, цинковая пыль, алюминиевая пудра и др. Металлич. порошки обеспечивают получение наиболее жаростойких покрытий в результате образования полиметаллоорганосилоксанов при взаимодействии металлов с кремнийорганич. связующим. Наполнители эмалей — мел, тальк, молотая слюда и др.

Нанесение лаков и эмалей. Черные металлы перед нанесением на них лаков и эмалей подвергают обработке металлич. песком, дробеструйной или гидропескоструйной очистке и последующему обезжириванию; цветные металлы подвергают химической (травление) или гидропескоструйной очистке. Покрытия, предназначенные для эксплуатации при темп-ре выше 120 °С, наносят непосредственно на металл без грунтования. Под покрытия, эксплуатируемые в атмосферных условиях и внутри помещений при невысокой темп-ре, наносят грунты: по черным металлам — глифталевые (№ 138, ГФ-020) или феноло-формальдегидные (ФЛ-03К, ФЛ-03КК); по алюминию и его сплавам — масляный КФ-030, глифталевый ГФ-031 или феноло-формальдегидный ФЛ-03Ж. Толщина слоя грунта — 10—20 *мкм* (см. также *Грунтовки*).

К. л. и э. наносят обычно в несколько слоев краскораспылителем, реже — окунанием или кистью. Тол-

щина каждого слоя составляет для лака 10—15 *мкм*, для эмали — 20—25 *мкм*. Общая толщина покрытия не должна превышать 45—55 *мкм* во избежание растрескивания при высокой темп-ре. Промежуточные слои подсушивают до стадии «от пыли» (см. *Испытания лакокрасочных материалов и покрытий*). Окончательную сушку покрытия, образованного К. л. и э. горячего отверждения, проводят при 200—250 °С. Темп-ра и продолжительность сушки снижаются при добавлении ускорителей высыхания (см. табл. 1 и 2). Однако в этом случае качество покрытий ниже, чем при высокотемпературной сушке. При любом режиме продолжительность сушки зависит от назначения покрытия, вида К. л. и э., а также от вида и габаритов изделия.

Пленкообразование. Кремнийорганич. лаки и эмали в большинстве случаев образуют пленки вследствие *поликонденсации*, протекающей при высоких темп-рах в результате взаимодействия функциональных (в основном гидроксильных) групп кремнийорганич. полимеров с образованием силоксановой связи. Кроме того, особенно при применении нек-рых ускорителей высыхания, пленкообразование может протекать в результате полимеризации циклич. звеньев полимеров с раскрытием цикла. В модифицированных К. л. и э., содержащих органич. полимеры, наряду с силоксановыми связями при пленкообразовании возникают дополнительные углерод — углеродные связи в результате взаимодействия функциональных групп органич. полимеров. Нек-рые кремнийорганич. лаки и эмали (лаки КО-921 и КО-85, эмали КО-822, КО-168, КО-174, КО-84 и КО-96) образуют пленки при комнатной темп-ре только вследствие испарения растворителей; отверждение таких пленок происходит под воздействием повышенной темп-ры при эксплуатации.

Свойства покрытий. К. л. и э. образуют покрытия, к-рые могут длительное время работать при 180—200 °С. Уменьшение массы покрытий, образованных К. л. и э. на основе немодифицированных лаков, за 100 *сут* при 250 °С составляет всего 8—12%; покрытий на основе модифицированных лаков — 25—30%. Термоэластичность пленок наиболее нагревостойких лаков (КО-946, КО-964, К-57) при 200 °С достигает 500—1000 *ч*. Нагревостойкость пленок кремнийорганич. эмалей выше, чем лаковых пленок. Покрытия на основе белых и цветных эмалей могут более 1000 *ч* эксплуатироваться при температурах до 300 °С (кратковременно и при более высокой темп-ре), не теряя блеска и незначительно изменяя цвет. Пленки на основе эмалей, в к-рых пигментом служит алюминиевая пудра, длительное время выдерживают нагревание при 400—500 °С.

Для К. л. и э. характерны высокие диэлектрич. свойства, мало изменяющиеся при повышенной темп-ре и воздействии влажной среды:

Диэлектрич. проницаемость	3—4
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 1 *Мгц*	10^{-3}—10^{-2}
Уд. объемное электрич. сопротивление	
при 20° С, *Том·м* (*ом·см*)	1—100 (10^{14}—10^{16})
при 200° С, *Том·м* (*ом см*)	1—100 (10^{11}—10^{13})
после воздействия (24 *ч*) среды с φ=95—98% при 20—40° С, *Том·м* (*ом·см*)	10—10^4 (10^{12}—10^{15})
Электрич. прочность, *Мв/м*, или *кв/мм*	
при 20° С	50—120
при 200° С	25—70
после воздействия (24 *ч*) среды с φ=95—98 % при 20—40° С	25—75

Пленки К. л. и э. устойчивы к воздействию атмосферных факторов (включая тропические условия) и плесневых грибков. Они выдерживают без растрескивания и отслоения от подложки действие температур до —60 °С.

Недостаток покрытий на основе К. л. и э.— слабая адгезия (особенно к меди) при повышенных темп-рах, недостаточная стойкость к действию минеральных масел и органич. растворителей, относительно невысокие механич. свойства. Твердость пленок может достигать 0,6—0,7 (по маятниковому прибору), однако при 180 °С она снижается до 0,15—0,35.

Применение лаков и эмалей. Наиболее широко К. л. и э. применяют в производстве электрич. машин и аппаратов с рабочей темп-рой до 180 °С. Кроме того, эти лаки и эмали применяют для защиты различных изделий и конструкций от воздействия высоких темп-р, влаги, солнечной радиации и др. факторов. Их используют для окраски двигателей внутреннего сгорания, горячих трубопроводов, печей, отопительных приборов, сопел реактивных двигателей, оборудования химических и нефтеперерабатывающих заводов, бойлеров, дымовых труб и т. п., а также для защитно-декоративной окраски стен зданий и различных строительных конструкций из бетона, асбоцемента, шифера и др.

Лит. Андрианов К. А., Теплостойкие кремнийорганические диэлектрики, М.— Л., 1964; Милс Р. Н., Льюис Ф. М., Силиконы, пер. с англ., М., 1964; Черняк К. И., Неметаллические материалы в судовой электро- и радиотехнической аппаратуре. Справочник, Л., 1970. *М. Б. Фромберг.*

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ — см. *Мономеры кремнийорганические.*

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, силиконы (organosilicon polymers, Organosilikonpolymere, polymères organosiliciques).

Содержание:

Классификация 1166
Полимеры с неорганическими главными цепями молекул 1167
Полиорганосилоксаны 1167
Полиэлементоорганосилоксаны 1173
Полиорганосилазаны 1174
Полиорганосилтианы 1175
Полиорганосиланы 1175
Полимеры с органонеорганическими главными цепями молекул 1175
Полиорганоалкиленсиланы 1175
Полиорганофениленсиланы 1176
Прочие полимеры 1177
Полимеры с органическими главными цепями молекул 1177

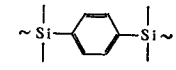
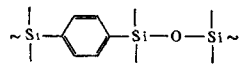
Кремнийорганические полимеры — высокомолекулярные соединения, содержащие атомы кремния и углерода в составе элементарного звена макромолекулы.

Классификация

В зависимости от химич. строения главной цепи К. п. делят на три основных класса (табл. 1): 1) полимеры с неорганич. главными цепями макромолекул, к-рые состоят из чередующихся атомов кремния и органогенных элементов — кислорода, азота, серы; при этом углерод входит лишь в состав групп, обрамляющих главную цепь; 2) полимеры с органонеорганич. главными цепями макромолекул, к-рые состоят из чередующихся атомов кремния и углерода, а иногда и кислорода; 3) полимеры с органич. главными цепями макромолекул. Наиболее подробно изучены и широко применяются полиорганосилоксаны, полиметаллоорганосилоксаны и полиорганосилазаны.

В зависимости от строения главной полимерной цепи К. п., подобно другим полимерам, можно разделить на линейные, разветвленные, циклолинейные (лестничные) и сшитые (в том числе циклосетчатые). Для сокращения написания ф-л полиорганосилоксанов, получаемых из мономеров различной функциональности, предложены след. обозначения: монофункциональная группа $(CH_3)_3SiO_{0,5}$ — M, дифункциональная $(CH_3)_2SiO$ — D, трифункциональная $CH_3SiO_{1,5}$ — T, тетрафункциональ-

Таблица 1. Основные типы линейных кремнийорганических полимеров

Название	Структура главной цепи
Полимеры с неорганич. главными цепями	
Полиорганосилоксаны	$\sim O-Si(R)_2-O-Si(R)_2-O-Si(R)_2\sim$
Полиэлементоорганосилоксаны *	$\sim O-Si(R)_2-O-Э-O-Si(R)_2\sim$
Полиорганосилазаны	$\sim Si(R)_2-N(R)-Si(R)_2-N(R)\sim$
Полиорганосилтианы	$\sim Si(R)_2-S-Si(R)_2-S\sim$
Полиорганосиланы	$\sim Si(R)_2-Si(R)_2-Si(R)_2\sim$
Полиорганосилазоксаны	$\sim Si(R)_2-O-Si(R)_2-N(R)-Si(R)_2\sim$
Полимеры с органонеорганич. главными цепями	
Полиорганоалкиленсиланы	$\sim Si(R)_2-(CH_2)_n-Si(R)_2\sim$
Полиорганофениленсиланы	
Полиорганоалкиленсилоксаны	$\sim Si(R)_2-(CH_2)_n-Si(R)_2-O-Si(R)_2\sim$
Полиорганоариленсилоксаны	
Полимеры с органич. главными цепями	
Полиалкенилсиланы	$\sim CH_2-CH(SiR_3)\sim$
—	$\sim CH_2-CH(OSiR_3)\sim$

* Если Э — металл, полимеры наз. полиметаллоорганосилоксанами.

ная SiO_2 — Q. Тогда линейный полиорганосилоксан $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$ можно условно записать в виде MD_3M, соединение $[(CH_3)_3SiO]_4Si$—M_4Q.

Полимеры с неорганическими главными цепями молекул

Полиорганосилоксаны. К. п. этого класса наиболее подробно изучены и нашли самое широкое практич. применение.

Структура и свойства. Многие особенности механич. и физико-химич. свойств К. п. этого класса связаны с высокой гибкостью их макромолекул и относительно малым межмолекулярным взаимодействием. Малое межмолекулярное взаимодействие полиорганосилоксанов обусловливает их более низкие темп-ру кипения и теплоту испарения, чем у углеводородов равной мол. массы.

Для полидиметилсилоксанов типа MD_nM значения молярного объема при 20 °С определяют из ур-ния

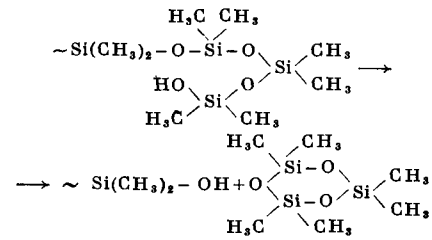
$$V = 137,7 + 75,5\,(n-1).$$

Для линейных полидиметилсилоксанов зависимость между характеристич. вязкостью (в толуоле) [η] в *дл/г* и мол. массой M имеет вид: $[\eta] = 2,15\cdot 10^{-4} M^{0,65}$. Для полидиметилсилоксанов с мол. массой выше 2500 значение M вычисляют по эмпирич. ф-ле $\lg\nu = 1,00 + 0,0123\sqrt{M}$, где ν — кинематич. вязкость полимера при 5 °С (в *мм²/сек*, или *сст*).

Исключит. гибкость силоксановой цепи утрачивается при переходе от линейной структуры к лестничной. Так, высокомолекулярный лестничный полифенилсилсесквиоксан $(C_6H_5SiO_{1,5})_n$ не размягчается до 350°С (см. также *Лестничные полимеры*).

Линейные и разветвленные полиорганосилоксаны невысокой мол. массы — вязкие бесцветные жидкости. Высокомолекулярные линейные полиорганосилоксаны — эластомеры, сшитые и разветвленные — твердые хрупкие стеклообразные вещества. Линейные, разветвленные и лестничные полимеры растворимы в большинстве органич. растворителей (алифатич. и ароматич. углеводородах, их галогенпроизводных, кетонах, эфирах), но плохо растворимы в низших спиртах. Полиорганосилоксаны устойчивы к действию большинства кислот и щелочей; разрыв силоксановой связи вызывают лишь концентрированные щелочи и концентрированная серная кислота.

Полиорганосилоксаны характеризуются высокой термич. стойкостью, что обусловлено высокой энергией и полярностью связи Si — O. Органич. радикалы у атома кремния стойки к термоокислению из-за поляризации связи Si — C. При термодеструкции линейных полимеров, имеющих концевые гидроксильные группы, наблюдается *деполимеризация* и образование низкомолекулярных циклических продуктов:



В отсутствие катализаторов полимеризации термодеструкция полидиметилсилоксанов начинается при 320—330 °С. Следы щелочей снижают темп-ру начала деструкции до 270—280 °С. Если концевые гидроксильные группы полидиметилсилоксана блокировать триметилсилоксигруппами, темп-ра начала деструкции возрастает до 380—400 °С.

Таблица 2. Потери массы (в %) полиорганосилоксанов и поли-ε-капроамида за 24 ч при различных температурах

Полимер	250 °С	350 °С	400 °С	450 °С
Полифенилсилоксан	3,8	10,0	27,0	43,5
Полидиметилфенилсилоксан модифицированный	17,7	33,3	48,0	—
Полидиметилфенилсилоксан	7,2	22,8	36,0	44,7
Полидиэтилфенилсилоксан	8,3	30,2	38,0	—
Поли-ε-капроамид	55,5	94,3	—	—

Разветвленные и сшитые полиорганосилоксаны при термоокислительной деструкции теряют в основном обрамляющие органич. радикалы. Устойчивость органич. радикалов к термоокислительной деструкции убывает в след. ряду: $C_6H_5 > CH_3 > C_2H_5 >$ высшие алкилы (табл. 2). В результате окисления органич. радикалов число поперечных сшивок в полимере возрастает, он становится более жестким и вместе с тем сохраняет достаточную эластичность (табл. 3).

Таблица 3. Термоэластичность * полиорганосилоксанов и полиэфира при различных температурах

Полимер	180 °C	200 °C	220 °C
Полидиметилфенилсилоксан	2400	800	210
Полидиметилфенилсилоксан модифицированный . . .	2000	700	150
Полидиэтилфенилсилоксан	150	40	10
Полиэфир из гликоля и себациновой к-ты	20	6	0

* Время (в *ч*), в течение к-рого пленку полимера толщиной 45—55 *мкм* можно нагревать при данной темп-ре и на ней после такой обработки при изгибе на стержне диаметром 1 *мм* не образуются трещины.

Полиорганосилоксаны обладают высокими диэлектрич. характеристиками. Сшитый полидиметилфенилсилоксан при 20 °C имеет тангенс угла диэлектрич. потерь $(1—2)\cdot 10^{-3}$, диэлектрич. проницаемость 3—3,5 (при 800 *гц*), уд. объемное электрич. сопротивление 1000 *Том·м* (10^{17} *ом·см*) и электрич. прочность 70—1000 *Мв/м*, или *кв/мм*, при толщине образца 50 *мкм*.

Полиорганосилоксаны имеют невысокую механич. прочность в сравнении с такими высокополярными органич. полимерами, как, напр., полиамиды и отвержденные эпоксидные смолы. Для повышения механич. свойств полиорганосилоксанов в органич. радикалы у атома кремния вводят полярные группы. Известны полиорганосилоксаны, у к-рых к атомам кремния присоединены радикалы $ClCH_2$—, $CF_3CH_2CH_2$ —, $C_6H_5NHCH_2$ —, $CNCH_2CH_2$—, ClC_6H_4—, $Cl_2C_6H_3$—и др. Введение полярных групп, помимо увеличения механич. прочности, позволяет улучшить и нек-рые др. свойства полимера (напр., устойчивость к действию растворителей). Для получения полиорганосилоксанов с полярными группами используют соответствующие мономеры.

Получение. Ниже рассматриваются основные методы синтеза полиорганосилоксанов.

1. Гидролитич. поликонденсация кремнийорганич. соединений. Этот метод основан на том, что многие функциональные группы, связанные с кремнием (алкокси-, ацилокси-, аминогруппы, галогены), легко гидролизуются, образуя гидроксилсодержащие кремнийорганич. соединения — органогидроксисиланы (органосиланолы), напр.:

$$R_2SiCl_2 + 2H_2O \longrightarrow R_2Si(OH)_2 + 2HCl$$
$$R_2Si(OR)_2 + 2H_2O \longrightarrow R_2Si(OH)_2 + 2ROH$$

Органосиланолы с двумя и более гидроксильными группами у атома кремния в большинстве случаев весьма реакционноспособные вещества и в условиях реакции немедленно вступают в поликонденсацию с образованием циклич. соединений

$$nR_2Si(OH)_2 \longrightarrow [SiR_2O]_n + nH_2O$$

к-рые затем полимеризуются по катионному или анионному механизмам. Скорость гидролиза убывает с увеличением размеров и степени разветвленности органич. радикала, а также с уменьшением электроотрицательности замещающих групп, т. е. в ряду $SiCl > SiOCOR > SiOR$. Катализаторами гидролиза и поликонденсации служат к-ты и щелочи.

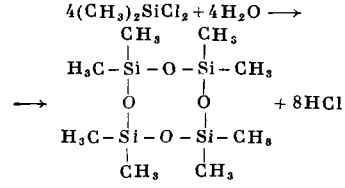
В зависимости от средней функциональности ($Ф_{ср}$) смеси исходных реагентов получаемые полимеры имеют различные свойства. При $Ф_{ср} < 2$ образуются линейные или разветвленные полиорганосилоксаны с блокированными концами цепи:

$$2(CH_3)_3SiCl + n(CH_3)_2SiCl_2 + (n+1)H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (2n+2)HCl + (CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$$

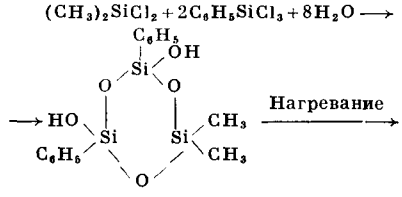
При $Ф_{ср} = 2$ образуются линейные полимеры с гидроксильными концевыми группами:

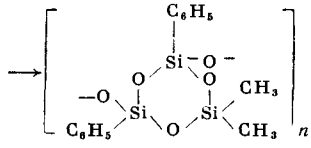
$$n(CH_3)_2SiCl_2 + (n+1)H_2O \longrightarrow HO[Si(CH_3)_2O]_nH + 2nHCl$$

Гидролитич. поликонденсация осложняется тем, что наряду с ростом полимерной цепи часто происходит циклизация образующихся олигомеров, напр.:



При $Ф_{ср} > 2$, в частности при гидролизе трифункциональных мономеров, часто получаются плавкие растворимые полимеры. Трифункциональные звенья частично входят в состав циклич. фрагментов и образуют линейную цепь с циклич. структурами, напр.:





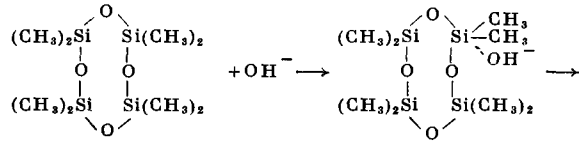
Эти полимеры необходимо длительно нагревать, чтобы они перешли в неплавкое нерастворимое состояние, т. к. сшивание полимерных цепей происходит только в результате конденсации по остающимся гидроксильным группам. При введении катализаторов образование пространственной структуры в полимере происходит гораздо быстрее вследствие полимеризации с раскрытием циклов. Это используют для сокращения времени отверждения кремнийорганич. прессмпозиций.

Гидролитич. поликонденсация мономеров разл. функциональности — важнейший метод синтеза ценных в практич. отношении К. п., применяемых для производства жидкостей, лаков и пластмасс (см. *Кремнийорганические жидкости*, *Кремнийорганические лаки и эмали*).

2. Полимеризация циклич. органосилоксанов типа D_n. Катализаторами процесса м. б. основания — KOH, RbOH, CsOH, $[R_4N]^+OH^-$; сильные к-ты, напр. H_2SO_4; апротонные к-ты, напр. $AlCl_3$, $TiCl_4$; активированные алюмосиликатные катализаторы; нек-рые соли силанолов, напр.

$$KOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OK \text{ и } [R_4N]^+[OSiR_3]^-.$$

Полимеризация протекает по ионному механизму. В присутствии щелочей началом процесса является координация аниона OH^- с атомом кремния в цикле (противоион на схеме не показан):

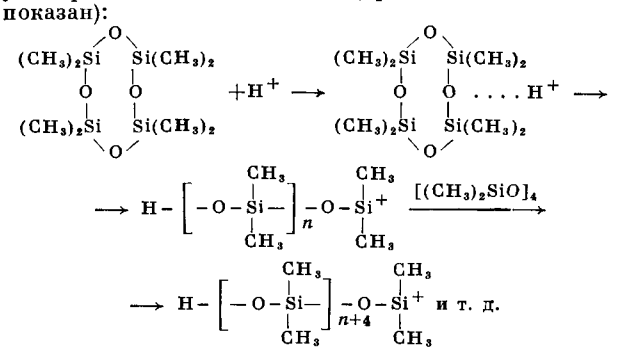


$$\longrightarrow HO-\left[-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O-\right]_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O^- \xrightarrow{[(CH_3)_2SiO]_4}$$

$$\longrightarrow HO-\left[-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O-\right]_7-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O^- \text{ и т. д.}$$

Постоянно присутствующий в системе анион $\equiv Si-O^-$ является инициирующим полимеризацию центром.

Серная к-та полимеризует циклич. органосилоксаны уже при 20 °С по след. схеме (противоион на схеме не показан):



Шестичленные силоксановые циклы более активны в полимеризации, чем восьмичленные, что обусловлено их большей напряженностью. Скорость процесса зависит от природы групп, связанных с атомом кремния (убывает в ряду $H > CH_3 > C_2H_5 > C_6H_5$), а также от их пространственного расположения (так, *цис*-трифенилтриметилциклотрисилоксан полимеризуется значительно быстрее, чем соответствующий *транс*-изомер). Полимеризация органоциклосилоксанов — обратимый процесс. При нагревании (300—350 °С, вакуум) линейного полидиметилсилоксана в присутствии следов щелочи большую часть полимера можно перевести в исходные циклич. соединения.

При использовании циклич. соединений с различными органич. радикалами у атома кремния или смеси различных циклосилоксанов получают К. п. с различными звеньями в цепи. Большинство катализаторов (особенно к-ты и щелочи) вызывает перераспределение участков полимерных цепей; поэтому распределение звеньев различного состава в сополимере носит статистич. характер, особенно при полимеризации в жестких условиях. При использовании т. наз. «неуравновешивающих» катализаторов, не вызывающих перегруппировку цепей, можно получать сополимеры с упорядоченным расположением звеньев в цепи.

Каталитич. полимеризацию циклич. органосилоксанов широко применяют для синтеза *кремнийорганических каучуков* с мол. м. ~ 600 000. Ее используют и для синтеза *лестничных полимеров* (полифенилсилсесквиоксанов) из продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана:

Каталитич. полимеризацию часто используют для синтеза К. п. в сочетании с гидролитич. поликонденсацией. Как указывалось выше, продукты гидролиза алкилхлорсиланов с различной функциональностью содержат набор линейных и циклич. продуктов с различной длиной цепи и характеризуются широким молекулярно-массовым распределением. При каталитич. полимеризации продуктов гидролиза в присутствии «уравновешивающих» катализаторов удается резко сократить количество циклич. продуктов в гидролизате и получить полимер, не содержащий циклов и с более однородным фракционным составом.

Большое значение имеет каталитич. полимеризация при переводе полимеров с функциональностью больше 2 в неплавкое нерастворимое состояние (см. предыдущий метод синтеза полиорганосилоксанов).

Использование каталитич. полимеризации в сочетании с гидролитич. поликонденсацией позволяет получать разнообразные К. п. При каталитич. полимеризации диалкилциклосилоксанов в присутствии агентов обрыва цепи, имеющих функциональные группы, получают линейные олигомеры, к-рые далее гидролизуют и конденсируют при нагревании:

$$2[Si(CH_3)_2O]_3+(CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow{\text{Теломеризация}}$$

$$\longrightarrow Cl[Si(CH_3)_2O]_6Si(CH_3)_2Cl \xrightarrow{\text{Гидролиз}}$$

$$\longrightarrow HO[Si(CH_3)_2O]_6Si(CH_3)_2OH \xrightarrow{+HO[Si(CH_3)(C_6H_5)O]_nH}$$

$$\rightarrow\sim O[Si(CH_3)_2O]_6Si(CH_3)_2O[Si(CH_3)(C_6H_5)O]_{n-1}Si(CH_3)(C_6H_5)\sim$$

Таким способом можно получать блокосополимеры, содержащие в полимерной цепи блоки с различными органич. группами у атомов кремния.

3. Гетерофункциональная поликонденсация (гетерополиконденсация). При взаимодействии двух кремнийорганич. мономеров, содержащих различные функциональные группы, происходят образование силоксановой связи и выделение низкомолекулярного (обычно летучего) продукта, напр.:

$$nR'_2SiCl_2+nR_2Si(OCOCH_3)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Cl[SiR'_2OSiR_2O]_nCOCH_3+(2n-1)CH_3COCl$$

$$nR_2Si(OR)_2+nR'_2SiCl_2 \longrightarrow Cl[SiR'_2OSiR_2O]_nR+(2n-1)RCl$$

$$nR_2Si(OR)_2+nR'_2Si(OCOCH_3)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RO[SiR_2OSiR'_2O]_nCOCH_3+(2n-1)CH_3COOR$$

Катализаторы ионного типа ускоряют эту реакцию. В отсутствие катализаторов получают соединение со строгим чередованием атомов кремния с различными органич. группами, обычно олигомер, содержащий концевые функциональные группы. Этот олигомер м. б. переведен в высокомолекулярный полиорганосилоксан путем гидролиза и последующей поликонденсации.

Гетерофункциональную поликонденсацию чаще применяют для синтеза полиэлементоорганосилоксанов, напр.:

$$B(OC_4H_9)_3+3HO[Si(CH_3)_2O]_nH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow B\begin{cases}O[Si(CH_3)_2O]_nH\\O[Si(CH_3)_2O]_nH\\O[Si(CH_3)_2O]_nH\end{cases}+3C_4H_9OH$$

Полученные разветвленные олигомеры способны к дальнейшей поликонденсации за счет концевых гидроксильных групп с образованием полимеров циклосетчатой структуры.

4. Реакция обменного разложения. В этой реакции натриевые соли органосиланов реагируют с органохлорсиланами или с галогенсодержащими солями металлов, напр.:

$$nNaOSi(CH_3)_2O[Si(CH_3)_2O]_mSi(CH_3)_2ONa+nCH_3(C_6H_5)SiCl_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sim O-\overset{C_6H_5}{\underset{CH_3}{Si}}-O-\left[-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O-\right]_{m+2}-\overset{C_6H_5}{\underset{C_6H_5}{Si}}-O\sim + 2nNaCl$$

$$3nRSi(OH)_2ONa+nAlCl_3 \longrightarrow [RSi(OH)_2O]_3Al \xrightarrow[-H_2O]{\text{Нагревание}}$$

Этот метод нашел практич. использование для синтеза полиалюмоорганосилоксанов и полититанорганосилоксанов.

Применение. Высокая термич. стойкость полиорганосилоксанов в сочетании с хорошими электроизоляционными свойствами и гидрофобностью позволяет применять их для производства различных электроизоляционных материалов — пропиточных и проклеивающих лаков, миканита, лакотканей, *компаундов*. Полиорганосилоксаны используют также в качестве связующих в производстве пластмасс (в частности, стеклопластиков), работающих при высоких темп-рах. Широкое применение в технике находят *кремнийорганический каучук* и *кремнийорганические жидкости*. К. п. можно модифицировать феноло-альдегидными и эпоксидными смолами, полиэфирами и др.

Полиэлементоорганосилоксаны. Основные методы получения этого класса К. п.— реакция обменного разложения и гетерофункциональная поликонденсация (см. выше). Введение атомов металлов в полимерную силоксановую цепь существенно меняет физич. и химич. свойства полимеров. Полиалюмофенилсилоксан и полититанфенилсилоксан, полученные реакцией обменного разложения и содержащие 1 атом металла на 3—10 атомов кремния, не размягчаются при нагревании и имеют термомеханич. кривые, типичные для сшитых пространственных полимеров, но растворяются в органич. растворителях. При введении пластификаторов (совола, минерального масла) эти полимеры приобретают текучесть при 120—150 °С (в зависимости от количества пластификатора). Такое своеобразное сочетание свойств объясняется циклолинейной структурой макромолекул, обладающих большой жесткостью и потому имеющих темп-ру плавления значительно выше темп-ры разложения.

Полиметаллоорганосилоксаны имеют полярную связь Si — O — Me и поэтому легче разлагаются под действием воды в присутствии к-т, чем полиорганосилоксаны, но более устойчивы, чем соответствующие неорганич. соединения. При действии 10%-ной соляной к-ты в течение 1 *ч* связь Si — O — Al в полиалюмодиметилфенилсилоксане разрушается на 54,4%, в каолине — на 90,8%. По-видимому, при кислотном гидролизе полиалюмоорганосилоксанов осуществляются два процесса — расщепление связей Si — O — Al и конденсация получающихся силанольных групп с образованием силоксановых связей, к-рые затрудняют диффузию гидролизующего агента и тем самым тормозят гидролитич. распад полимера.

При уменьшении содержания гетероэлемента в цепи полиэлементоорганосилоксаны приближаются по свойствам к полиорганосилоксанам, но влияние гетероатома на свойства полимера еще сказывается при содержании 1 атома гетероэлемента на 100—200 атомов кремния.

Так, полибордиметилсилоксан

$$\sim B-O[Si(CH_3)_2O]_n\sim$$
$$\quad\;\; |$$
$$\quad\;\; O$$
$$\quad\;\; |$$

при n=100—200 не вулканизуется перекисями в условиях, обычных для вулканизации полидиметилсилоксанов, и сохраняет способность к самосклеиванию. Полибордиметилсилоксаны аналогичного состава проявляют способность к упругим деформациям при кратковременном приложении нагрузки с одновременным сохранением пластич. свойств при длительном действии нагрузки. При введении в полидиметилсилоксановые цепи титана в сочетании с нек-рыми др. элементами, в частности с фосфором, термоокислительная стабильность полимера значительно возрастает. Это явление наблюдается уже при содержании 1 атома Ti на 100—300 атомов Si.

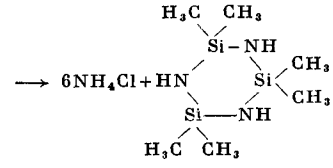
Описаны полиэлементоорганосилоксаны, содержащие B, Al, Ti, Sn, P, As, Fe, Co, Ni. Практич. значение имеют: 1) полиборорганосилоксаны, к-рые применяют для изготовления самосклеивающихся резин и клеев, 2) полиалюмоорганосилоксаны, применяемые в качестве катализаторов полимеризации полиорганосилоксанов и для приготовления лаков, и 3) полититанорганосилоксаны, являющиеся термостойкими каучуками. Известно также применение оловоорганосилоксанов в качестве присадок, улучшающих смазочные свойства кремнийорганич. жидкостей и масел.

Полиорганосилазаны. Эти полимеры получают аммонолизом алкилхлорсиланов аммиаком или первичными органич. аминами с последующим удалением аммониевых солей, напр.:

$$n(CH_3)_2SiCl_2+(2n-1)NH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow NH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-\left[-NH-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-\right]_{n-1}-NH_2+2NH_4Cl$$

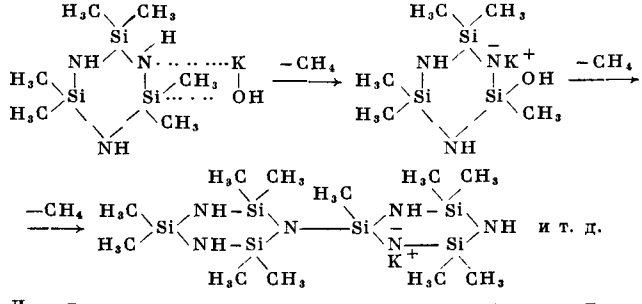
При этом в значительном количестве образуются также циклич. соединения, преимущественно гексаметилциклотрисилазан и октаметилциклотетрасилазан:

$$3(CH_3)_2SiCl_2+6NH_3 \longrightarrow$$



Получающиеся полимеры имеют низкую мол. массу. Полимеры более высокой мол. массы (до 5 000) можно получить каталитич. полимеризацией органоциклосилазанов в присутствии $AlBr_3$. При деструктивной перегонке полидиметилсилазанов в значительном количестве образуются циклич. тример и тетрамер.

При полимеризации органоциклосилазанов в присутствии щелочей получают не линейные полимеры, как в случае органоциклосилоксанов, а сложные полициклич. структуры; алкильная группа отщепляется от атома Si и образуется углеводород:



Диметилциклосилазаны в этом процессе отщепляют метан, фенилметилциклосилазаны — бензол.

Полиорганосилазаны линейного строения — вязкие жидкости, хорошо растворимые в органич. растворителях; полимеры полициклич. структуры — твердые бесцветные хрупкие вещества, имеющие темп-ру плавления от 150 до 320 °С в зависимости от степени полимеризации. Полиорганосилазаны устойчивы к действию воды в нейтральной и слабощелочной средах, но в кислой среде разлагаются с образованием полиорганосилоксанов или силанолов и соответствующих аммонийных солей. Более устойчивы к гидролизу полиорганосилазаны, содержащие органич. радикал у атома азота.

При нагревании со спиртами полиорганосилазаны подвергаются алкоголизу с выделением аммиака. Если эту реакцию проводить с недостаточным количеством

спирта, можно получить полимеры, содержащие силазановые и алкоксильные группировки, напр.:

$$n[Si(CH_3)_2NH]_3 + nHOCH_2CH_2OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow nNH_3 + [Si(CH_3)_2NHSi(CH_3)_2NHSi(CH_3)_2OCH_2CH_2O]_n$$

Полиорганосилазаны находят практич. применение как *гидрофобизаторы* для различных строительных материалов и тканей, а также в качестве отвердителей для эпоксидных смол.

Полиорганосилтианы. Эти полимеры получают взаимодействием органохлорсиланов с сероводородом в присутствии акцепторов HCl, напр. пиридина:

$$2\,(C_2H_5)_2SiCl_2 + 2H_2S \xrightarrow{C_2H_5N} (C_2H_5)_2Si\langle{}^{S}_{S}\rangle Si\,(C_2H_5)_2$$

По этой реакции образуются преимущественно низкомолекулярные циклич. продукты. Полиорганосилтианы исключительно легко гидролизуются водой. Практич. применения они пока не находят.

Полиорганосиланы. Полимеры этого класса получают взаимодействием металлич. натрия с диметилдихлорсиланом при 120 °С в автоклаве в среде бензола:

$$n(CH_3)_2SiCl_2 + 2n\,Na \longrightarrow 2n\,NaCl + \left[-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-\right]_n$$

Аналогично получают полидифенилсиланы, полидитолилсиланы и полидибензилсиланы. Полидиметилсилан, полученный по этому способу, частично растворим в бензоле. Растворимая фракция имеет мол. массу 3 200. Полидиметилсилан с концевыми триметилсилильными группами, полученный при взаимодействии смеси диметилдихлорсилана и триметилхлорсилана с натрием в ксилоле, представляет собой порошкообразный продукт, плохо растворимый в большинстве органич. растворителей.

Полиорганосиланы отличаются невысокой химической и термоокислительной стойкостью, т. к. связь Si — Si при действии щелочей или окислителей легко разрывается с образованием силанольной группировки Si — OH. Поэтому практич. значение полиорганосиланов в значительной степени проблематично, хотя сведения об использовании полисиланов в качестве загустителей для кремнийорганич. жидкостей в патентной литературе имеются.

Полимеры с органонеорганическими главными цепями молекул

Полиорганоалкиленсиланы. Полиорганометиленсиланы получают действием металлич. Na, Li или Mg на хлорметилхлорсиланы, напр.:

$$n\,ClSi\,(CH_3)_2CH_2Cl + 2n\,Na \longrightarrow \left[-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-CH_2-\right]_n + 2n\,NaCl$$

При добавлении в реакционную смесь триметилхлорсилана получают полимеры с триметилсилильными концевыми группами. Этим способом получают лишь низкомолекулярные (до пентамера) жидкие полидиметилметиленсиланы. При полимеризации силациклоалканов в присутствии металлоорганич. катализаторов образуются полимеры с большой мол. массой, напр.:

$$nR_2Si\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle CH_2 \longrightarrow \left[-\overset{R}{\underset{R}{Si}}-(CH_2)_3-\right]_n$$

Высокомолекулярные полиорганоалкиленсиланы, полученные этим способом,— эластичные каучукоподобные вещества. Полиорганоалкиленсиланы мол. массы порядка нескольких тысяч получают также взаимодействием гидросиланов с дивинилсиланами в присутствии H_2PtCl_6, органических перекисей или третичных аминов:

$$nCH_2{=}CHSiR_2CH{=}CH_2 + nR'_2SiH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \left[-\overset{R'}{\underset{R'}{Si}}-CH_2-CH_2-\overset{R}{\underset{R}{Si}}-CH_2CH_2-\right]_n$$

Полиорганоалкиленсиланы отличаются достаточно высокой термостойкостью. Т. к. полимерная цепь этих соединений содержит только связи Si — C и C—C, они отличаются высокой гидролитич. устойчивостью и стойкостью к действию щелочей и к-т. Полиорганоалкиленсиланы пока не нашли практич. применения из-за относительно высокой стоимости соответствующих мономеров.

Для практич. применения представляют интерес полимеры, содержащие силоксановые и алкиленсилановые связи, к-рые получают, напр., при реакции α,ω-дигидрополидиметилсилоксанов с α,ω-дивинилполидиметилсилоксанами:

$$HSi(CH_3)_2[OSi(CH_3)_2]_nH +$$
$$+\ CH_2{=}CHSi(CH_3)_2[OSi(CH_3)_2]_nCH{=}CH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HSi(CH_3)_2[OSi(CH_3)_2]_nCH_2CH_2Si(CH_3)_2[OSi(CH_3)_2]_nCH{=}CH_2$$

Аналогично получают сополимеры при взаимодействии α,ω-дигидрополидиметилсилоксанов с диенами или карбоцепными полимерами, содержащими концевые двойные связи.

Практич. значение имеет образование алкиленовых мостиков между атомами кремния в разветвленных полиорганосилоксанах, содержащих винильные группы и атомы водорода у кремния. При добавлении катализаторов (напр., H_2PtCl_6) в такие полимеры происходит быстрое сшивание цепей при 120—150 °С вследствие образования этиленовых мостиков между атомами Si. Эта реакция позволяет снизить темп-ру отверждения таких К. п., к-рая обычно составляет 200° С.

Полиорганофениленсиланы. Эти полимеры получают действием димагниевого производного дибромбензола на диметилдихлорсилан или др. диорганодихлорсиланы, напр.:

$$2nBrMgC_6H_4MgBr + 2n(CH_3)_2SiCl_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \left[-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-C_6H_4-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-C_6H_4-\right]_n + 2nMgBr_2 + 2nMgCl_2$$

Линейные полидиметилфениленсиланы, получаемые этим методом, имеют низкую мол. массу и низкую темп-ру плавления.

Полифениленсиланы невысокой мол. массы можно также получать по реакции полидиспропорционирования нагреванием диметоксидиметилсилилбензола в присутствии каталитич. количеств щелочи:

$$nCH_3OSi(CH_3)_2C_6H_4Si(CH_3)_2OCH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3O-\left[-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-C_6H_4-\right]_n-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-OCH_3 + (2n-2)(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$$

Полифениленсилоксаны, содержащие в полимерной цепи фениленсилановые и силоксановые группировки, получают гидролитич. поликонденсацией *бис*-диметилхлорсилилбензола или его смеси с др. органохлорсиланами.

Линейные полидиметилсилоксаны, содержащие в главной цепи группировки состава $—OSi(CH_3)_2C_6H_4Si(CH_3)_2—$, используют для получения резины с повышенной термостойкостью. При гидролитической поликонденсации полифункциональных фениленхлорсиланов состава $Cl_2Si(CH_3)C_6H_4Si(CH_3)_2Cl$ или $Cl_2Si(CH_3)C_6H_4Si(CH_3)Cl_2$ получают полифениленсилоксаны, которые можно использовать как связующие

при изготовлении пластмасс с улучшенной теплостойкостью и повышенной механической прочностью. Для этой же цели используют полимеры, полученные гидролизом фенилированных фениленсиланов $Cl_2Si(C_6H_5)C_6H_4SiCl_3$, к-рые, в свою очередь, получают термич. диспропорционированием фенилтрихлорсилана при высокой темп-ре.

Прочие полимеры. При этерификации алкилхлорсиланов многоатомными спиртами, напр. гликолями, образуются линейные или разветвленные полимеры, в к-рых углеродный остаток, находящийся в главной цепи, связан с кремнием через кислород:

$$nR_2SiCl_2 + nHOCH_2CH_2OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [-SiR_2OCH_2CH_2O-]_n + 2nHCl$$

Такие же продукты получают при переэтерификации алкилалкоксисиланов многоатомными спиртами.

При реакции диметилдихлорсилана с гликолем образуются циклич. димер и полимер со степенью полимеризации 10, к-рый при деструктивной перегонке деполимеризуется в циклич. димер. Аналогичные полимеры получают при этерификации диорганодихлорсиланов двухатомными фенолами. При реакции *бис*-фениламинодифенилсилана с *n,n'*-диоксидифенилпропаном образуются полимеры с мол. массой ~5000, способные образовывать волокно из расплава и обладающие высокой термостойкостью, но недостаточной гидролитич. стойкостью:

$$n(C_6H_5)_2Si(NHC_6H_5)_2 + nHOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [-Si(C_6H_5)_2OC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4O-]_n + 2nC_6H_5NH_2$$

Описаны К. п. типа полиамидов, полиэфиров и полиуретанов, полученные из диаминов или диолов и кремнийсодержащих дикарбоновых к-т, напр.:

$$nHOOCC_6H_4Si(CH_3)_2C_6H_4COOH + nHOCH_2CH_2OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [-OCC_6H_4Si(CH_3)_2C_6H_4COOCH_2CH_2O-]_n + 2nH_2O$$
$$nHOOCCH_2CH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2CH_2COOH +$$
$$+ nNH_2(CH_2)_6NH_2 \longrightarrow$$
$$\rightarrow [-OCCH_2CH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2CH_2CONH(CH_2)_6NH-]_n +$$
$$+ 2nH_2O$$

Эти полимеры по свойствам мало отличаются от обычных полиэфиров и полиамидов, но обладают более низкими темп-рами плавления. Больший интерес представляют полиуретаны, полученные реакцией гидроксилсодержащих кремнийорганич. олигомеров с диизоцианатами:

$$mHOCH_2CH_2OCH_2Si(CH_3)_2[-OSi(CH_3)_2-]_nOSi(CH_3)_2CH_2OCH_2CH_2OH +$$
$$+ mOCNC_6H_4NCO \longrightarrow \{-OCH_2CH_2OCH_2Si(CH_3)_2[-OSi(CH_3)_2-]_nOSi(CH_3)_2-$$
$$-CH_2OCH_2CH_2OCOHNC_6H_4NHCO-\}_m$$

Из олигомеров с длинной цепью получаются каучукоподобные продукты, из олигомеров с короткой цепью — жесткие прочные полимеры. Из разветвленных органосилоксановых олигомеров получаются полиорганосилоксаноуретаны, к-рые применяют для приготовления защитных компаундов.

Полимеры с органическими главными цепями молекул

Полимеры этого типа получают полимеризацией алкенилсиланов

$$nR_3SiCH_2CH{=}CH_2 \longrightarrow [-\underset{\displaystyle CH_2SiR_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-]_n$$

или ненасыщен. алкоксисиланов $(RO)_3SiOCH_2CH{=}CH_2$ при нагревании в присутствии обычных радикальных инициаторов. Кремний тормозит полимеризацию винильной группы в триэтилвинилсилане. Тетрааллилсилан при нагревании до 200 °С полимеризуется медленно с образованием геля.

Из кремнийорганич. соединений, содержащих несколько двойных связей, обычно образуются нерастворимые полимеры, не размягчающиеся при нагревании до темп-ры разложения. Метакрилоксиметилтриэтоксисилан $CH_2{=}C(CH_3)COOCH_2Si(OC_2H_5)_3$ и *бис*-(метакрилоксиметил)тетраметилдисилоксан, имеющие метакрильные группы, удаленные от атома кремния, по скорости полимеризации приближаются к эфирам метакриловой к-ты.

Карбоцепные полимеры, содержащие кремний в обрамлении главной цепи, имеют меньшее практич. значение, чем, напр., полиорганосилоксаны, т. к. они не обладают высокой теплостойкостью, присущей полиорганосилоксанам. В патентной литературе предлагаются многие области применения для карбоцепных кремнийорганич. полимеров и сополимеров. Практич. интерес представляет также сшивание полимерных цепей полиорганосилоксанов в результате полимеризации ненасыщенных органич. радикалов у атома кремния.

Лит. Андрианов К. А., Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, М., 1962, Бажант В., Хваловски Б., Ратоуски И., Силиконы, пер. с чеш., М., 1960; Милс Р. Н., Льюис Ф. М., Силиконы, пер. с англ., М., 1964, Андрианов К. А., Теплостойкие кремнийорганические диэлектрики, М.—Л., 1964, Борисов С. Н., Воронков М. Г., Лукевиц Э. Я., Кремнеэлементоорганические соединения, Л., 1966, Андрианов К. А., Методы элементоорганической химии. Кремний, М., 1968.

А. А. Жданов.

КРИП — см. *Ползучесть.*

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ полимеров (crystallization, Kristallisation, cristallisation). Полимеры, подобно низкомолекулярным веществам, кристаллизуются при охлаждении исходного расплава ниже темп-ры плавления образующейся кристаллич. фазы или при охлаждении р-ра до возникновения пересыщения. Специфич. особенность полимеров — способность кристаллизоваться при растяжении.

Для К. в полимерных системах необходимо наличие регулярности в строении макромолекул: нарушение регулярности резко снижает способность полимеров к К. и может подавить ее целиком (напр., изотактич. полимеры кристаллизуются, атактические — нет). Кроме того, для осуществления К. необходимо выполнение неравенства $|\Delta H| > |T\Delta S|$ (ΔH и ΔS — изменения соответственно энтальпии и энтропии при кристаллизации, T — абсолютная темп-ра), справедливого для самопроизвольных процессов, к к-рым относится К. Изменение энтальпии при К. определяется изменением плотности упаковки макромолекул. Если звенья макромолекул содержат объемистые заместители, затрудняющие плотную упаковку, то это неравенство может не выполняться (т. к. ΔH мало) даже при условии регулярности цепи. Полимеры α-олефинов при наличии в боковых группах более 5 углеродных атомов не кристаллизуются.

Кристаллизация из разбавленных растворов. При медленном охлаждении разб. р-ров полимеров образуются полимерные монокристаллы (см. *Кристаллическое состояние*). Наиболее полно изучена К. линейного полиэтилена. При относительно медленной его К. из 0,01%-ного р-ра в ксилоле образуются ромбовидные плоские кристаллы, толщина к-рых существенно зависит от темп-ры К., монотонно возрастая от 9 до 15 *нм* (от 90 до 150 Å) при повышении темп-ры от 50 до 90 °С. Анализ электронограмм и электронномикроскопич. данных показывает, что плоские монокристаллы состоят из сложенных полимерных цепей. Скорость роста монокристаллов (полиэтилен, полиэтиленоксид) определяется скоростью образования зародышей.

Определение индукционных периодов К. (время, необходимое для появления первых признаков кристалличности в системе) полиэтилена из р-ров в декалине привело к важному выводу, что в этом случае роль зародышей К. выполняют гетерогенные образования — агрегаты макромолекул, существующие в определенном интервале темп-р выше темп-ры плавления полимера. При повышении темп-ры р-ра резко возрастает индукционный период в результате распада агрегатов макро-

молекул и перехода к молекулярно-дисперсному состоянию. Современные представления о структуре р-ров полимеров дают основание считать, что такое поведение вообще характерно для полимеров.

Предложено несколько теорий для объяснения возможности роста монокристаллов со сложенными цепями из разб. р-ров и зависимости длины складок от темп-ры. Большинство из них базируется на расчетах свободной энергии. Термодинамич. группа теорий объясняет постоянную толщину кристаллов, исходя из предположения об установлении термодинамич. равновесия в момент достижения минимума плотности свободной энергии кристалла при данной темп-ре К. При этом постулируется, что тепловые колебания в кристалле вызывают уменьшение энергии взаимодействия (увеличение амплитуды колебаний) между соседними цепями, к-рое тем значительнее, чем длиннее цепь. Поэтому, если длина молекулы превысит определенное значение, К. произойдет с выигрышем свободной энергии лишь при прекращении колебаний молекул в результате их складывания или при наличии дефекта в кристаллич. решетке. Длина сегмента макромолекулы между двумя складками или двумя др. некристаллич. областями в решетке является равновесной толщиной кристалла. Термодинамич. теории предсказывают увеличение толщины кристаллов с повышением темп-ры К.

Другая группа теорий постоянную толщину пластинчатых монокристаллов объясняет не термодинамическими, а кинетич. факторами. При этом исходят из того, что конечная толщина кристаллов определяется толщиной зародышей, из к-рых они растут. Последняя величина не является равновесной, однако при данной темп-ре К. она наиболее предпочтительна с кинетич. точки зрения, т. к. обеспечивает оптимальную для рассматриваемых условий скорость роста. Кинетич. теории также предсказывают увеличение толщины монокристаллов с повышением темп-ры К.

Анализ экспериментальных данных не позволяет сделать однозначный выбор между термодинамическими и кинетич. теориями. Все же чаще отдают предпочтение второй группе. Следует отметить, что ур-ния кинетич. теорий широко применяют также для анализа данных о скорости К. полимеров из расплава.

Кристаллизация из расплава. Развитие кристаллич. фазы в расплаве полимера включает стадии возникновения т. наз. первичных зародышей и последующего роста образующихся из них кристаллов. Для определения скорости образования первичных зародышей в полимерных системах применяют теоретич. соотношение, полученное для неполимерных систем:

$$I = I_0 \exp\left[-\frac{E}{RT} - \frac{\Delta F^*}{kT}\right] \qquad (1)$$

где I — число зародышей, образующихся в единицу времени в единице объема; I_0 — константа; E — энергия активации переноса сегмента через поверхность раздела зародыш — расплав; k, R — Больцмана и газовая постоянные; T—абс. темп-ра; ΔF^*—изменение своб. энергии при образовании зародыша критич. размера. Расчет ΔF^* для полимерных систем проводится в предположении, что первичные зародыши в расплавах не имеют шаровой симметрии. Такой зародыш, к-рый обычно аппроксимируется цилиндром, м. б. образован как пачкой полимерных цепей, так и многократно сложенными одной или несколькими полимерными цепями. Изменение свободной энергии ΔF при образовании цилиндрич. зародыша определяется ур-нием

$$\Delta F = 2\pi r h\sigma + 2\pi r^2\sigma_т - \pi r^2 h\Delta f \qquad (2)$$

где r — радиус цилиндра; h — его высота; σ — свободная энергия боковой поверхности цилиндра; $\sigma_т$— свободная энергия торца цилиндра, на к-ром макромолекулы складываются или выходят в аморфные области; Δf — изменение свободной энергии единицы объема расплава. Функция (2) изображается кривой с экстремальной точкой, координаты к-рой определяют критич. размеры зародыша К. и величину ΔF^*:

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta f};\ h^* = \frac{4\sigma_т}{\Delta f};\ \Delta F^* = \frac{8\pi\sigma^2\sigma_т}{(\Delta f)^2} \qquad (3)$$

С использованием обычного приближения $\Delta f \cong \frac{\Delta H_{пл}\Delta T}{T^\circ_{пл}}$ ($\Delta H_{пл}$—уд. теплота плавления; $\Delta T = T^\circ_{пл} - T_к$; $T^\circ_{пл}$ — равновесная темп-ра плавления; $T_к$— темп-ра кристаллизации) скорость образования зародышей выражается ур-нием

$$I = I_0 \exp\left[-\frac{E}{RT} - \frac{8\pi\sigma^2\sigma_т(T^\circ_{пл})^2}{k(\Delta H_{пл})^2 T(\Delta T)^2}\right] \qquad (4)$$

Наличие множителя $(\Delta T)^{-2}$ в показателе свидетельствует об исключительно сильной темп-рной зависимости скорости образования зародышей. Это относится и к размерам критич. зародыша.

Соотношение (4) описывает поведение расплава, в к-ром первичные зародыши возникают исключительно в результате тепловых флуктуаций, а скорость образования зародышей определяется лишь темп-рой К. и не зависит от темп-ры расплава (т. наз. гомогенное образование зародышей). Однако в расплавах могут присутствовать гетерогенные образования — посторонние микровключения или нераспавшиеся агрегаты макромолекул. Особого внимания заслуживает гетерогенность, обусловленная упорядоченностью полимеров в *аморфном состоянии* и проявляющаяся во влиянии термич. предыстории расплава на кинетику его К. Такая «собственная» гетерогенность полимерных расплавов сохраняется при темп-рах, значительно превышающих темп-ру плавления. При наличии гетерогенности скорость образования первичных зародышей в значительной степени определяется скоростью адсорбции макромолекул на гетерогенных образованиях (т. наз. гетерогенное образование зародышей), и в этом случае в выражении (4) $(\Delta T)^{-2}$ заменяется на $(\Delta T)^{-1}$. Однако при том и другом показателе степени кривая темп-рной зависимости скорости образования зародышей проходит через максимум при темп-ре, лежащей между темп-рами плавления и стеклования, при к-рых скорость образования зародышей равна нулю (рис. 1). Экспериментальное определение скорости гомогенного образования зародышей в расплавах полимеров представляет значительные трудности. Первые надежные результаты получены для полиэтилена, полиэтиленоксида и полипропилена с применением метода диспергирования расплава в жидких средах, позволяющего исключить влияние случайных неоднородностей. Этими опытами установлено, что, напр., капельки полиэтилена диаметром 2—9 *мкм* переохлаждаются значительно ($\Delta T = 55°$), в то время как К. полиэтилена в блоке протекает практически мгновенно при значении $\Delta T = 25°$. Менее надежные и неоднозначные результаты получаются обычно при определении скорости образования центров сферолитов с помощью поляризационного микроскопа. Анализ экспериментальных результатов проводится в соответствии с ур-ниями типа ур-ния (4) с учетом того, что при умеренных значениях ΔT определяющую роль играет второй член ур-ния и потому в этой темп-рной области $\lg I$ должен быть пропорционален ΔT^i, где i равно 1 или 2 в зависимости гл. обр. от того, происходит ли го-

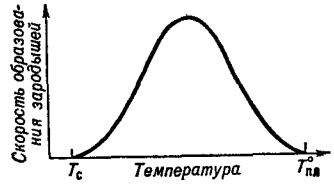


Рис. 1. Зависимость скорости образования первичных зародышей от температуры.

могенное или гетерогенное образование зародышей. Выбор между этими значениями сделать, как правило, не удается из-за недостаточной точности измерений и узости темп-рного интервала, доступного экспериментальному наблюдению.

Вторая стадия образования кристаллич. фазы в расплавах полимеров связана с ростом первичных зародышей. Полагают, что каждый такой зародыш инициирует развитие сферолита. Рост сферолитов можно наблюдать при помощи поляризационного микроскопа.

Для разных полимеров установлено, что в широком интервале темп-р радиус изотермически растущего сферолита увеличивается со временем линейно (рис. 2) до того момента, пока отдельные сферолиты не соприкоснутся друг с другом (после соприкосновения наблюдается взаимное подавление роста). Скорость роста сферолитов чувствительна к изменениям темп-ры (по мере понижения темп-ры она сначала растет, достигая максимума, а затем начинает падать).

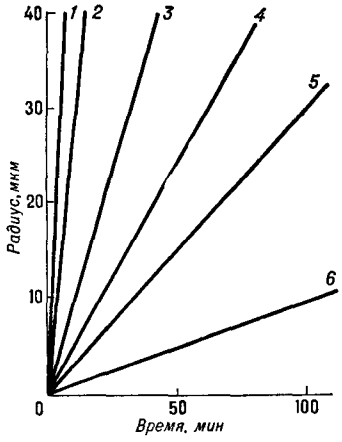


Рис. 2. Зависимость радиуса сферолитов полигексаметиленадипината от времени при различных температурах кристаллизации (°С): 1—26, 2 — 15; 3 — 43; 4 — 48,6; 5 —50,3, 6 — 52,1.

Высокий отрицательный темп-рный коэфф. скорости роста сферолитов вблизи температуры плавления полимеров заставляет исключить предположение, что скорость их роста определяется подвижностью отдельных звеньев или сегментов макромолекул, возрастающей с темп-рой. Поэтому считают, что рост сферолитов происходит по механизму непрерывного образования зародышей вблизи ранее возникших кристаллич. поверхностей, и такие зародыши наз. вторичными. По аналогии с ур-нием (1) скорость роста сферолитов м. б. представлена соотношением

$$\omega = \omega_0 \exp\left[-\frac{E}{RT} - \frac{\Delta F^{**}}{kT}\right] \qquad (5)$$

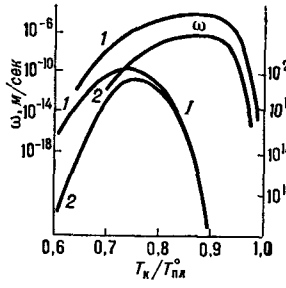
где ω_0 — константа; ΔF^{**} — изменение свободной энергии при образовании вторичного зародыша критич. размеров. Если считать, что вторичные зародыши отделены от закристаллизовавшейся части некристаллич. областями, расчет ΔF^{**} проводится так же, как в случае образования первичных зародышей, и эта величина опять оказывается зависящей от $(\Delta T)^{-2}$. Однако в связи с тем, что в расплаве уже имеются кристаллиты, более обосновано предположение, что вторичные зародыши образуются на их поверхности. При этом наиболее вероятным представляется случай, когда вторичный зародыш когерентен (обладает той же кристаллографич. ориентацией) с существующей кристаллич. поверхностью. Когда вторичные зародыши нарастают монослоями, образованными сложными макромолекулами, скорость роста сферолитов оказывается равной

$$\omega = \omega_0 \exp\left[-\frac{E}{RT} - \frac{4b_0\sigma\sigma_T T^\circ_{пл}}{k\Delta H_{пл} T\Delta T}\right] \qquad (6)$$

где b_0 — толщина монослоя; σ — свободная энергия боковой поверхности двумерного зародыша; σ_T — поверхностная свободная энергия в местах перегиба макромолекул. В подавляющем большинстве случаев экспериментально найдено, что $\omega \sim (\Delta T)^{-1}$. Это дает основание считать, что рост сферолитов действительно происходит путем образования двумерных поверхностных зародышей. Температурная зависимость скорости роста сферолитов такая же, как для скорости образования первичных зародышей, с той лишь разницей, что максимумы у них находятся при разных температурах (рис. 3).

Кроме непосредственного микроскопич. наблюдения за образованием и ростом отдельных сферолитов в изотермич. условиях информация о скорости перехода расплав — кристаллич. фаза м. б. получена путем регистрации изменений физич. свойств полимера в процессе К. Чаще всего для этой цели применяют *дилатометрию*, используют также *колебательную спектроскопию* и метод *светорассеяния*.

Изотермы (рис. 4), обычно наблюдаемые при дилатометрич. исследованиях, состоят из двух участков:



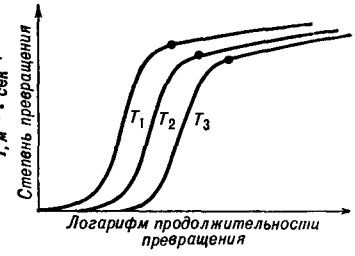


Рис. 3. (слева) Зависимость скорости образования первичных зародышей (I) и скорости радиального роста сферолитов (ω) от соотношения абсолютных температур $T_к/T^\circ_{пл}$: 1 — полиэтилен, 2 — политрифторхлорэтилен.

Рис. 4. (справа) Изотермы кристаллизации ($T_1 < T_2 < T_3$). Точки на кривых указывают моменты завершения первичной кристаллизации.

S-образной кривой и отрезка, на к-ром происходит примерно линейное увеличение степени превращения. Процесс, описываемый S-образной кривой, принято называть первичной кристаллизацией. Предполагается, что в ходе этого процесса в исходном расплаве образуются зародыши К. и происходит рост сферолитов или др. типов надмолекулярных структур.

В ходе вторичной кристаллизации, соответствующей второму участку изотермы, медленно улучшается порядок в образовавшихся надмолекулярных структурах и между ними. В принципе, оба процесса происходят одновременно. Однако в большинстве случаев первичная К. протекает значительно быстрее вторичной. Кроме того, увеличение степени кристалличности при вторичной К. гораздо меньше, чем при первичной. Встречаются также случаи, когда вторичная К. практически отсутствует. Увеличение степени кристалличности α во времени t при первичной К. полимеров в изотермич. условиях, как и при К. низкомолекулярных веществ, определяется соотношением

$$\alpha = 1 - \exp[-kt^n] \qquad (7)$$

где k и n — константы, характеризующие форму растущих частиц, скорость образования зародышей и скорость роста кристаллич. образований (таблица). Поскольку обычно полимеры полностью в кристаллич. состояние не переходят, для них под α следует понимать отношение количества вещества, подвергшегося превращению ко времени t, к количеству закристаллизовавшегося вещества после завершения первичной К.

Начальные участки S-образных экспериментальных кривых обычно удовлетворительно совпадают с расчетными. Отклонения, как правило, начинают наблюдаться в конечных стадиях процесса. Значения параметра n, при к-рых экспериментальные результаты наилучшим

Значение констант в уравнении для кинетики первичной кристаллизации $\alpha = 1 - \exp[-kt^n]$

Форма зародыша	Гомогенное образование зародышей		Гетерогенное образование зародышей	
	n	k	n	k
Шар	4	$\frac{\pi}{3}\omega^3 I$	3	$\frac{4\pi}{3}\omega^3 N$
Диск (пластина)	3	$\frac{\pi}{3}\omega^2 Id$	2	$\pi\omega^2 dN$
Цилиндр	2	$\frac{1}{3}\omega If$	1	ωfN

Примечание: N — число гетерогенных зародышей в единице объема; d — толщина диска (пластины); f — поперечное сечение цилиндрич. зародыша.

образом совпадают с теоретическими, обычно составляют 3 или 4. Поскольку параметр n неоднозначно характеризует тип растущих структур (см. таблицу), часто проводят параллельное микроскопич. наблюдение за возникновением и ростом сферолитов. Во всех случаях, когда дилатометрич. исследования дают значения, равные 3 или 4, микроскопически наблюдается рост сферолитов. Константы скорости роста сферолитов, определенные на основании микроскопич. и дилатометрич. опытов, также хорошо совпадают. Это привело к выводу, что в случае дилатометрич. и микроскопич. наблюдений значение показателя n в ур-нии (7) указывает на геометрию и скорость роста сферолитов, а не отдельных кристаллитов и α означает долю вещества, превратившегося в сферолиты. Дробные значения параметра n, заключенные между 3 и 4, обычно объясняются одновременным ростом гомогенных и гетерогенных зародышей. Значения параметра n меньше 3, наблюдаемые иногда при дилатометрич. исследованиях, соответствуют либо росту плоских сферолитов в тонких пленках, либо особым случаям роста, напр. когда плотность первичных зародышей чрезвычайно велика.

Первые экспериментальные данные о скорости роста отдельных кристаллитов в блочных образцах полимеров получены при помощи микрокалориметров (см. *Калориметрия*). Анализ этих данных и их сопоставление с результатами дилатометрич. и микроскопич. наблюдений позволили заключить, что тепловой эффект К. соответствует образованию отдельных пластинчатых кристаллитов, из к-рых построены сферолиты.

Константа k в ур-нии (7) содержит (кроме постоянных величин) I и ω (см. таблицу). В связи с этим ее темп-рная зависимость в области небольших переохлаждений определяется темп-рной зависимостью каждого из указанных параметров, т. е. k зависит от ΔT [см. ур-ния (4) и (6)]. Для большого числа полимеров в широком интервале темп-р максимум скорости К., как правило, достигается при практически постоянном значении отношения абсолютных темп-р кристаллизации и плавления, равном 0,82—0,83. Продолжительность К. в максимуме может различаться на неск. порядков, и это дает основание говорить о быстро- и медленнокристаллизующихся полимерах. Анализ показывает, что высокие скорости К. характерны только для макромолекул с высокой степенью симметрии (полиэтилен, полиамиды, полидиметилсилоксан). Это легко объяснимо, поскольку процесс образования первичных зародышей и рост кристаллич. структур связаны с перемещениями и поворотами звеньев, более подвижных у макромолекул с высокой степенью симметрии.

Существенное влияние на скорость К. полимеров оказывают также мол. масса и молекулярно-массовое распределение. Исследования показывают, что при постоянной темп-ре скорость К. обычно снижается с уменьшением мол. массы. При этом, однако, следует иметь в виду, что темп-ра плавления с уменьшением мол. массы также может понижаться вследствие того, что концевые группы обычно не входят в кристаллич. решетку и их действие равносильно добавке разбавителя. Поэтому если сравнения производить при одинаковых степенях переохлаждения ΔT (т. е. с учетом изменения темп-ры плавления), то обычно образцы с меньшей мол. массой кристаллизуются быстрее. Скорость К. снижается с увеличением полидисперсности при данной средней мол. массе. Полидисперсность является также причиной наблюдавшегося при К. ряда полимеров фракционирования, когда молекулы с меньшей мол. массой образуют кристаллы, входя в кристаллич. решетку в выпрямленном состоянии, а более высокомолекулярные фракции кристаллизуются путем многократного складывания макромолекул. Т. о., в закристаллизованном полидисперсном полимере могут сосуществовать монокристаллы различной толщины.

Результаты кинетич. исследований позволяют оценить значение произведений $\sigma^2\sigma_T$ и $\sigma\sigma_T$, входящих в ур-ния (4) и (6). В то же время σ для граней кристаллитов, параллельных осям макромолекул, близка к поверхностным энергиям соответствующих низкомолекулярных веществ (5—15 *мдж/м*^{2}, или *эрг/см*^{2}). Сопоставление σ с произведениями $\sigma^2\sigma_T$ и $\sigma\sigma_T$ позволяет заключить, что в блочных полимерах имеются поверхности раздела с необычно высокими энергиями (30—170 *мдж/м*^{2}, или *эрг/см*^{2}). На наличие таких поверхностей указывают также данные др. методов исследования. Полагают, что высокие значения σ_T скорее всего обусловлены складыванием макромолекул при образовании пластинчатых кристаллитов.

Все рассмотренные выше представления о скорости образования и развития кристаллич. фазы справедливы для гомополимерных систем. Любые структурные нерегулярности изменяют скорость К. Кинетика К. сополимеров, сшитых полимеров и др. значительно сложнее. Трудности математич. описания К. в этих случаях объясняются непрерывным уменьшением скорости образования и роста кристаллич. фазы в результате изменения расплава при его обогащении некристаллизующимися компонентами, вытесняемыми из образующейся твердой фазы в процессе К. (низкомолекулярные примеси, некристаллизующиеся участки цепей и др.). Это соответствует уменьшению степени переохлаждения по мере развития процесса К. Изотермы К. исключительно чувствительны даже к незначительным нарушениям структуры, что хорошо согласуется с экспериментальными данными по скорости К. в таких системах. В связи с этим изучение кинетики К. позволяет обнаруживать небольшие количества некристаллизующихся участков цепей. На скорость К. существенно влияет введение в расплав полимера инициаторов К., способствующих образованию зародышей К. вблизи их поверхности.

Одна из основных проблем при изучении К. полимеров — выявление механизмов К. и факторов, управляющих ею. Для полимеров, кристаллизующихся из расплава, характерна сферолитная структура. Причина этого — высокая вязкость расплава и наличие некристаллизующихся примесей (нестереорегулярные цепи, низкомолекулярные компоненты, случайные инородные включения и др.). При К. эти примеси выталкиваются из кристаллич. решетки и локализуются на границах растущих кристаллич. образований. Дальнейший рост кристалла существенно зависит от диффузии макромолекул к растущей кристаллич. грани, а также от скорости удаления примесей от фронта К. Предпочтительным становится прорастание в область нетронутого расплава, поскольку грани, окруженные примесями, растут медленнее. Такой механизм роста препятствует образованию крупных монокристаллов и приводит к развитию радиальных разветвленных и скрученных

фибрилл, характерных для структуры большинства полимерных сферолитов. Указанный механизм роста сферолитов в полимерах подтверждается многими экспериментальными фактами, напр. исследованием К. в системах, содержащих меченые некристаллизующиеся добавки, и изучением фракционирования и сегрегации при К.

О механизме вторичной К., связанной с увеличением степени кристалличности после того, как рост сферолитов практически прекратился, имеется несколько предположений. Согласно одному из них, причина роста степени кристалличности — медленная К. примесей, локализованных в отдельных местах в процессе первичной К. Однако более вероятно, что вторичная К. связана с совершенствованием кристаллитов, образовавшихся в процессе первичной К.

Кристаллизация при растяжении. Характерная особенность мн. аморфных полимеров, находящихся в высокоэластич. состоянии (каучуки, резины),— способность кристаллизоваться при растяжении. Напр., натуральный каучук, в отсутствие внешних воздействий кристаллизующийся чрезвычайно медленно, при растяжении на 300% и больше исключительно быстро переходит в кристаллич. состояние. Однако после прекращения действия внешних сил такой кристаллич. каучук сразу же аморфизуется (если темп-ра не слишком низка). Легкость К. при растяжении объясняется тем, что в результате распрямления макромолекул уменьшается энтропия системы и поэтому переход к кристаллич. состоянию связан с меньшим (по сравнению с К. в нерастянутом состоянии) ее изменением. В результате кристаллич. состояние оказывается равновесным для нек-рой области темп-р лишь при наличии напряжения.

Измерение скорости К. при растяжении основано на способности ориентированных аморфных систем удлиняться при К., что приводит к падению первоначального напряжения по мере развития К. Это уменьшение напряжения служит мерой скорости К. Главным в исследованиях К. при растяжении является выяснение влияния степени растяжения λ на скорость К. и морфологию образующейся кристаллич. фазы. Установлено, что при постоянной темп-ре скорость К. существенно увеличивается с повышением λ.

Исследование К. вулканизатов натурального каучука при растяжении показало, что экспериментальные результаты вплоть до значительных растяжений (λ= 5—6) вполне удовлетворительно описываются ур-нием (7). С повышением степени растяжения параметр n в этом ур-нии уменьшается от 3,5—3,6 (для λ=1) до 1,0—1,3 (для λ=6). Аналогичный характер изменения параметра n наблюдался при исследовании ряда резин в условиях сжатия. Установлено также, что при больших степенях растяжения для изотерм К. характерен большой отрицательный темп-рный коэфф. Это привело к выводу, что скорость К. при растяжении лимитируется скоростью образования зародышей.

Для расчета скоростей образования зародышей и их роста согласно ур-ниям (4) и (6) нужно знать равновесную темп-ру плавления для каждой степени растяжения, поскольку с повышением последней темп-ра плавления увеличивается. Хотя предложено несколько теоретич. соотношений для расчета темп-р плавления при различных степенях растяжения, все же ее предпочитают определять экспериментально, особенно в области малых и средних λ. Сравнение констант скорости, рассчитанных с использованием ур-ний (4) и (6) и соответствующих экспериментальных значений темп-р плавления с учетом изменения параметра n, привело к выводу об изменении морфологии кристаллич. образований при переходе к большим степеням растяжения. Этот вывод подтверждается непосредственным поляризационно-оптич. наблюдением за переходом от сферолитов, образующихся при малых значениях λ, к более простым кристаллич. образованиям при больших значениях λ. Поэтому полагают, что при больших степенях растяжения кристаллич. фаза состоит главным образом из ориентированных вдоль оси растяжения изолированных кристаллитов.

Лит.: Манделькерн Л., Кристаллизация полимеров, М.— Л., 1966; Цахман, Химия и технол. полимеров, № 5, 3 (1966), Шарплез А., Кристаллизация полимеров, М., 1968, Кейт Х., в кн.: Физика и химия твердого состояния органических соединений, т. 1, М., 1967, гл. 8, Джейл Ф. Х., Полимерные монокристаллы, М., 1968, Hoffman J. D., SPE Transaction, 4, № 4, 315 (1964), Петерлин А., Химия и технология полимеров, № 10, 49 (1966), Френкель С. Я., Дополнения I и II, в кн.: Джейл Ф. Х., Полимерные монокристаллы, пер. с англ., Л., 1968; Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М., 1967; Платэ Н. А., Шибаев В. П., Ж. Всесоюзн. хим. об-ва, 9, 637 (1964), Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Высокомол. соед., 8, 403 (1966); Годовский Ю. К., Высокомол. соед., 11А, 2129 (1969).

Ю. К. Годовский.

КРИСТАЛЛИТЫ — см. *Кристаллическое состояние.*

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ полимеров (crystalline state, kristalliner Zustand, état cristallin). Многие природные и синтетич. полимеры обладают способностью кристаллизоваться (см. *Кристаллизация*) и могут быть получены в К. с. Кристаллизация приводит к изменению всех физич. свойств полимера (тепловых, оптических, диэлектрических и т. д.). Кристаллич. полимеры по сравнению с аморфными обладают большей прочностью, меньшей текучестью, способностью к образованию высокоориентированных структур.

При кристаллизации низкомолекулярных веществ отдельные кристаллич. области увеличиваются до тех пор, пока не сомкнутся одна с другой; в результате весь образец оказывается полностью кристаллическим. В полимере после кристаллизации всегда сохраняются области с неупорядоченной, аморфной структурой. Поэтому полимеры иногда наз. частичнокристаллическими. Подобно тому, как в кристаллах низкомолекулярных соединений существует трехмерный дальний порядок в расположении атомов и молекул, кристаллич. области в полимерах характеризуются трехмерным дальним порядком в расположении одновременно звеньев и цепей макромолекул. Аморфные области отличаются от кристаллических отсутствием такого порядка, меньшей плотностью, большей доступностью для различных агентов. В аморфных областях при темп-ре выше темп-ры стеклования начинаются интенсивные молекулярные движения, в то время как в кристаллич. областях эти движения значительно слабее.

Для характеристики полимеров используют понятие степени кристалличности, или коэфф. кристалличности. Степень кристалличности показывает, какая часть полимера закристаллизована и входит в состав кристаллич. областей. Значение этой величины в зависимости от условий кристаллизации и способа обработки для большинства полимеров колеблется от 20 до 80%. Встречаются случаи, когда степень кристалличности меньше 20% (поливинилхлорид, нек-рые каучуки) и больше 80% (кристаллы полиэтилена). Она снижается при уменьшении регулярности цепи, напр. степень кристалличности полиэтилена низкой плотности меньше, чем полиэтилена высокой плотности. Наличие в структуре полимеров кристаллических и аморфных областей является причиной их основных специфич. свойств. Наряду с большой прочностью, к-рой характеризуются все кристаллич. тела, кристаллические полимеры при определенных темп-рных условиях обладают способностью к сравнительно большим обратимым деформациям благодаря существованию в их структуре аморфных участков. Плавление кристаллич. полимеров, в отличие от низкомолекулярных веществ, происходит в большом темп-рном интервале.

Полимеры в К. с. получаются при кристаллизации из р-ров или расплавов. Ориентированные кристаллич. структуры могут возникать также при обра-

тимой деформации нек-рых каучуков при темп-рах выше темп-ры кристаллизации изотропного образца. В зависимости от условий кристаллизации кристаллич. полимеры получаются в различной форме. При кристаллизации из разб. р-ров образуются отдельные пластины — монокристаллы полимеров или системы таких пластин. Кристаллизация из расплава приводит к образованию блочных полимеров, имеющих микрокристаллич. строение. В блочных образцах имеется большое число отдельных полимерных кристаллитов размером порядка десятков *нм* (сотен Å). Кристаллиты входят в состав более крупных надмолекулярных структур размером от десятков *нм* (от сотен Å) до десятков *мкм*. Вопрос о классификации таких структур полностью не решен.

Для изучения структуры полимеров в К. с. применяют рентгенографию, электронографию, электронную микроскопию и оптич. методы (см. *Рентгеноструктурный анализ*, *Электронномикроскопическое исследование*, *Светорассеяние*), позволяющие изучать структурные образования различных размеров — от десятых долей *нм* (от нескольких Å) до десятков *мкм*. С помощью метода *ядерного магнитного резонанса*, электрич. методов исследуют молекулярные движения в кристаллических и аморфных областях полимеров.

Упаковка макромолекул в кристаллитах. Расположение макромолекул полимера внутри кристаллич. областей не зависит от надмолекулярной организации и одинаково для монокристаллов и кристаллитов. Оно характеризуется прежде всего тем, что во всех случаях оси макромолекул параллельны одна другой. При образовании полимерных кристаллитов, так же как и всех молекулярных кристаллов, осуществляется принцип плотной упаковки молекул.

По известным координатам атомов м. б. построена объемная модель макромолекулы. Для этого нужно окаймить ее сферами с ван-дер-ваальсовыми радиусами, характеризующими межмолекулярное взаимодействие. Каждая макромолекула превратится при этом в фигуру более или менее сложной формы. При образовании кристаллита выступы на фигуре одной макромолекулы должны заходить во впадины в фигурах соседних. В большинстве случаев касания атомов, определяющих упаковку соседних макромолекул, осуществляются атомами водорода друг с другом или атомами водорода с др. атомами.

Плотность упаковки характеризуется коэффициентом молекулярной упаковки, к-рый показывает, какая часть всего объема занята самими молекулами. Коэфф. упаковки большинства молекулярных кристаллов лежат в пределах от 0,65 до 0,77, т. е. близки к коэфф. плотной упаковки шаров и эллипсоидов. Для полимеров коэфф. молекулярной упаковки меняются в сравнительно узких пределах и составляют при комнатной темп-ре 0,70—0,73.

Элементарные ячейки полимеров имеют размеры от десятых долей *нм* до неск. *нм* (от неск. Å до неск. десятков Å). Размеры макромолекул значительно больше, и в кристалле одна цепь проходит через большое число элементарных ячеек.

Конформации макромолекул в кристаллитах почти целиком определяются внутримолекулярными взаимодействиями. Исключение могут представлять случаи, когда в структуре имеются сравнительно сильные водородные связи. Если конформация макромолекулы известна, то в случае сравнительно простых молекул можно теоретически определить упаковку макромолекул в кристаллите. Поскольку оси цепей параллельны, для этого нужно рассмотреть возможные повороты вокруг оси и относительные сдвиги макромолекул вдоль оси. Таким путем, напр., было теоретически показано, что у полиэтилена возможны три плотные упаковки с ромбической, моноклинной и триклинной элементарными ячейками.

Методом рентгеноструктурного анализа определены элементарные ячейки и конформации макромолекул многих полимеров. Наиболее простой структурой обладает полиэтилен (рис. 1). Углеродные атомы его макромолекулы расположены в одной плоскости и образуют зигзаг. Период идентичности цепи, совпадающий с параметром *c* элементарной ячейки, равен 0,254 *нм* (2,54 Å). Такая же конформация у молекул нормальных парафинов. При упаковке макромолекул полиэтилена в кристаллите чаще всего реализуется ромбич. элементарная ячейка. Из двух макромолекул, звенья к-рых относятся к одной элементарной ячейке, одна повернута относительно другой так, что угол между плоскостями их углеродных атомов составляет ок. 83°. Сечение модели макромолекулы в плоскости, перпендикулярной ее оси, близко к круговому. При повышении температуры звенья начинают совершать крутильные колебания вокруг оси макромолекулы и форма элементарной ячейки полиэтилена приближается к гексагональной (к-рая наиболее удобна для упаковки цилиндрич. частиц). Однако совершенной гексагональной ячейки, как у парафинов, у полиэтилена при высокой темп-ре не образуется. При деформации, особенно при сжатии, упаковка макромолекул полиэтилена иногда меняется таким образом, что все цепи становятся параллельными одна другой. В этом случае образуются кристаллы с моноклинной или триклинной элементарной ячейкой (происходит полиморфное превращение). Кроме полиэтилена *полиморфизм* наблюдается также и у др. полимеров. Напр., различные модификации известны у поливинилиденфторида, капрона. Наиболее упорядоченная структура капрона соответствует моноклинной α-модификации, в к-рой вся цепь имеет плоскую конформацию.

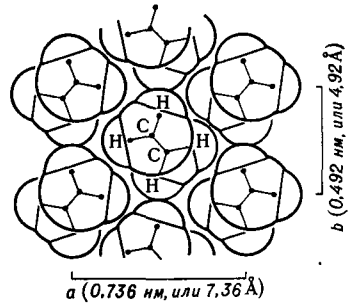


Рис. 1. Упаковка макромолекул в элементарной ячейке полиэтилена. Вид вдоль оси макромолекулы.

Размеры элементарной ячейки полиэтилена зависят от регулярности макромолекулы. При увеличении числа разветвлений параметры ячейки немного увеличиваются. Структурами, аналогичными полиэтилену, обладают также мн. полиэфиры.

Конформация плоского зигзага в макромолекуле полиэтилена может легко осуществляться благодаря тому, что атомы водорода малы по размерам: их ван-дер-ваальсовый радиус составляет 0,12 *нм* (1,2 Å). При замещении атомов водорода др. атомами или группами, напр. атомами хлора [радиус 0,18 *нм* (1,8 Å)] или фтора [радиус 0,15 *нм* (1,5 Å)], в большинстве случаев цепь уже не может сохранить плоскую конформацию, поскольку большие атомы вызывают значительные напряжения в макромолекуле. Поэтому большинство полимерных макромолекул имеет спиральную конформацию. В этом случае период идентичности может включать один или неск. витков спирали. Напр., у макромолекулы политетрафторэтилена, имеющей форму слегка закрученной спирали, при темп-ре ниже 20 °С период идентичности [равный 1,68 *нм* (16,8 Å)] включает шесть витков спирали, на к-рых расположено тринадцать звеньев CF_2. В интервале темп-р 20—30 °С цепь слегка раскручивается, так что на период идентичности приходится пятнадцать звеньев. Форма макромолекулы политетрафторэтилена близка к цилиндрической. При темп-ре выше 30 °С структура становится частично беспорядочной; цепи, не нарушая взаимного расположения, согласованно колеблются или вращаются вокруг своих осей.

Спиральной конформацией в К. с. обладают все макромолекулы изотактич. углеводородных полимеров, та-

ких, как полипропилен, полистирол и др. Большинство этих полимеров образует спирали с тремя мономерными единицами на один оборот. Несмотря на то что спиральная конформация позволяет боковым группам разойтись достаточно далеко, напряженность в цепи сохраняется и валентный угол углеродных атомов в основной цепи полипропилена достигает большого размера (114 °). Макромолекулы полипропилена могут существовать в двух конформациях — правой и левой спирали, которые, вероятно, чередуются одна с другой.

Спиральную форму принимают также макромолекулы полиформальдегида, на период идентичности [1,73 *нм* (17,3 Å)] к-рых приходится пять витков с девятью мономерными единицами. В кристаллич. решетке полиамидов большую роль играют межмолекулярные водородные связи, с помощью к-рых образуются слои макромолекул. В макромолекулах большинства полиамидов, а также в цепи полиэтилентерефталата метиленовые группы образуют плоские участки, хотя цепи в целом не плоские. Размеры элементарных ячеек для нек-рых полимеров, имеющих сложные конформации, достигают 3—5 *нм* (30—50 Å).

Полимерные кристаллиты по сравнению с низкомолекулярными обладают значительно меньшей упорядоченностью структуры, причем степень этой упорядоченности может меняться. Кристаллизация при темп-рах, близких к точке стеклования, приводит к образованию небольших малоупорядоченных кристаллитов. Отжиг при высоких темп-рах, близких к точке плавления, обычно увеличивает размеры кристаллитов и степень упорядоченности.

В полимерах встречаются структуры, в к-рых сохраняется только двумерный или только одномерный порядок в расположении цепей и звеньев. Наиболее характерен случай, когда оси параллельны одна другой, но повороты отдельных макромолекул вокруг осей хаотичны. При этом центры цепей в плоскости, перпендикулярной осям макромолекул, образуют двумерную гексагональную решетку. Структурой такого типа обладает атактический полиакрилонитрил и полипропилен после быстрой закалки. Такова же структура политетрафторэтилена и капрона при высоких темп-рах.

О структуре аморфных участков кристаллич. полимеров сведений мало. Ряд данных показывает, что в этих областях на небольших расстояниях цепи сохраняют взаимную параллельность. Однако при этом отсутствует двумерная решетка центров цепей. Т. о., в расположении цепей и звеньев в аморфных областях сохраняется только ближний порядок, в отличие от кристаллич. дальнего порядка.

Монокристаллы полимеров (рис. 2). Отдельные кристаллы — наиболее совершенная форма кристаллизации полимеров. Они могут быть получены только из разбавленных растворов. Кристаллы полиэтилена, например, образуются при медленной кристаллизации из 0,01%-ного раствора в ксилоле при 70—80 °С. Обычно это пластины толщиной около 10 *нм* (100 Å). Размеры в плоскости пластины во много раз больше (до неск. *мкм*). Исследования таких кристаллов из-за их малой толщины проводят почти исключительно методами электронной микроскопии и электронографии. Пластины полиэтилена обычно имеют форму ромба, в плоскости к-рого оси *a* и *b* элементарной ячейки расположены вдоль длинной и короткой диагоналей. Оси макромолекул направлены перпендикулярно пластине. Поскольку толщина пластины гораздо меньше длины макромолекулы, достигающей 1 *мкм* (10 000 Å), макромолекулы в кристалле должны быть многократно сложены (рис. 3). В этом состоит основная особенность всех полимерных кристаллов, отличающая их от кристаллов низкомолекулярных соединений.

Существуют определенные плоскости, на к-рых происходит складывание макромолекул. В кристаллах полиэтилена большинство складок располагается на плоскостях, параллельных граням кристалла. Складывание цепи полиэтилена может происходить на участке трех-четырех углеродных атомов и не вносит больших нарушений в линейную часть молекулы. Молекулы со сложной цепью и большим периодом идентичности

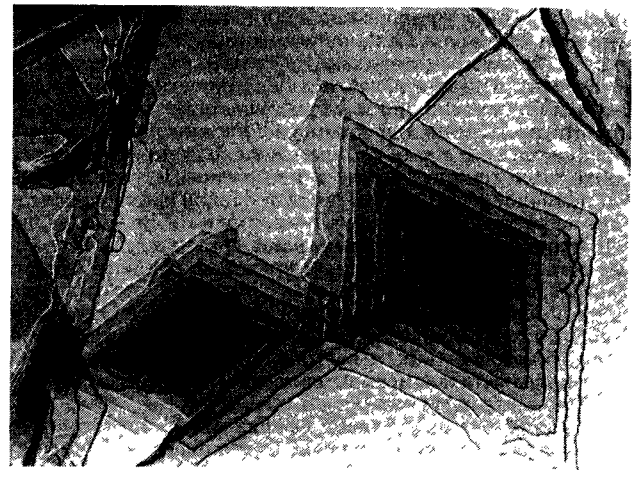


Рис. 2. Монокристаллы полимеров (× 30 000).

могут складываться лишь в определенных местах. Ориентация складок может меняться при переходе от одного участка кристалла к другому. Это является наиболее вероятной причиной появления неровностей на поверхности кристалла.

Области, где происходит складывание, не могут обладать кристаллич. структурой. Поэтому каждая пластина состоит из средней части, где молекулы упакованы в кристаллич. решетку, и неупорядоченных краевых областей, где происходит складывание макромолекул. Толщина пластины и размер складки не постоянны, они увеличиваются при возрастании темп-ры кристаллизации. При отжиге кристаллов в интервале между темп-рами кристаллизации и плавления их толщина, а следовательно, и размер складки также могут увеличиться в неск. раз, причем существенную роль в этом случае играет и продолжительность отжига. При отжиге меняется морфология кристалла и появляется большое число пор.

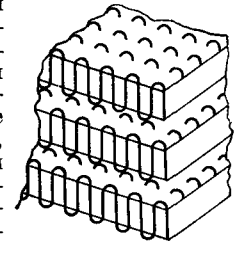


Рис. 3. Расположение складок макромолекул в монокристаллах полиэтилена.

Вообще полимерные монокристаллы не представляют монолитных образований. Их форма, размеры и степень совершенства зависят от темп-ры и др. условий кристаллизации. Поверхность пластин чаще всего покрыта изломами и выступами. Трещины образуются вдоль большой или малой диагоналей ромба. Пластины часто наслаиваются одна на другую и образуют ступенчатые террасы (см. рис. 2) аналогично кристаллам нормальных парафинов. Во многих случаях кристаллы — не плоские образования, а полые пирамиды с четырьмя или бóльшим числом граней, способные разламываться на пластины. Форма кристаллов зависит также от структуры полимера. Напр., кристаллы полиэтиленоксида имеют квадратную форму. Гексагональные кристаллы получены у политетрафторэтилена, полиметиленоксида.

Для полимерных кристаллов характерно явление э п и т а к с и и, широко распространенное также среди низкомолекулярных кристаллов. Было обнаружено,

напр., что при кристаллизации на поверхности кристаллов хлористого натрия полиэтилена и полиамидов наблюдается определенная ориентация относительно кристаллографич. направлений в NaCl.

Сферолиты. Кристаллич. пластины представляют наиболее простую форму кристаллизации из р-ра. Увеличение скорости кристаллизации или увеличение концентрации р-ра приводят к появлению более сложных структур: спиральных образований и «двойников» (две пластины, соединенные по кристаллографич. плоскости), а также различных дендритных форм, включающих большое число пластин, винтовых террас, двойников и пр. При дальнейшем увеличении концентрации образуются сферолиты. Сферолиты образуются также при кристаллизации полимеров из расплавов. Это наиболее распространенная и общая форма кристаллич. образований в полимерах.

В блочных образцах возникают трехмерные сферолиты, в тонких пленках — двумерные, плоские. Размеры сферолитов в зависимости от условий кристаллизации могут варьировать от нескольких *мкм* до нескольких *мм* и даже *см*. Степень кристалличности сферолитов примерно такая же, как и всего блочного полимера, т. е. внутри сферолита имеются области с неупорядоченной, аморфной структурой.

Сферолит представляет сферически симметричное поликристаллич. образование, состоящее из большого числа отдельных кристаллитов; при свободном росте он принимает форму шара. В блочном образце при независимом росте из многих центров сферолиты встречаются друг с другом и в дальнейшем принимают форму сложных многогранников. На электронномикроскопич. снимках сферолитов отчетливо видны структурные образования в виде длинных лент, идущих из центра и часто имеющих спиральную форму.

При рентгенографических и оптич. исследованиях выяснено, что в сферолитах различных полимеров молекулярные цепи ориентированы примерно перпендикулярно радиусу. Вдоль радиуса обычно направлена кристаллографич. ось. Напр., в сферолитах полиэтилена вдоль радиуса направлена ось b элементарной ячейки, а оси a и c (ось макромолекулы) вращаются вокруг оси b. В др. полимерах оси цепей могут составлять с радиусом углы порядка 60—80 °.

При оптич. исследованиях в скрещенных николях на всех сферолитах обнаруживается темный прямой крест. Поскольку каждый радиус сферолита обладает осевой симметрией, то темная полоса возникает, если радиус параллелен плоскости колебаний поляризатора или анализатора. Показатели преломления вдоль (n_r) и поперек (n_f) радиуса различны. Сферолит наз. положительным, если его *двойное лучепреломление* $\Delta = n_r - n_f$ больше нуля. Если $\Delta < 0$, сферолит наз. отрицательным.

Если при наблюдениях в скрещенных николях отмечается только темный крест, то такой сферолит наз. радиальным. При оптич. исследованиях мн. сферолитов помимо креста обнаруживается система концентрич. темных колец, расположенных на равном расстоянии одно от другого и покрывающих весь сферолит. Такие сферолиты, в отличие от радиальных, наз. кольцевыми. У кольцевых сферолитов наблюдаются и более сложные оптич. картины, когда вместо прямого появляется зигзагообразный крест или несколько систем темных колец. Все эти картины м. б. объяснены спиральным расположением эллипсоидов поляризуемости вдоль радиусов сферолитов.

Один и тот же полимер в зависимости от условий кристаллизации может образовывать сферолиты различного вида. Напр., сферолиты полипропилена обладают разными оптич. свойствами и даже различными точками плавления в зависимости от того, в какой кристаллич. модификации кристаллизуется полимер. В свою очередь сферолиты полипропилена с моноклинной ячейкой м. б. как положительными, так и отрицательными.

Большинство полимеров кристаллизуется в форме сферолитов. Однако в ряде случаев в блочном полимере обнаруживаются только группы пластинчатых кристаллов. Найдены также структурные образования, промежуточные между монокристаллами и сферолитами. Часто эти структуры (наз. аксиалитами и гедритами) имеют огранку и большие размеры — до десятков *мкм*. Пока не выяснено, существует ли определенное число промежуточных структур или же разнообразные морфологич. формы непрерывно переходят одна в другую.

Ориентированные структуры. Кристаллич. полимеры м. б. получены в *ориентированном состоянии*. Это состояние характеризуется тем, что ориентации всех кристаллитов в образце взаимосвязаны, так что образуется определенная *текстура*, обладающая анизотропией свойств. Ориентированную кристаллич. структуру имеют промышленные волокна и пленки.

Наиболее распространенным видом текстуры является аксиальная, или осевая. В этом случае одинаковые оси у всех кристаллитов направлены параллельно прямой, называемой осью текстуры, а две другие оси расположены произвольно. В большинстве ориентированных полимеров ось текстуры совпадает с осью макромолекулы, хотя на промежуточных стадиях вытягивания неориентированных образцов это условие может не соблюдаться. При этом оси всех макромолекул в ориентированном образце параллельны одна другой, а повороты кристаллитов вокруг оси текстуры беспорядочны. В реальных случаях не удается осуществить строгую параллельность осей всех макромолекул. Всегда имеется определенный разброс в ориентациях макромолекул и кристаллитов. Поэтому ось текстуры дает среднее направление, а направления осей макромолекул относительно нее характеризуются большей или меньшей дисперсией. При большой дисперсии ориентаций структура образца становится почти изотропной. Аксиальной кристаллической текстурой обладают все природные и синтетические текстильные волокна.

Более редко встречается др. тип текстуры, когда у всех кристаллитов совпадают направления двух разных осей,— двуосная, или плоскостная, текстура. Плоскостная текстура образуется, в частности, при прокатке и встречается в основном в полимерных пленках. Напр., в пленках полиэтилентерефталата осями текстуры являются ось макромолекулы, лежащая в плоскости пленки, и ось a элементарной ячейки, направленная по нормали к плоскости пленки. Плоскостная текстура также не обладает совершенством, обычно имеются значительные отклонения в ориентациях отдельных кристаллитов от средних положений, соответствующих идеальной текстуре.

Тип текстуры и дисперсия ориентаций кристаллитов м. б. определены методом рентгенографии. Труднее оценить ориентацию макромолекул в аморфных областях кристаллического ориентированного полимера. Для этой цели чаще всего применяют различные оптич. методы. С помощью метода малоугловой рентгеновской дифракции во многих ориентированных полимерах обнаружены большие периоды [порядка десятков *нм* (сотен Å)] вдоль оси текстуры, характеризующие чередование более плотных кристаллитов с менее плотными аморфными областями. Размер большого периода представляет сумму длин кристаллита и аморфной области. Большие периоды могут отсутствовать при слишком низкой (менее 20—30%) или, наоборот, очень высокой степени кристалличности, а также в том случае, когда разница плотностей кристаллических и аморфных областей слишком мала, чтобы

большой период можно было обнаружить рентгенографически.

Наиболее распространенной формой надмолекулярного образования в ориентированных полимерах считается фибрилла. Обычно это длинная нить, вдоль оси к-рой направлены оси макромолекул. Длина фибриллы намного больше ее поперечника, составляющего несколько или десятки *нм* (десятки или сотни Å). Считается, что фибрилла имеет сложное строение и внутри нее (вдоль оси фибриллы) чередуются кристаллические и аморфные участки.

Степень кристалличности ориентированных полимеров, а также размеры и упорядоченность самих кристаллитов зависят от способа получения и обработки образца. Как и в случае неориентированных образцов, длительный отжиг при темп-рах, близких к точке плавления, заметно увеличивает размеры кристаллитов. Ориентированное К. с. является устойчивым. Обратный переход к неориентированной структуре и исчезновение текстуры могут произойти при свободной усадке вблизи темп-ры плавления полимера.

Лит. Джейл Ф. Х., Полимерные монокристаллы, пер. с англ., Л., 1968, Физика и химия твердого состояния органических соединений, пер. с англ., М., 1967, с. 403; Новейшие методы исследования полимеров, пер. с англ., М., 1966; Порай-Кошиц М. А., Бокий Г. Б., Практический курс рентгеноструктурного анализа, т. 1—2, М., 1951—60; Кокрен В., Липсон Г., Определение структуры кристаллов, пер. с англ., М., 1956; Китайгородский А. И., Органическая кристаллохимия, М., 1955; его же, Молекулярные кристаллы, М., 1971; Вайнштейн Б. К., Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, М., 1963.

Д. Я. Цванкин.

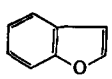
КСАНТОГЕНАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ — см. *Вискоза.*

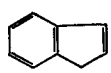
КСИЛЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ — см. *Феноло-альдегидные смолы.*

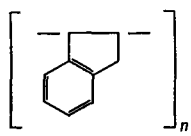
КСИЛОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ — см. *Углеводород-формальдегидные смолы.*

КУМАРОНОВАЯ СМОЛА — см. *Кумароно-инденовые смолы.*

КУМАРОНО-ИНДЕНОВЫЕ СМОЛЫ (coumarone-indene resins, Kumaron-Inden-Harze, résines coumarone-indéne) — полимеры невысокой мол. массы, образующиеся при полимеризации смесей, содержащих кумарон (I) и инден (II), и состоящие главным образом из полиин-


I


II


III

дена (III). Кумарон и инден — бесцветные жидкости (таблица). Они содержатся в сольвентнафте с темпера-

Свойства кумарона и индена

Показатели	Кумарон	Инден
Плотность, *г/см*³	1,0776	1,006
Темп-ра, °C		
кипения	174	182,4
кристаллизации	—18	—2
Показатель преломления n_D^t	1,5645 (23 °C)	1,5766 (20 °C)

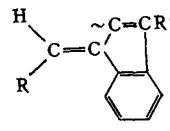
турой кипения 160—190 °C в количестве ~30%, причем содержание индена выше, чем кумарона. В этой фракции содержатся также дициклопентадиен, стирол, гомологи стирола, а также замещенные кумарона и индена. Ввиду близости точек кипения этих соединений, их обычно не разделяют и полимеризуют вместе. Растворителями служат предельные соединения, входящие в состав той же фракции сольвент-нафты.

Свойства. К.-и. с.— вязкие жидкости светло-желтого цвета или твердые аморфные темно-коричневые продукты; плотность 1,08—1,15 *г/см*³. Для полимеров с темп-рой размягч. 100 °C n_D^{20}=1,628—1,640. Мол. масса жидких К.-и. с. 300—600; зависимость между характеристич. вязкостью и мол. массой выражается соотношением: $[\eta] = 6{,}7 \cdot 10^{-5}\ M$ (бензол, 25 °C); мол. масса твердых К.-и. с. 1000—3000, определяют ее криоскопич. методом в бензоле.

К.-и. с. растворимы в ароматич. и хлорированных растворителях, нерастворимы в алифатич. растворителях. Диэлектрич. свойства их высоки и мало изменяются под действием влаги. К.-и. с. не реагируют с большинством химич. соединений, в том числе со щелочами и разб. к-тами. Основные показатели для К.-и. с.— темп-ра размягчения (по методу «кольца и шара») и окраска. Кроме того, контролируют зольность, pH водной вытяжки и влажность, к-рая не должна быть выше 0,4%.

В названии отечественных марок К.-и. с. буквами характеризуют темп-ру плавления смолы (А —140 °C, Б — 120 °C, В — 105 °C, Г — 90 °C, Д — 75 °C, Е — 60 °C), римскими цифрами — окраску по иодной шкале (I — до 35, II — 35—100, III—100—375, IV—376—1820, V — более 1820). За рубежом К.-и. с. выпускают под след. фирменными названиями: кумар (типы W, V, T, MH, H, X, P), параден, пиккумарон, невиллит (США); аскол, клароден (Англия) и др.

К.-и. с. способны взаимодействовать с альдегидами по активной метиленовой группе с образованием хромофорной структуры (IV), характерной для фульвенов. Альдегидные группы образуются при окислении К.-и. с.


IV

Низкомолекулярные К.-и. с., имеющие двойную связь в концевой группе, отличаются заметной ненасыщенностью. Гидрирование при 200—250 °C и давлении 1 — 2,5 *Мн/м*² (10—25 *кгс/см*²) уменьшает ненасыщенность К.-и. с. и повышает их цветостойкость. Наиболее дорогие сорта гидрированных смол остаются прозрачными и светлыми даже при длительном действии атмосферных факторов. К.-и. с. сополимеризуются с малеиновым ангидридом, совмещаются с феноло-формальдегидными смолами и каучуками, модифицируются высыхающими маслами.

Получение. Наиболее светлые К.-и. с. с максимальной мол. массой получают термополимеризацией сольвент-нафты при 200—260° C в аппаратуре из нержавеющей стали. Процесс может происходить также под действием радикальных инициаторов — перекиси бензоила, динитрила азодиизомасляной к-ты; в этом случае получают К.-и. с. низкой мол. массы.

Высокомолекулярный продукт получают в присутствии катализаторов катионного типа. При использовании H_2SO_4 сильно экзотермич. реакция протекает почти мгновенно. После завершения реакции кислым смолам дают отстояться и катализатор нейтрализуют водным р-ром щелочи. Затем из р-ра полимера отгоняют летучие компоненты. Путем перегонки с паром можно освободить продукт от димеров и тримеров; эту перегонку продолжают до получения смолы с нужной темп-рой размягчения. В присутствии безводного $AlCl_3$ полимеризация длится 20—45 *мин* при 100—120 °C. При использовании в качестве катализатора эфирата BF_3 процесс осуществляют по непрерывной схеме.

Для получения светлых смол аппаратура должна быть изготовлена из нержавеющей стали.

Применение. К.-и. с. марки BII в сочетании с пластификаторами (напр., специальными пеками) используют как связующее для производства кислотостойких асбесто-смоляных плиток. Иногда в состав нек-рых

композиций, кроме К.-и. с., входит также поливинилхлорид. К.-и. с. с темп-рой размягч. 100—140° С используют для приготовления различных лакокрасочных материалов.

К.-и. с. применяют также в резиновой пром-сти в качестве пластификатора, способствующего повышению клейкости резиновых смесей из синтетич. каучука (10—20 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука), предназначенных для изготовления многослойных изделий (шин, транспортерных лент, ремней и др.). Различные марки этих смол применяют для изготовления абразивных изделий, водонепроницаемой бумаги, различных клеющих составов, изоляционных лент, типографских красок и чернил, а также как добавки, понижающие темп-ру плавления, улучшающие смешение и снижающие величину усадки в композициях на основе виниловых полимеров, используемых при изготовлении пластинок для звукозаписи.

Впервые К.-и. с. получены в 1890 Кремером и Шпилкером.

Лит.: Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, пер. с англ., М., 1963, с. 485—88; Литвиненко М. С., Носалевич И. М., Химические продукты коксования для производства полимерных материалов, Харьков, 1962, с. 251—60, Powers P. O., в кн.: Encyclopedia of polymer science and technology, v. 4, N. Y. [a. o.], 1966, p. 272; Зарубежные промышленные полимерные материалы и их компоненты. Толковый словарь-справочник, М., 1963, с. 417.

С. П. Круковский.

КУПРЕН — см. *Ацетилена полимеры.*

АЛФАВИТНО-ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ*

А

Абляционная стойкость 14, 211
Абляция **13**
Абразивный износ 895, 915
АБС-сополимер — см. *Стирол, сополимеры*
— антистатич. свойства 197
Авиваж — см Авиважная обработка
Авиважная обработка **17**, 507
Автогезия 22
Автоклав-прессы вулканизационные 520
Агар **19**, 594, 596
Агар-агар — см. Агар
Агароза 19
Агаропектин 19
Агрегатные состояния полимеров **19**, 127
Адгезив 22
Адгезиометр 23, 880, 881
Адгезионная прочность 207, 208
Адгезионное давление 23
Адгезионные узлы сцепления при трении 198, 199
Адгезионный отрыв 22, 23
Адгезия **22**
—— *антикоррозионных* полимерных покрытий 172
—— лакокрасочных покрытий 880
Аддитивная полимеризация — см. Аддиционная полимеризация
Аддиционная полимеризация **29**
Аджилон 556
Адипилхлорид 1026
Адипиновая кислота 1019, 1028
Адипрен L 784
Азелаиновая кислота 1019
Азеотропная поликонденсация — см. *Поликонденсация в растворе*
Азлактоны 108
Азодинитрилы 849
Азокрасители 1136, 1137, 1140
Азолаки 1125
Азопигменты 1124, 1125
Азосоединения 845, 848
Азот, определение в полимерах 135
Акрилальдегид — см. Акролеин
Акриламид 29
— полимеры **29**
Акрилатные каучуки **32**, 1011
Акрилаты 35
— полимеры **35**
Акриловая кислота 38, 1017
— нитрил — см. Акрилонитрил
— полимеры **38**
Акрилон ВА-12 32
Акрилонитрил 40, 1026
— полимеры **40**
— сополимеры **47**
Акринит 1057
Акролеин 50, 101
— полимеры **50**
Активаторы вулканизации **54**, 529
Активные красители **1136**
Активные наполнители — см. *Наполнение*
Акустическая дефектоскопия 60
Акустическая усталость 59
Акустические свойства **57**
Акустические характеристики **57**
Акустическое сопротивление 59
Аланин 105
β-Аланин — см. β-Аминопропионовая кислота
Александрова — Гаева прибор 65, 69
Александрова — Гуревича уравнение **61**
Александрова — Лазуркина частотно-температурный метод **62**
Алкенилсилаиы 1177
Алкенилциклопропаны
— полимеризация 812
Алкидно-акриловые лаки и эмали — см. Алкидные лаки и эмали
Алкидно-стирольные лаки и эмали 789 — см. также Алкидные лаки и эмали
Алкидные лаки и эмали **71**, 789
Алкидные смолы **75**
—— —— водоразбавляемые 82, 83
Алкилалкоксисиланы 625, 627
Алкилацетоксисиланы 625, 626
Алкилсиланоляты щелочных металлов 628
Алкилстиролы, полимеры — см. *Стирол, производных полимеры*
Алкил(арил)феноло-формальдегидные смолы 85, 543, 544
Алкилфенолы 85
Алкил(арил)фосфиновые кислоты 1115
Алкилхлорсиланы 625, 626, 1142
Алкоголиз — см. *Обменные реакции*
Алкоксисиланы 1177
Адкоксистиролы 87
— полимеры **87**
Алкофены 187
Аллен 89
— полимеры **89**
Аллилакрилат 35
Аллиламины 94, 119
Аллилацетат 90
Аллилбензол 90
α-Аллилглицериновый эфир 90
Аллилглицидиловый эфир 90, 638
Аллиловые полимеры фосфорсодержащие 93
Аллиловые соединения 90
— полимеры **90**
Аллиловые эфиры простые 90
— полимеры 94
Аллиловый спирт 90
— полимеры 92, 93
Аллилтолуол 90
Аллилхлорид 90
— полимеры 93
π-Аллильные комплексы — см. Катализаторы полимеризации, Диены, полимеризация
Алозьон 171, 999
Алуконы 103
Алфиновые бутадиеновые каучуки 338
Алфиновые катализаторы **94**, 960, 1099
Альбамит 115
Альбертоли 85
Альбуминовые клеи 1036
Альбумины 246
Альвар — см. Поливинилэтилаль
Альгинатное волокно **96**, 501
Альгиновое волокно — см. Альгинатное волокно
Альдегидные группы, определение в полимерах 139
Альдегиды **100**, 1016
— полимеризация **96**, 232
— полимеры **99**
Альдоль 101
Альдоль-α-нафтиламин 187
Альдольная конденсация 99, 100
Альнафт 187
Альтакс 530
Алюминийсодержащие полимеры **103**
Алюмоборосиликатное волокно 205
Аман 203
Амберлист 171
Амберлит 171, 999
Америпол 327, 344
Амидины 1016, 1017
Амидоксимы 1017
Амилазы 1134
н-Амилакрилат 35
Амиламины 117
Амилан 940
н-Амилацетат 1021
Амилодекстрины 682
Амилоза — см. Крахмал
4-н-Амилоксиметилстирол 87
изо-Амилоксистиролы 87
Амилопектин — см. Крахмал
L-α-Аминоадипиновая кислота 106
Амино-альдегидные смолы **104**
— параметр растворимости 1044
Аминоарсиновые кислоты 104
п-Аминобензиловый спирт 122
Аминобензойные кислоты 106, 1017
п-Аминобензолсульфоновая кислота **106**
δ-Аминовалериановая кислота 106
Аминогруппы, определение в полимерах 139
ε-Аминокапроновая кислота 106
— лактам — см. ε-Капролактам
Аминокарбоновые кислоты 104, 110
Аминокислоты **104**, 246, 247, 248, 249, 250
α-Аминокислоты
— N-карбоксиангидриды, полимеризация 947
Аминоксиды 120
Аминолиз — см. *Обменные реакции*
γ-Аминомасляная кислота 106
L-α-Аминомасляная кислота 106, 948
1-Амино-2-нитробензол 118
ω-Аминопеларгоновая кислота 106, 110
Аминопласты **110**
— влажность нормируемая 490
— водопоглощение 500
— красители
— — применимость 1124, 1126
— — термостойкость 1123
β-Аминопропионовая кислота 106
Аминосмола 162 — см. также Амино-альдегидные смолы
Аминоспирты 120
Аминостиролы 116
— полимеры **116**
Аминосульфоновые кислоты 104, 108
ω-Аминоундекановая кислота 106, 110
Аминофосфоновые кислоты 104, 108
ω-Аминоэнантовая кислота 106, 110
Аминоэтан-β-сульфоновая кислота 106
Амины **117**
Аморфное состояние **126**, 19, 25, 550, 560, 577, 1068, 1186
Амфолиты **861**, 871
Амфотерные ионообменные смолы **130**, 869, 871
Анализ полимеров дифференциальный термический **729**
Анализ химического строения полимеров —идентификация 795
Аналитическая химия **133**
Ангидриды карбоновых кислот 1016, 1023
Анид — см. *Полиамидные волокна*
Анизидин 118, 119
Анизотропия оптическая 669
—— свойств бумаги 292
—— свойств полимеров **144**
—— структурная армированных пластиков 210
Анилин 118, 119, 121
Анилино-феноло-формальдегидные смолы 147, 148, 149
Анилино-формальдегидные смолы **146**, 122
Аниониты — см. Иониты, Анионообменные смолы
Анионная полимеризация **149**, 273, 777, 862, 983
— ингибирование 840
— катализаторы 959, 960
Анионообменные волокна 870
Анионообменные смолы **161**, 132, 871
Анион-радикалы 151, 152

* Отсылки, напечатанные курсивом, означают, что соответствующие статьи будут помещены в следующих томах энциклопедии.

Антегмит — см. Графитопласты
— покрытия из него 177, 178
Антикоррозионные полимерные покрытия **170**, 73, 787
Антикорропрен 664
Антимикробные агенты 843
Антимикробные волокна **181**
Антимикробные полимерные покрытия 182
Антиозонанты **183**, 126, 842, 1007
Антиокислители — см. Антиоксиданты
Антиоксиданты **185**, 126, 193, 1007
Антипирены **190**, 843
Антирады **193**
Антискорчинг — см. *Подвулканизация*
Антистатики **193**, 17, 843
Антифрикционные полимерные материалы **198**, 212
Антофилит
— нитевидные кристаллы 214
Антраниловая кислота 110 — см. также о-Аминобензойная кислота
Антрахиноновые красители 1125, 1136
Аппретирование **204**, 17
—— стекловолокна — см. *Стеклянные волокна*
Аппреты 204
Апротонные кислоты 973, 974
Апротонные основания 948
Арабан 597
Аралак 256
Арахин 258
Арахиновая кислота 1017
Аргинин 105, 109
Ардиль 256
Арзамит 179 — см. также Герметизирующие составы
Арктилит 767
Армированные нити 557
Армированные пластики **204**
Армирующий наполнитель 16, 205
Арнель 234
Ароматические масла
— параметр растворимости 1050
Арон 32
Асаден 328
Асбест 501, 503, 504
Асбестовое волокно
— свойства 205
Асбобумага 266
Асбовинил 173, 177, 178, 180, 215
Асбоволокнит **212**, 214, 215, 216
Асбогетинакс 214, 215, 216, 613
Асбокартон 266
Асболит 214
Асбомассы 116
Асбопеколит 266, 267
Асбопластики **213**, 204
Асботекстолит **216**, 214, **215**
— абляционные характеристики 15
— механич. свойства 209
— теплофизич. свойства 212
— ударная вязкость 211
Асимметрическая полимеризация — см. *Стереоспецифическая полимеризация*
Аскол 1194
Аспарагин 105
Аспарагиновая кислота 105
Астралон 460
Асфальтит 266, 267
Асфальто-пековая масса 266, 267
Атактические полимеры **217**
Атмосферостойкие покрытия 73, 218, 661
Атмосферостойкость полимерных материалов 218
—— красителей 1123, 1126
Аустрапол 344
Аутогезия 22, 23, 1042
Ахродекстрины 682
Аценафтилен 226
— полимеры **226**
Ацетали поливинилового спирта **227**, 101
Ацетальдегид 101, 231
— полимеры **231**
Ацетальные группы, определение в полимерах 137
Ацетамид 1026
Ацетатные волокна **233**, 501, 505, 506, 508
— атмосферостойкость 225
— гидрофобизация 631
— крашение 1138, 1140, 1141
Ацетатные группы, определение в полимерах 137
Ацетатцеллюлозные пленки — см. *Эфироцеллюлозные пленки*
Ацетаты целлюлозы **237**, 233
Ацетил, перекись 847
Ацетилен 241
— полимеры **241**
Ацетилендикарбоновая кислота 1019
— полимеры нитрилов 242
Ацетиленовые соединения
— полимеры **241**
бис-Ацетилены
— дегидрополиконденсация 673
Ацетилоксибензойная кислота
— полифенилметакриловый эфир
— — сегментная анизотропия 673
Ацетилхлорид 1026
Ацетилцеллюлоза — см. Ацетаты целлюлозы
— интервал параметра растворимости 1045
Ацетилцеллюлозная пленка омыленная 623
Ацетильное число полимеров **242**, 136, 797
Ацетобутираты целлюлозы **243**
Ацетогуанамин 654
Ацетогуанамино-формальдегидные смолы 654
Ацетонитрил 1026, 1044
Ацетопропионаты целлюлозы **244**
Ацетохлорин
— крашение 1140, 1141
Аэрогели 595, 596

Б

Бакаут 203
Бакелит — см. *Феноло-формальдегидные смолы*
Бакелит марвинол (сополимер винилхлорида) 458
Бакелит HXQP 865
Бакелитовый лак — см. *Феноло-формальдегидные лаки и эмали*
Бактериостатические покрытия 182
Бактерицидные волокна — см. Антимикробные волокна
Бактерицидные покрытия 182
Балата **245**
Балинит 767
Банлон 556
Баррус-эффект — см. Высокоэластическое восстановление
Бартенева уравнение 567
Бартенева — Хазановича уравнение 567
Безразмерные изделия 236
Бейли критерий — см. Долговечность
Белки **246**, 110, 262
Белковые искусственные волокна **256**, 501
— крашение 1136, 1138
Белковые пластики **258**
Белковый клей 1034
Бензальдегид 101
Бензидин 119, 124, 125, 183
Бензилакрилат 35
Бензиламин 119
Бензилбензоат 1021
γ-Бензил-DL-глутамат
— N-карбоксиангидрид, полимеризация 948
Бензилцеллюлоза **260**, 1044
Бензогуанамин 654
Бензогуанамино-формальдегидные смолы 654
Бензо- и маслостойкие лакокрасочные покрытия **260**
Бензоил, перекись 545, 847
N^{α}-Бензоил-L-гистидин
— полиоксиэтиленовый эфир 964
Бензоилхлорид 1026
Бензойная кислота 1017
Бензойный ангидрид 1023
Бензол
— дегидрополиконденсация 674
Бензонитрил 1026
Бензостойкость **261**
Бетаины 107, 108
Бидиум 779
Бикомпонентные волокна **262**
Бингама тело **262**
Био-гель 596, 597
Биополимеры **262**
—— смешанные **264**, 262
Био-рекс 171
Биполярные ионообменные смолы — см. Амфотерные ионообменные смолы
Бисалкофен 187
Бисерная полимеризация — см. *Суспензионная полимеризация*
Битуминозные пластики **265**
Битумно-дивинилацетиленовые лаки 269, 499
Битумно-пековые пластики 266
Битумные лаки **267**
Битумные пластики — см. Битуминозные пластики
Биуретовая реакция 255
Ближний порядок в полимерных телах 20, 126
Блоксополиконденсация 274
Блоксополимеры **270**, 549, 777, 989, 991
— диэлектрич. свойства 751
— идентификация 803
Блочная полимеризация — см. *Полимеризация в массе*
Больцмана — Вольтерры уравнение **280**
Бомбировка 378
Бор, определение в полимерах 135
Борное волокно 205
Борсодержащие полимеры **284**
Брабендера пластограф **289**
Бреон 315, 466
N-Бромамины 121
Бромбутилкаучук — см. Бутилкаучук
Бромвинил — см. Винилбромид
1-Бромнафталин 1044
Бромное число **291**, 137, 797
Бромэтен — см. Винилбромид
Буден 328
Бумага **292**
— гидрофобизация 631
—— из синтетич. волокон **296**
Бумагоделательная машина 294
Бумажно-слоистый пластик декоративный **678**
Буна N 315
Буна CB 327, 328
Буна S 344
Бунатекс 344
Бунатекс VP 428
Бутадиен 299, 158
— полимеры **299**
— сополимеры **306**
Бутадиен-акрилонитрил-винилпиридиновые каучуки 428
Бутадиен-винилпиридиновые каучуки 428, 429
Бутадиен-метилвинилпиридиновые каучуки — см. Винилпиридиновые каучуки
Бутадиен-α-метилстирольные каучуки — см. Бутадиен-стирольные каучуки
Бутадиен-нитрильные каучуки **310**, 47, 1011
— влажность нормируемая 491
— диффузия и растворимость λ-формы серы 542
— износ 919, 920
— коэфф. газопроницаемости 590
— применение для покрытий 662
Бутадиен-нитрильные каучуки жидкие 781
—— —— карбоксилатные 950, 951, 953
Бутадиеновые каучуки **321**, 536, 1011
— износ 919
— коэфф. газопроницаемости 590
— применение для покрытий 662
Бутадиеновые каучуки жидкие 778
—— —— карбоксилатные 950, 953
Бутадиен-стирольные каучуки **339**, 183, 331, 332, 536, 537, 1011, 1053
— влажность нормируемая 491
— динамические свойства 723
— диффузия и растворимость λ-формы серы 542
— износ 919
— коэфф. газопроницаемости 590
— применение для покрытий 662
Бутадиен-стирольные каучуки жидкие 778
—— —— карбоксилатные 950, 951, 953
Бутакон А 315
Бутакрил 315
1,4-Бутандиизоцианат 829
н-Бутанол 1045
Бутапрен 315
Бутарез 779
Бутарез CTL-II 780
Бутвар — см. *Поливинилбутираль*
Бутены 348
— полимеры **348**
трет-Бутил, перекись 545
Бутилакрилат 38
Бутилакрилатные каучуки — см. Акрилатные каучуки
Бутилакрилаты 35
Бутиламины 117, 119
н-Бутилацетат 1021, 1044
Бутилглицидиловые эфиры 638
2,3-Бутиленкарбонат 1044
н-Бутилизоцианат 829
Бутилкаучук **351**, 1011
— диффузия и растворимость λ-формы серы 542
— износ 919
— применение для покрытий 662
Бутилкаучук галогенированный 362

трет-Бутилпербензоат 848
Бутилстеарат 1050
п-трет-Бутилстирол 158
п-трет-Бутилфенилглицидиловый эфир 638
трет-Бутилэтиленимин 972
γ-Бутиролактон 1017
Бутиронитрил 1026
Бутоксиметилстиролы 87
Бутоксистиролы 87
Бутокситриацетоксисилан 626
Бутон 779
Бюкар-бутил 355

В

ВА-аппарат — см. Вискоза
Вайссенберга эффект **365**, 480
Вайтон 395
Вакуоли 595
Вакуумформование **367**, 466
δ-Валеротиолактон 1017
Валерьяновая кислота 1017
Валин 105, 110
DL-Валин
— N-карбоксиангидрид, полимеризация 948
Вальцевание **373**, 379, 465
Вальцы **378**
Варочные камеры — см. Вулканизационное оборудование, *Шины*
Везерометр АВК-2 220
Весовые методы анализа полимеров 133, 134, 276, 883
Вестан 400, 401
Весторан 458
Взаимодействие ван-дер-ваальсово 1040, 1041, 1042
Взаимодействия межатомные и межмолекулярные 1040, 1041
Виброползучесть полимеров — см. *Ползучесть*
Вийса реактив 860
Викара 257
Вильямса — Лэндела — Ферри формула 582
Винибан 466
Винидур **466**
— покрытия из него 175
— физ.-мех. и эксплуатац. характеристики 175
Винилалкенилциклобутаны 462
Винилалкиловые эфиры 976
Винилантрацен 383
— полимеры **383**
Винилариловые эфиры 976
Винилацетат 384, 418, 421, 837
— полимеры **384**
Винилбензоат 418
Винилбензойная кислота 389
— полимеры 389
Винилбромид 390
— полимеры 390
Винилбутиловые эфиры 415
Винилбутират 418, 421
N-Винилбутиролактам — см. N-Винилпирролидон
Винилгексагидрофталимид 407
Винил-*н*-гексиловый эфир 415
Винилглицидиловые эфиры
— полимеры — см. Глицидиловые эфиры, полимеры
Винил-*н*-дециловый эфир 415
Винилдигликольимид 407
Винил-4,5-диметил-*цис*-1,2,3,6-тетрагидрофталимид 407
Винилдифенил 391
— полимеры **391**
Винилдихлорацетат 418, **420**
1-Винил-5,8-дихлорнафталин 413
Винил-*н*-додециловый эфир 415
Виниленкарбонат 391
— полимеры **391**
Винилиденфторид 392
— полимеры **392**
Винилиденхлорид 395
— полимеры **395**
— сополимеры **398**
Винилиденцианид 404
— полимеры **404**
Винилизоамиловый эфир 415
Винилизобутиловый эфир 415, 986
Винилизобутират 418
Винилизопропиловый эфир 415
Винилимидазолы 406
— полимеры **406**
— сополимеры 963
N-Винилимиды 407
— полимеры **407**
Винилит Х 389
Винилкаприлат 418
Винилкапринат 418
Винилкапронат 418
N-Винилкарбазол 408
— полимеры **408**
Винилкетоны 410
— полимеры **410**
1-Винил-2-кетопирролидон — см. N-Винилпирролидон
Винилкротонат 418
Виниллауринат 418
Винил-4-метилбензоат 418
Винилметилимидазолы 406
Винилметилкетон 410
Винилметиловый эфир 414, 415, 986
Винил-4-метил-*цис*-1,2,3,6-тетрагидрофталимид 407
Винилмиристинат 418
Винилмуравьиная кислота — см. Акриловая кислота
Винилнафталины 158, 412
— полимеры **412**
— сополимеры 413
Виниловые эфиры простые 414
— активность в катионной полимеризации 976
— полимеры **414**
Виниловые эфиры сложные 418
— полимеры 418
Винил-*н*-октадециловый эфир 415
Винил-*н*-октиловый эфир 415
Винилолеат 418
Винилпальмитинат 418
Винилпеларгонат 418
Винил-*н*-пентиловый эфир 415
Винилпиридин 158, 422, 423, 424
— полимеризация 968, 969, 970
— производные и их полимеры 424
4-Винилпиридиний-*н*-бутилсульфобетаин 425
N-Винилпиридинийфторборат 425
Винилпиридиновые каучуки **426**
N-Винилпирролидон 430
— полимеры **430**
Винил-*н*-пропиловый эфир 415
Винилпропионат 418, 421
Винилсилоксановые каучуки — см. Кремнийорганические каучуки
Винилстеарат 418, 432
— полимеры **432**
Винилсульфиды 976
Винилсульфокислота
— фторангидрид — см Винилсульфофторид
— хлорангидрид — см. Винилсульфохлорид
Винилсульфофторид 433
— полимеры **433**
Винилсульфохлорид 434
— полимеры **434**
6-Винил-1,2,3,4-тетрагидронафталин **414**
Винилтолуол, полимеры — см. *Метилстиролы, полимеры*
Винилтрифторацетат 418, 420
Винилфенилкетон 410
Винилфлуорен 435
— полимеры **435**
Винилформиат 418, 421, 1021
Винилфторид 436
— полимеры **436**
Винилфуран 437
— полимеры **437**
Винилхинолин 438
— полимеры **438**
Винилхлорацетат 418, 420
Винилхлорид 439
— полимеры **439**
— сополимеры **454**
Винилхлорнафталины 413
Винилцианид — см. Акрилонитрил
Винилциклоалканы 462
— полимеры **461**
Винилциклобутан 462
Винилциклогексан 462
— полимеры **463**
Винилциклогептан 462
Винилциклопентан 462
— полимеры 463
Винилциклопропан 462
— полимеры 463
Винил-2-этилгексиловый эфир 415
Винилэтилен — см. Бутадиен-1,3
Винилэтилкетон 410
Винилэтиловый эфир 414, 415
2-Винил-5-этилпиридин
— N-окись 425
Винипласт **464**
— вальцевание 375
— водопоглощение 500
— покрытия из него 175, 178
— физ.-мех. и эксплуатац. характеристики 175
Винипроз 460
Винная кислота 1019
Виннол 458
Винол — см. *Поливинилспиртовые волокна*
— атмосферостойкость 225
Винофлекс 461
Вискоза **466**, 621
Вискозиметрия **470**
Вискозиметры 471, 472, 478, 482, 844, 876, 877
Вискозные волокна **484**, 501, 505, 506. 508, 620, 1121
— атмосферостойкость 225
— долговечность 755
— крашение в массе 1140, 1141
Вискозные пленки — см. Гидратцеллюлозные пленки
Вискозный корд 1120, 1121
Вистанекс 807
— покрытия из него 175
— физ.-мех. и эксплуатац. характеристики 175
Влагопоглощение 500
Влагопроницаемость лакокрасочных покрытий 883
—— полимеров **488**
Влагостойкость 218, 219, 220, 499
Влажность волокон 908
—— полимеров 490
Влакалим 1059
Внутрикомплексные полимеры — см. Координационные полимеры
Внутримолекулярная циклизация 492, 494, 495
Внутримолекулярные перегруппировки 492
Внутримолекулярные превращения **491**, 551
Внутрисолевая форма ионита 131
Водопоглощение 175 — см. также Водостойкость
Водопроницаемость покрытия 498
—— полимеров — см. Влагопроницаемость
Водоразбавляемые алкидные смолы 82, 83
Водоразбавляемые грунтовки и эмали **496**
Водород и углерод, определение в полимерах 134, 135
Водородная связь 1040, 1042
Водостойкие лакокрасочные покрытия 497
Водостойкость **499**
Водоэмульсионные краски — см. *Эмульсионные краски*
Воздушно-сухой продукт 490
Волокна природные **501**, 505, 507
—— синтетические **503**, 505, 507, 508
—— текстильные **504**, 485, 501, 505, 508
—— химические **504**, 501, 514
Волокна-поликомплексоны 870
Волокнит **509**
Волокнообразующие полимеры **512**, 504
Волькенштейна уравнение 567
Ворсит 1058
Воск синтетический **515**
Воскование резин 185
Воспламеняемость полимеров 190
Вофатит 171, 999
Время релаксации 62, 63, 66, 68, 569, 1015
ВС-форма — см. Внутрисолевая форма ионита
Вулканизаторы 518, 520, 523
Вулканизаты — см. *Резины*
Вулканизационная сетка **516**, 525
Вулканизационное оборудование 518
Вулканизационные прессклотлы 520
Вулканизационные прессы 519
Вулканизационный котел 518
Вулканизация **525**, 516, 540
— активаторы **54**
Вулканизующие агенты **540**, 33, 529, 535, 842
Выносливость волокон 912
—— резин 902
Высокомолекулярные соединения **548**
Высокообъемная пряжа 552
Высокообъемные нити **552**, 553
Высокополимеры **558**
Высокорастяжимые нити 553, 554
Высокоусадочные волокна 552
Высокоэластическая деформация 62, 63, 66, 206, 207, 559, 561, 569, 586, 688

— статистическая теория 564
— уравнения упругости 565
—— —— вынужденная 688
Высокоэластический потенциал 565
Высокоэластическое восстановление 558
Высокоэластическое состояние 559, 20, 21, 65, 126, 128, 368, 517, 586, 731
Высокоэластичность 585, 918
—— вынужденная 568, 62, 887, 918
Высокоэластичные нити 553
Высыхание лакокрасочных материалов 877
Высыхающие жирные кислоты 1025
Вязкость 572
— аномалия 570, 575, 580, 581
— Бингама тело 262
— предельное число — см. Вязкость характеристическая
—— внутренняя 617
—— лакокрасочных материалов, испытания 875
—— относительная 576
—— по Муни 588
—— приведенная 576
—— расплавов 844
—— структурная — см. Вязкость, аномалия
—— ударная 889
—— удельная 576
—— характеристическая 576
—— эффективная 470, 581 — см. также Вязкость, аномалия
Вязкотекучее состояние 577, 20, 21, 126, 129, 731
Вязкоупругое полимерное тело — см. Кельвина модель, *Релаксационные явления, Реология.*

Г

Газонаполненные пластмассы 589
Газообразное состояние полимеров, невозможность 20, 21
Газопламенное напыление 662, 664
Газопроницаемость 589, 822
«Газофазная» поликонденсация — см. *Межфазная поликонденсация*
Газофазная полимеризация 592
Галактаны 594, 597
Галалит — см. Белковые пластики
Галогенированный бутилкаучук 362
Галогенстиролы, полимеры — см. *Стирол, производных полимеры*
Галогены, определение в полимерах 135
Гануса реактив 860
Гауссова цепь 671, 734
Гедриты 1192
н-Гексадецилакрилат 35
Гексаметилендиамин 33, 118, 123
Гексаметилендиаминацетат 33
Гексаметилендиаминкарбамат 33
Гексаметилендиизоцианат 831
1,6-Гександиизоцианат 829
Гексафенилэтан 850
н-Гексилакрилат 35
4-*н*-Гексилоксиметилстирол 87
Гексозаны 597
Гелевидные смолы 167, 170, 871, 875
Гелеобразование 594, 786
Гелеобразования точка 517, 596
Гели 595
Гель-проникающая хроматография 596
Гель-фильтрация 596
Гель-фракция вулканизационной сетки 516, 517
Гель-эффект 597, 610
Гемитерпен — см. Изопрен
Гемицеллюлозы 597, 467
Гемовинил 432
Гемоглобин 251
Гемодез 432
Гепарин 598
Геполит 461
Гептаметилендиамин 118, 123
н-Гептан 1044
н-Гептилакрилат 35
Германийсодержащие полимеры 599
Герметизирующие составы 603
Герметики — см. Герметизирующие составы
Гетерогенная полимеризация 608
Гетерополиконденсация — см. Гетерофункциональная поликонденсация
Гетерофазная полимеризация 609
Гетерофункциональная поликонденсация 1143, 1172
Гетероцепные полимеры 612, 549, 551
Гетероциклы, полимеризация — см. *Циклические мономеры, полимеризация*
Гетинакс 612, 204, 209, 211, 212
Гиалуроновая кислота 614
Гибкость макромолекул 614, 20, 126, 127, 512, 514, 559, 577, 671, 734, 802
Гидантоины 108
Гидратационная вода ионита 867
Гидратцеллюлоза 620, 757
Гидратцеллюлозные волокна 501, 620 — см. также Вискозные волокна, *Медноаммиачные волокна*
Гидратцеллюлозные пленки 621
Гидрирование каучуков 623, 1004
Гидрогели 595
Гидрогуттаперча 667
Гидрокаучуки — см. Гидрирование каучуков
Гидроксамовые кислоты 1016
Гидроксильное число — см. Ацетильное число
Гидроксильные группы, определение в полимерах 136, 138
Гидролиз белков 254
—— в структурном анализе полимеров 136, 140
—— полимеров 131, 798
Гидролитическая деструкция 688
Гидроперекиси 845, 848, 855, 856
Гидропол 625
Гидрофильные волокна 514
Гидрофильные полимеры 753
Гидрофобизаторы кремнийорганические 625
Гидрофобные волокна 514
Гидрофобные полимеры 753
Гидрохлоридкаучуковые пленки 632, 1004
Гидроцеллюлоза 633
Гидулигнум 768
Гильсонит 267
Гистерезисные свойства пластмасс 891
—— —— резин 900
Гистерезисные явления 634
Гистидин 105, 109
Гистоны 246
Гликогены 636
Гликолевая кислота 1017
Гликопротеиды 246, 264
Глиоксаль 101, 691
Глиоксимный катионит 1084
Глифталевые лаки и эмали — см. Алкидные лаки и эмали
Глифталевые смолы — см. Алкидные смолы
Глицидилакрилат 639
Глицидилметакрилат 639
Глицидиловые эфиры 637
— полимеры 637
Глицин 105
— N-карбоксиангидрид, полимеризация 948
Глобулины 246
Глобулы 640, 127, 550
Глутамин 105
Глутаминовая кислота 105, 109
Глутаровая кислота 1019
Глутаровый альдегид 691
Глюкозамидная смола 973
Глютелины 246
Глютиновые клеи 1035
Глянцевые покрытия 73
Гогелит 466
Гомогенная полимеризация 641
Гомополиконденсация 641
Гомополимеризация 641
Гомополимеры 641, 275, 276, 548
— идентификация 795
Гомоцепные полимеры 549, 958
Горючесть полимеров 190
Гофрон 556
Гранитоль 1057
Гранулирование 641, 465
Гранулометрический состав 646
Графит 647, 957
Графитированные полимеры 957, 958
Графитовое волокно
— свойства 205
Графитопласты 646, 178, 179
— покрытия из них 178
Графт-сополимеры — см. *Привитые сополимеры*
Грилон 940
Грунтовки 651
—— водоразбавляемые 496
Грунт-шпатлевки 653
Грунты — см. Грунтовки
Гуанамино-формальдегидные смолы 654
Гуанамины 654
Губчатая структура 167
Губчатые резины 655
— испытания 905
Гука закон 282
Гуммирование 661
Гутта 245 665
К-Гутта 668
Гуттаперча 665, 245
— гибкость равновесная 617

Д

Дайнель — см. *Полиакрилонитрильные волокна*
Дакрон — см. *Полиэфирные волокна*
Дальний порядок в полимерных телах 20, 126
Дарлан 405
Дауекс 132, 171, 972, 999, 1082
Двойное лучепреломление 669
Двуокись титана 1126
Дебая — Бики модель 734
Дегидрацетовая кислота 716
Дегидрополиконденсация 673
Дедерон — см. *Полиамидные волокна*
Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) 255, 262
— сегментная анизотропия 673
Декаметилендиамин 118, 123
Декоративные лакокрасочные покрытия 675
Декоративный бумажно-слоистый пластик 678
Декстраны 681
Декстрины 682
Дельта-древесина 209, 211
Денатурация белков 252, 253
—— биополимеров 263
Денье 908
Деполимеризация 682, 141, 551
Дерма 1051
Деструкция 685, 374, 551, 684, 760, 956
Деформационная поляризация 741
Деформационные свойства резин 896, 905
Деформация волокон 911
—— высокоэластическая 62, 63, 66, 206, 207, 559, 561, 569, 586
—— —— — статистическая теория 564
—— —— — уравнения упругости 565
—— —— равновесная 562, 564
—— остаточная 62
—— пластическая 689
—— пластмасс 884, 885, 886, 887
—— полимеров 688, 61, 63, 206, 1015
—— —— — Александрова — Гуревича уравнение 61
—— —— — Больцмана — Вольтерры уравнения 280
—— —— — температурно-частотная зависимость 65
—— —— — тепловой эффект, измерение 934
—— сдвиговая 570, 573
—— течения 21, 63
—— упругая 64, 206, 207, 561, 562, 569
Децелит 466
н-Децилакрилат 35
Джелва 389
Джеон 202, 203, 205, 401
Джеон полиблэнд 460
Джут (волокно) 502
Диаграмма растяжения 561, 568, 569
Диазоаминосоединения 845, 848, 856
Диазогидраты 845, 849
Диазосоединения
— полимеризация 689
Диазотиоэфиры 845
Диазоэфиры 845, 849
Диайон 171, 999
Диалкилциклосилоксаны 1142, 1143
Диаллиламин 90
Диаллилмалеинат 90
Диаллилфталаты, полимеры — см. Аллиловые соединения, полимеры
Диальдегиды, полимеры 690
2,5-Ди-*трет*-амилгидрохинон 187
3,3-Диаминобензидин 125
4,4′-Диаминодифениловый эфир 125
4,4′-Диаминодифенилсульфон 125
Диаминомонокарбоновые кислоты 105
1,5-Диаминонафталин 118
Диаминоэфиры 124
Диамины 118, 123, 124
—— как вулканизующие агенты 546
Дианизидин 124
Дианизидиндиизоцианат 547

Диафен 187
Дибензиловый эфир 1050
Дибуг 187
2,5-Ди-*трет*-бутилгидрохинон 187
2,6-Ди-*трет*-бутил-4-метилфенол 187
Дибутилсебацинат 1050
N,N'-Ди-*втор*-бутил-*n*-фенилендиамин 183
Дибутилфенилфосфат 1050
Дибутилфталат 1044, 1050
Дивинил — см. Бутадиен
Дивинилацетали 692
— полимеры 692
Дивинилацетилен
— полимеры 242
Дивинилацетиленовые лаки и эмали **693**, 498
Дивинилбензаль 692
Дивинилбензол 695
— сополимеры **695**
Дивинилбутираль 692
транс-1,2-Дивинил-1-метилциклобутан 462
1,8-Дивинилнафталин 414
Дивинил-нитрильные каучуки — см. Бутадиен-нитрильные каучуки
Дивиниловые каучуки — см. Бутадиеновые каучуки
Дивинилпропиональ 692
Дивинил-стирольные каучуки — см Бутадиен-стирольные каучуки
Дивинил-стирольные краски — см *Эмульсионные краски*
Дивинилформаль 692
цис-1,3-Дивинилциклогексан 462
цис-1,3-Дивинилциклопентан 462
Дивинилэтилаль 692
Дигексилфталат 1050
Диеновое число 138
Диеновый синтез **713**
Диенол С 778
Диены, полимеризация **697**, 1099
2,6-Диизоборнил-4-метилфенол 187
Диизобутилкетон 1044
Диизодецилфталат 1050
Диизотактические полимеры — см. Дитактические полимеры
Ди-(*n*-изоцианатфенил)метан 547
Диизоцианаты 829
—— как вулканизующие агенты 547
Дикетен 715
— полимеры **715**
Дилатансия 571
Дилатометрия **717**
Дилатометры 717, 718, 721
Дильса — Альдера реакция — см. Диеновый синтез
Дималеимиды 534
Диметиладипинат 1021
Диметиламин 117, 119
Диметиламинокислоты 108
Диметиланилин 118, 119
Диметилацетамид 1026
2,6-Ди-(α-метилбензил)-4-метилфенол 187
2,4-Ди-(α-метилбензил)фенилфосфит 187
2,3-Диметилбутадиен 158
3,3-Диметилбутен-1
— полимеризация 810
Ди-(5-метил-3-*трет*-бутил-2-оксифенил) метан 187
Ди-(5-метил-3-*трет*-бутил-2-оксифенил)-моносульфид 187
Ди-(2-метил-5-*трет*-бутил-4-оксифенил)-моносульфид 187
1,2-Диметил-5-винилпиридинийметилсульфат 425
N,N'-Ди-(1-метилгептил)-*n*-фенилендиамин 183
Диметилизофталат 1021
Диметилмалеинат 1021
Диметилмалонат 1021
Ди-(5-метил-3-α-метилбензил-2-оксифенил)-моносульфид 187
Диметилметилвинилсилоксановые каучуки 1150
2,4-Диметилоланилин 122
Диметилсебацинат 1021
Диметилсилоксановые **каучуки** — см. Кремнийорганические каучуки
Диметилсилоксановые каучуки
— применение для покрытий 662
— коэфф. газопроницаемости 590
—— —— жидкие 783
2,4-Диметилстирол 158
Диметилтерефталат 1021
2,5-Диметилтерефталевый альдегид 692
экзо-(Диметилфенил)-*n*-крезилглицидиловый эфир 638
Диметилформамид 1026
Диметилфосфиновая кислота 1116
Диметилфталат 1044, 1050
n'n'-Диметоксидифениламин 187
α,α'-Диметоксисебациновая кислота 1102
Диметоксистиролы 87
4,4'-Диметокситрифенилметан-3,3-дикарбоновая кислота 1102
Динаген 807
Динамическая усталость пластмасс 893
Динамические и статические измерения, их связь 68
Динамические испытания резин 900
Динамические свойства **722**
Динамический модуль 900
—— —— сдвига 891
N,N'-Ди-β-нафтил-*n*-фенилендиамин 183, 187
Диоксазиновые красители 1125
Диоксан 1044
1,5-Диоксиантрахинон 1102
3,3'-Диоксибензидин 125
2,5-Диоксибензохинон 1102
4,4'-*бис*-(*n*-1,2-Диоксипропил)дифенил 1102
α,α'-Диоксисебациновая кислота 1102
2,5-Диокситерефталевая кислота 1102
1,6-Диоксифеназин 1103
Диоктиладипинат 1050
Диоктилсебацинат 1050
Диоктилфталат 1050
Диполь-дипольный комплекс 153
Дипольная поляризация 70, 741, 745
Дипольно-групповая поляризация 747
Дипольно-групповые потери 70, 747
Дипольно-радикальная поляризация 747
Дипольно-радикальные потери 747
Дипольно-сегментальная поляризация 747
Дипольно-сегментальные потери 747
Дипольно-эластическая поляризация 747
Дипольно-эластические потери 69, 747
Дипольный момент макромолекул **725**, 673, 740, 748
Дипропилфталат
— параметр растворимости 1050
Дисакрил 51
Дисиндиотактические полимеры — см. Дитактические полимеры
Дисперсионное взаимодействие 1040, 1041
Дисперсия деформации 66, 67
—— звуковых волн 57
Дисперсность красителей 1123
Дисперсные красители 1138, 1140
Диспропорционирование радикалов — см. *Обрыв цепи*, *Радикальная полимеризация*
Диссимметрическая структура 726, 727
Диссимметрические ионообменные смолы **726**
Дисульфиды 845, 849
—— как вулканизующие агенты 542
Дитаг 187
Дитактические полимеры **727**
N,N'-Дитиодиморфолин 542
Дитиокислоты 1016
Дитиооксамид 1103
Дифениламин 118, 119
Ди-(4-фениламинофенокси)диметилсилан 189
4,4'-Дифенилметандиизоцианат 829, 831
Дифенилмышьяковая кислота 1117
Дифенилоксид-формальдегидные смолы — см. *Углеводород-формальдегидные смолы*
N,N'-Дифенил-*n*-фенилендиамин 183, 187
Дифенилфосфиновая кислота 1116
1,1-Дифенилэтилен 158
Дифеновая кислота 1019
Дифеновый ангидрид 1023
1,1-Дифторэтилен — см. Винилиденфторид
Дифференциальный термический анализ 729
Диффузиометр В. Н. Цветкова 736
Диффузионное движение макромолекул **733**
Диффузия водяных паров через полимеры **489**
—— газов в полимерах 591
2,4-Дихлорбензоил
— перекись 545
о-Дихлорбензол 1044
Дихлоруксусная кислота
— виниловый эфир 418, 420
1,1-Дихлорэтилен — см. Винилиденхлорид
Дихроизм **738**, 1064
Дициандиамид 740
Дициандиамидо-формальдегидные смолы **740**
1,1-Дицианэтилен — см. Винилиденцианид
Дицианэтилен несимметричный — см. Винилиденцианид
Диэлектрики жидкие 1149
Диэлектрическая поляризация 740
Диэлектрическая проницаемость **740**, 69, 725, 744, 748
Диэлектрические потери 69, 745, 748
Диэлектрические свойства **743**, 771
Диэтиладипинат 1021
Диэтиламин 117, 119
Диэтиламиноэтилцеллюлоза 973
Диэтиланилин 119
Диэтиленгликоль-*бис*-(аллилкарбонат) 90
Диэтилизофталат 1021
Диэтилмалеинат 1021
Диэтилмалонат 1021
N,N'-Ди-(1-этил-3-метилпентил)-*n*-фенилендиамин 183
Диэтиловый эфир 1044
Диэтилсебацинат 1021
Диэтилтерефталат 1021
Диэтилфталат 1021, 1050
Длительная прочность армированных пластиков 211
—— —— пластмасс 892
н-Додецилакрилат 35
Додецилизоцианат 829
6-Додецил-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин 184
Долговечность волокон 912
—— пластмасс 892
—— полимеров **754**, 914, 916, 1047
—— резин 897
Долговременная прочность полимеров **754**
—— —— резин 898
Доминит F-100 1091
Доннана потенциал 869
Донорно-акцепторная полимеризация **1088**
Донорно-акцепторные комплексы — см. Комплексы с переносом заряда
Дралон
— атмосферостойкость 225
Древесина **764**
— прочность клеевого соединения 943, 944
—— пластифицированная — см. Древесина прессованная
—— прессованная 768
Древесная прессокрошка 769
Древесно-волокнистые плиты 770
Древесно-слоистые пластики **767**, 204
— теплофизич. свойства 212
—— —— как антифрикционные материалы 202
Древесно-стружечные плиты 771
Древесные пластики **768**
Древесные плиты 770
Дробильные вальцы 378
Дубление кожи 1052
Дублирование — см. Каландрование
Дублирование гидратцеллюлозных пленок 622
—— листов 926
Дугостойкие материалы 114
Дугостойкость 771
Дуолит 171, 999
Дуплен 178
Дуралюмин Д16Т 209
Дуранит 344
Дюраден 344
Дюракорропрен 664

Ж

Жаростойкость **775**
Желатина 251, 1073
Желатинизация — см. Гелеобразование
Желатинирование — см. Гелеобразование
Желирование — см. Гелеобразование
Жесткость волокон 911
Жесткость макромолекул 127, 615, 617, 672
Животные клеи 1034, 1035
Животный крахмал 637
Живущие полимеры **775**, 98, 150, 153, 155, 156, 157, 273, 989
Живые полимеры — см. Живущие полимеры
Жидкие диэлектрики 1149
Жидкие иониты 862
Жидкие каучуки **778**, 1014
Жидкие пружины 1147
Жидкое состояние полимеров 19, 21, 127
Жизнеспособность отверждающихся (термореактивных) полимеров **785**
Жирность алкидных смол 76
Жирорастворимые красители 1125
Журкова уравнение 755, 756, 1047

З

Заливочные компаунды 649
Замазки антикоррозионные 179
Замасливание волокон — см. Авиважная обработка
Замасливатели 18
Замша солевая 1058
—— электростатическая 1058
Застекловывание полимера 581
Застудневание — см. Гелеобразование
Захорского уравнение 567
«Зацепления» модель 575
Защитные лакокрасочные покрытия **787**, 260, 497, 653, 883
Зеин 256, 258
Зеиновые волокна 256, 258
Зеролит 171, 999
«Змея в клетке» 130, 132
Золи 595
Зольность **793**
Золь-фракция вулканизационной сетки **516**, 517
Зрелость вискозы 470

И

Игамид D 940
Идентификация **795**
Извитые волокна — см. Высокообъемные нити
Изгиб пластмасс
— испытания 886
Износ полимерных материалов — см. Истирание
Износостойкость волокон 913
—— лакокрасочных покрытий 882
—— пластмасс 885, 894, 895
—— резин 904
Изоамиламин 117
Изоборнилметилфенол 187
Изобутиламин 117, 119
Изобутилен
— полимеры **804**, 809
Изолейцин 105, 110
Изоляционные материалы для проводов и кабелей 459
Изомеризационная полимеризация **807**
Изомеризация каучуков **813**
Изомерия полимеров — см. *Макромолекула, Стереохимия*
Изоникотиновая кислота — см. Пиридин-γ-карбоновая кислота
Изопористые смолы 169, 171
Изопрен 815
— полимеры **815**
Изопреновые каучуки синтетические **821**, 536, 1011
— атмосферостойкость 224, 225
— гидрохлориды 632
— коэфф. газопроницаемости 590
транс-1-Изопропенил-2-винилциклобутан 462
Изопропенилметилкетон 410
2-Изопропенилхинолин 439
Изопропиламин 117, 119
N-Изопропил-N′-фенил-*п*-фенилендиамин 187
Изотактические полимеры **827**
Изофталевая кислота 1019
— дихлорангидрид 1026
Изофталевый альдегид 692
Изоцианатные группы, определение в полимерах 137
Изоцианаты **829**
— полимеры **828**
Изоциановая кислота
— эфиры — см. Изоцианаты
Изоциануораты 831
Изоэлектрическая точка аминокислот 107
—— —— белков 252
ИК-спектроскопия — см. Колебательная спектроскопия
Имак 171, 999
Имидазол 119
Имидхлориды 1016
Имиды непредельных кислот 833
— полимеры **833**
Иминокислоты 1016
Иминоэфиры 1016
Импедансный метод в дефектоскопии 61
Имплекс 48
Ингибирование полимеризации **836**
Ингибиторы коррозии 788
—— окисления — см. Антиоксиданты
—— полимеризации 836
Ингредиенты полимерных материалов **841**
Индекс расплава **844**, 573, 588
Инден 1193
Инджей-бутил 355
Инициаторы полимеризации 270
— анализ 143
Инициирование полимеризации **844**, 149, 959, 977
Инклюдирование целлюлозы **859**
Интен 328
Интол 344
Инулин **860**
Инфракрасная спектрометрия 760
Инфракрасная спектроскопия — см. Колебательная спектроскопия
Иодное число **860**, 137, 139, 797
Ионак 171, 999
Ион-дипольный комплекс 153
Ионизирующее облучение, защита полимеров 193
Иониты **861**, 131, 865, 972,992
Ионная задержка 131, 869
Ионная пара 149, 158, 161, 986
Ионная полимеризация **862**, 149, 273, 612
— ингибирование 840
— катализаторы 959
Ионная поляризация 741
Ионный обмен **865**, 131, 137, 861, 875
Ионол 187
Ономеры **867**
Ионообменная хроматография 868
Ионообменники — см. Иониты
Ионообменные волокна **869**, 515
Ионообменные мембраны — см. *Мембраны ионообменные*
Ионообменные полимеры — см. Ионообменные смолы
Ионообменные смолы **870**, 89, 120, 861
Ионообменные сорбенты — см. Иониты
Искожнолувал 1055
Искростойкость, метод определения 774
Испытания антикоррозионных покрытий 181
—— лакокрасочных материалов и покрытий **875**, 23, 24
—— на атмосферостойкость 219, 220
—— пластических масс механические **884**
—— полимерных материалов неразрушающие, акустич. методы 60
—— резин механические **896**
—— химических волокон 906
Истирание волокон 225, 913
—— пластмасс 895
—— полимерных материалов **914**
Итаконимид 833

К

Казеин 256, 258, 259
Казеиновые волокна 256
Казеиновые клеи 1035
Казеиновые краски — см. Клеевые краски
Кайнар 394, 395
Каландры **921**, 925
Каландрование **925**, 318, 350, 375, 465, 921, 1006
Каландровый эффект 928
Калориметрия **928**
—— динамическая 732, 933
Калориметры 929
Кальций, сорбат 182
Каменноугольный лак 499
Камфора 1050
Канальные комплексы 1030
Канифоль — см. *Смолы природные*
Канифольный клей 293
Каплепадения температура **934**
ε-Капролактам 935, 1017, 1027,
— полимеры **935**
Капролан 940
Капролит — см. Капролактам, полимеры
Капролон — см. Капролактам, полимеры
Капролон, износ 920
Капрон — см. Капролактам, полимеры, *Полиамидные волокна*
— атмосферостойкость 225
— долговечность 755, 756, 757
— износ 920
— коэффициент влагопроницаемости пленок 489
— крашение 1140, 1141
— свойства 505
— физ.-мех. и эксплуатац. характеристики 175
Капроновая кислота 1017
Каптакс 530
Карбамат БНИ 187
Карбамидные клеи **941**
Карбамидные пластики — см. Аминопласты
Карбамидные смолы 941 — см. также Амино-альдегидные смолы, *Меламино-формальдегидные смолы, Мочевино-формальдегидные смолы*
Карбин **674**, 957 — см. также *Неорганические полимеры*
Карбинольные лаки **945**
Карбинольные смолы — см. Карбинольные лаки
Карбинольный клей **946**, 1037
Карбкатионы 981, 984, 985
N-Карбоксиаминокислоты 108
N-Карбоксиангидриды α-аминокислот
— полимеризация **947**
Карбоксилатная кожа 1059
Карбоксилатные каучуки **950**, 536, 1014
— износ 919
Карбоксилсодержащие каучуки — см. Карбоксилатные каучуки
Карбоксильные группы, определение в полимерах 138
Карбоксиметилцеллюлоза **953**
— использование для клеевых красок 1034
— натриевая соль 953
Карболит — см. *Феноло-формальдегидные смолы*
Карбонизация **956**, 1061
Карбония соли 974
Карбоновые кислоты и их производные — см. Кислоты карбоновые
Карбоценные полимеры 958
Каргина весы — см. *Термомеханическое исследование*
Каргина и Слонимского формула 618
Карифлекс 327, 344
Каркасные нити **557**
Карозерса уравнение 79
Каром 344
Каррагинан 594
Каскамит 945
Каска-резин 945
Кастель 171, 999
Катализаторы алфиновые **94**, 960, 1099
—— комплексные гомогенные 1095, 1096
—— мицеллярные 970
—— окисно-металлические 1098
—— поликонденсации — см. *Поликонденсация*
—— полимеризации **958**, 125
—— —— — определение 143
—— полимерные **961**
—— —— гетерогенные 970
—— —— гомогенные 962
—— —— оптически активные 972
—— Фриделя — Крафтса 959
—— Циглера — Натта 274, 960, 1094
Каталур 945
Катионактивные вещества 18
Катионит глиоксимный 1084, 1085
Катиониты 866, 871, 972 — см также Иониты, Катионообменные смолы
—— смоляные — см. Катионообменные смолы
Катионная полимеризация 973, 862
— ингибирование 840
— катализаторы 959
—— —— изомеризационная 808
Катионная сополимеризация 990
Катионообменные волокна 869
Катионообменные смолы **992**, 870
Катионные красители 1138
Катионы свободные 978, 985
Каурит 945
Каучук натуральный **1000**, 331, 332, 536, 538, 1013
— атмосферостойкость 224
— влажность нормируемая 491
— вязкость, аномалия 570
— гибкость равновесная 617
— диффузия и растворимость λ-формы серы 542
— диэлектрич. проницаемость 741
— дугостойкость 772
— износ 919, 920
— применение для покрытий 662
—— —— невулканизованный для подошв 1054
Каучуки синтетические **1010**, 536, 821
Качественный анализ полимеров 134
Кварцевое волокно
— свойства 205
Кель-F 395

Кельвина модель **1015**
Кератины 252
Кетали 231
Кетоны 1016
Кинетическая концепция разрушения **756**
Кинетическая чистота» мономеров 838
Кинетический сегмент макромолекулы 617
Кирголин 1057
Кирза 1057
Кирквуда — Райзмана модель 734
Кислородные индексы воспламеняемости 190
Кислотное число **1015**, 79, 136, 797
Кислотно-протравные красители 1138
Кислотные группы, определение в полимерах 136
Кислотные красители 1138, 1140
Кислотостойкие покрытия 178, 179
Кислоты карбоновые **1016**
Кислоты Льюиса 959, 960, 973
Кларино 1060, 1061
Клароден 1194
Клатратные комплексы
— полимеризация **1029**
Клеевые краски **1033**
Клеевые соединения
— прочность 943, 947
Клетки эффект **1039**, 186
Клетчатка — см. *Целлюлоза*
Клешневидные полимеры — см. Координационные полимеры
КМЦ — см. Карбоксиметилцеллюлоза
Коагель 595
Коагулюм 595
Коагуляционные структуры 595
Когезионные свойства полимеров 1046
Когезионный износ 915
Когезия **1040**, 22, 24
Кожа выделанная **1051**
—— искусственная **1053**
Кожволон 1054
Кожевенное волокно 1055, 1056
Кожматол 1055
Коионы 869
Коксовое число **1061**, 956
Кокун 459
Колебательная спектроскопия **1062**, 760, 803
Количественный анализ полимеров 134
Коллаген 251, 1051
Коллидин 119
Коллоидные полимерные системы **1072**
Коллокаурит 945
Колориметрические методы исследования 137
Комбинированные нити 557
Компаунды полимерные **1076**
Компенсан 432
Комплексообразующие ионообменные смолы **1081**, 861
Комплексы с переносом заряда **1087**, 971
Компонит 945
Компрег 768
Конденсационные структуры 595
Кондиционная масса волокон 907, 908
Конопля (волокно) 502
Консвелд текстолайт 680
Консервные лаки и эмали **1091**
Константа Хаггинса 576
Конфигурация макромолекул — см. *Макромолекула*, *Стереохимия*
Конформации биополимеров 263
—— полимерных блоков 278, 279
Конформация макромолекул 127, 562, 568, 615, 1187 — см. также *Макромолекула*, *Стереохимия*
Концевые группы
— определение 138, 139
Координационно-ионная полимеризация **1093**, 273, 863
— катализаторы 960
Координационные полимеры **1100**, 549
Копалы природные — см. *Смолы природные*
Копер маятниковый 889
Коперфлекс 328
Корвик 458, 466
Кордные нити и ткани **1119**, 484, 485, 487, 501, 505, 508
Кордоволокнит 509
транс-Коричная кислота 1017
Корундовое волокно 205
Корфам — см. Кожа искусственная
Краевой эффект 24
Крайнак 315
Кралекс 344
Красители **1122**, 842
Краски **1128**
Краскотерочные машины 1130, 1132
Крахмал **1133**
Крахмальное молоко 1135
Крашение волокон **1135**, 257
Крашение химических волокон в массе **1139**, 470
м-Крезилглицидиловый эфир 638
о-Крезилглицидиловый эфир 638
Крезоло-формальдегидные смолы — см. *Феноло-формальдегидные смолы*
Крекер-вальцы 378
Кремнеземное волокно
— свойства 205
Кремний, определение в полимерах 135
Кремнийорганические жидкости **1141**
Кремнийорганические каучуки **1150**, 1011
—— —— жидкие 783
Кремнийорганические клеи **1156**, 1037
Кремнийорганические компаунды 1081
Кремнийорганические лаки и эмали **1161**
Кремнийорганические мономеры — см. *Мономеры кремнийорганические*
Кремнийорганические полимеры **1166**, 205, 207, 208
— абляции линейная скорость 13
Креолак 102F 1091
Креп светлый
— влажность нормируемая 491
Крилен 344
Крин 458
Крип — см. *Ползучесть*
Кристаллизация полимеров **1178**, 20, 68, 145, 578, 579, 581, 591, 619, 719, 731, 752
Кристаллиты 145 — см. также Кристаллическое состояние
Кристаллическое состояние полимеров **1186**, 20, 127, 129, 550, 568, 569, 1049, 1068
Кристалличности степень 1186
— измерение 1071
Критическая объемная концентрация пигмента 498
Критическое поверхностное натяжение смачивания 1050
транс-Кротоновая кислота 1017
Кротоновый альдегид 101
Кроющие слои 787
КР-спектроскопия полимеров 1063
Крутка волокон 907, 914
Ксантогенат целлюлозы — см. Вискоза
Ксенотест 220
Ксерогели 595
Ксилан 597, 598
м-Ксиленилглицидиловый эфир 638
Ксиленоло-формальдегидные смолы — см. *Феноло-альдегидные смолы*
2,3-Ксилидин 118
3,4-Ксилидин 118
Ксилоколла 945
Ксилоло-формальдегидные смолы — см. *Углеводород-формальдегидные смолы*
Кубовые красители 1137, 1140
Кубозоли 1137, 1140
Кузбасслак 499
Кумар 1194
Кумарон 1193
Кумароновая смола — см. Кумароно-инденовые смолы
Кумароно-инденовые смолы **1193**
Кумил, перекись 545
Куна сегмент 672, 673
Куна статистические элементы 615, 616
Купрен — см. Ацетилен, полимеры
Курэхалон 400, 401
КЭР-8512 337

Л

Лавсан
— атмосферостойкость 225
— коэфф. влагопроницаемости пленок 489
— крашение 1140, 1141
— свойства 505
Лак каменноугольный 499
Лаки алкидно-акриловые — см. Лаки алкидные
—— алкидно-стирольные — см. Лаки алкидные
—— алкидные 71, 789
—— битумные **267**
—— дивинилацетиленовые **693**, 498
—— карбинольные **945**
—— консервные **1091**
—— кремнийорганические **1161**
—— масляные 789
—— органические 1124, 1125
—— на основе каменноугольного пека 269
—— на основе сополимеров винилхлорида с винилацетатом 459
Лакирование гидратцеллюлозных пленок 623
Лакокрасочные материалы
— водоразбавляемые 496
— испытания **875**
Лакокрасочные покрытия 22, 23, 72, **651**
— атмосферостойкость 220, 226
— испытания **875**
Лакокрасочные покрытия бензо- и маслостойкие **260**
—— —— водостойкие **497**
—— —— декоративные **675**
—— —— защитные **787**
Ламели 145
Ланиталь 256
Лассо 173
Ластоль-гольдлак U-2422 1091
Латекс 401, 402
Латекс натуральный 245 665, 1001, 1004, 1075
Латексная губка 655
Латексные краски 1128
Латексные смеси
— применение для гуммирования 664
Лауриновая кислота 1017
Леватит 171, 999
Лейцин 105, 110
— N-карбоксиангидриды, полимеризация 948
Лен (волокно) 501, 502
Леннарда — Джонса потенциал 1041
Лестничные полимеры 52
Лиганды 1102, 1103
Лигностон 768
Лигнофоль 768
Лизин 105, 109, 110
Лимонная кислота 1019
Линейные полимеры 548
Линолевая кислота 1017
Линоленовая кислота 1017
Лиогели 595
Липополисахариды 264
Липопротеиды 246, 262, 264
Листование резиновой смеси 378, **926**
Литье под давлением 466, 587, 642
Лутонол 417
Льняное волокно
— атмосферостойкость 225
— свойства 205
Льюиса кислоты 959, 960, 973
Льюиса основания 959, 960, 980
Люковил 458
Лютофан 461

М

Макроброуново движение 733
Макроза 432
Макропористые смолы 167, 171, 871, 874, 875
Макросетчатые смолы — см. Макропористые смолы
Максвелла модель 1015
Максвелла уравнение 61, 206
Малеинимид 548, 833, 834, 1026
Малеиновая кислота 1019
Малеиновый ангидрид 1023
Малмекс 115
Малоновая кислота 1019
Мальтодекстрины 682
Маннан 598
Марвинол 458
Марка — Куна — Хувинка формула 577
Мартина уравнение 567
Масла растительные 77
Масло С 779
Масло- и бензостойкие лакокрасочные покрытия **260**
Маслостойкость 261
Масляная кислота 1017
Масляные композиции 18, 19
Масляные краски 498, 1128
Масляные лаки и эмали 789
н-Масляный альдегид 101
Масс-спектроскопия 760
Мастикатор 382
Маточные смеси 377, 1128
Маятниковый прибор 879
Медицинские нити 182, 257
Медноаммиачные волокна 501, 505, 620
— атмосферостойкость 225
— крашение в массе 1140, 1141
Медное число 139
Межатомные взаимодействия 1040, 1041

Межмолекулярные взаимодействия 1040, 1041
Межпачечная пластификация 1076
Межцепное взаимодействие 274
Мелаволокнит 509
Мелалит 113
Меламин 122
Меламино-алкидные лаки и эмали 789
Меламино-формальдегидные прессматериалы 112, 113
Меламино-формальдегидные смолы 123
Мелан 553, 555
Мелокол 945
Мелурит 945
Мельницы шаровые и бисерные 1130, 1131
Меринова 256
Мерон 553, 555
Месдоза 382
Метакрилатные компаунды 1080
Метакриловая кислота 1017
— производные как вулканизующие агенты 548
Метакрилоксиметилтриэтоксисилан 1177
Металлгалогениды 979, 980
Металлопласты 172
Металлопротеиды 246
Метанол 1045
Метилакрилат 35, 38, 837, 1021
Метиламин 117, 119
Метиламиноуксусная кислота 106
N-Метиланилин 118, 119
Метилацетат 1021
4-(α-Метилбензил)фенилфосфит 187
Метилбензоат 1021
2-Метилбутадиен-1,3 — см. Изопрен
4-Метилбутадиен-1,3
— полимеры, структура 708
3-Метилбутен-1 808
2-Метил-5-винилпиридин 422, 423, 424
Метилвинилпиридинийметилсульфат 425
Метилглицидилитаконат 640
Метилглицидиловый эфир 638
Метилдиацетоксистероксисилан 626
4,4′-Метилендианилин 125
5,5′-Метилен-*бис*-(салицилальдегид) 1102
5,5′-Метилен-*бис*-(салицилимин) 1103
Метилизобутилкарбинол 1045
Метилметакрилат 837, 1021
2-Метилпиперазин 118
1-Метилпропиламин 119
Метилпропионат 1044
Метилрицинолеат 1021
Метилстеарат 1021
Метилстиролы 158, 986
α-Метилстирольные каучуки 1011
Метилфенилфосфиновая кислота 1116
Метилформиат 1021
Метилцеллюлоза 1034
Метионин 105, 110
4-Метоксиметилстирол 87
Метоксистиролы 87, 158
Механическая деструкция 687
Механические испытания пластмасс 884
—— —— резин 896
Механические потери 69, 560
Механохимические процессы 374
Механохимический синтез 272
Миграционная устойчивость красителей 1123
Микровальцы 378
Микровискозиметр МВ-2 476
Микрогетерогенная структура 167
Микрокалориметры Тиана — Кальве 930, 931
Микропористые резины 1053
Микропористые смолы 167, 171
Микротактичность 800, 804
Милликалориметр 934
Миоглобин 251
Миполам 460
Минора 111, 115
Миристиновая кислота 1017
Мовилит 389
Мовиталь А — см. Поливинилэтилаль
Мовиталь О — см. Поливинилкеталь
Модели релаксации механической 63
—— упруговязких тел 588
Модификация алкидных смол 81, 83, 85
Модифицирование гидратцеллюлозных пленок 622
Модуль 722
—— внутреннего трения 901
—— высокоэластический 561
—— динамический 900
—— относительной жесткости волокон начальный 911
—— равновесный 899
—— сдвига динамический 891
—— упругости 882, 885, 887, 918
—— Юнга 911
Молочная кислота 1017
Молсект 596
Моноволокна 401, 504, 505
Монокристаллы полимеров 1178, 1179, 1187, 1189
Мономеры, анализ в полимерах 142
Монтмориллонит 1032
Морозостойкие покрытия 73
Морозостойкость полимеров 175
—— резин 70, 334, 903
Морфолин 118, 119
2-(Морфолинодитио)бензтиазол 542
Мофорин 1057
Мочевино-меламино-формальдегидные прессматериалы 114
Мочевино-формальдегидные лаки и эмали 789
Мочевино-формальдегидные прессматериалы 112
Мочевино-формальдегидные смолы 772
Мочевино-формальдегидный клей 1037
Мукопротеиды 246
Муни — Ривлина уравнение 517
Муни уравнение 567
Муравьиная кислота 1017, 1027
pH-Мышцы 133
Мышьяковокислые смолы 997

Н

Набухание лакокрасочных покрытий 883
—— полимеров 171, 261, 489, 499
Надмолекулярные структуры 550, 567, 575
Наирит 1011
Наиритовые покрытия 662, 664
Найленин 940
Найлон
— антистатич. свойства 197
— атмосферостойкость 225
Найлон-3 31
Найлон-6 940
Найлон-6,6
— гибкость равновесная 617
Наполнители 32, 205, 841, 1049
—— армирующие 16, 205
—— электропроводящие 195
Напыление порошковых материалов 180
Натрий-бутадиеновый каучук 321, 332, 333
— износ 919, 920
— применение для покрытий 662
Нафтазарин 1102
Нафтиламины 118, 119
1,5-Нафтилендиизоцианат 829
1-Нафтилизоцианат 829
Невиллит 1194
Неозон 187
Неопрен KNR 664
Неорганические полимеры 549
Неполярные полимеры 748
Непро 664
Нетканые изделия 1059
Никотиновая кислота — см. Пиридин-β-карбоновая кислота
Нипол 315, 327, 344
Ниполит 458
Ниссо-PB 780
Нитевидные кристаллы 214
Нитрометан 1044
Нитрон 505
— атмосферостойкость 225
n-Нитрофенилацетат 963, 964, 965
Нитроцеллюлоза 1045
Нитроцеллюлозные лаки и эмали 789
Нитроэтан 1044
Номер волокна 908
Нонаметилендиамин 118
н-Нонилакрилат 35
2-*н*-Нонилоксистирол 87
Нонокс 187
Норвалин 105
Норлейцин 105
Нуклеиновые кислоты 262
Нуклеопротеиды 246, 255

О

Обменная емкость 137, 167, 168, 169, 866, 873
Обменное разложение 1143, 1172
Обмотка ленточными полимерными материалами 172
Обрыв цепи 150, 153
Обуглероживание полимеров — см. Карбонизация
Обугливание полимеров 956
Огнестойкость полимеров 190
Озонирование полимеров 140
Озонное старение 183, 218, 905
Окисление полимеров 185, 218, 686
Окислительная дегидрополиконденсация — см. Дегидрополиконденсация
Окислительно-восстановительное инициирование 850
Окисометаллические катализаторы 1098
Окиснохромовые катализаторы 1098
Оклейка листовыми материалами 173, 662
Окрашивание полимерных материалов 1127
Оксиаминокислоты 105
Оксипролин 105
Оксирановые смолы 779
n-Оксифенил-β-нафтиламин 187
4-Окси-5-формилсалицилальдегид 1102
бис-(8-Оксихинолил)1103
бис-(8-Оксихинолил)сульфон 1103
α-Оксогексаметиленимин — см. ε-Капролактам
Оксония ионы 984, 985
Оксония соли 974
Октадецилизоцианат 829
Октаметилендиамин 118, 123
н-Октилакрилат 35
2-*н*-Октилоксистирол 87
цис-Олеиновая кислота 1017
Олефины
— активность в катионной полимеризации 976
Олигодиены 781
Оловосодержащий полимер 601
Омыления число 797
Оппанол 175, 417, 807
Оптическая анизотропия 669
Оптически активные полимерные катализаторы 972
Оптически активные ионообменные смолы 727
Оптический коэффициент деформации 669
Оптический коэффициент напряжения 669
Органическое стекло 489, 590, 591
Органоаминосиланы 625, 627
Органогели 595
Органодисперсии для антикоррозионных покрытий 179
Органозоли 459
Органоциклосилоксаны 1170, 1171
Орекс 1091
Ориентационное взаимодействие 1040, 1041
Ориентированное состояние полимеров 127, 145, 1048, 1192
Ориентированные структуры 1192
Орлон 262
Орнитин 105
Ортокарбоновые кислоты 1017
Ортоэфиры 1017
Осадительная ванна 506
Основания Льюиса 959, 960, 980
Основные группы, определение в полимерах 136
Отвердители 842
—— эпоксидных смол 125
Отверждение 785
Отделка химических волокон 17, 204, 487, 507

П

Пальмитиновая кислота 1017
Парагутта 667
Параден 1194
Паразон 417
Паракрил 32, 315
Паральдегид 232
Параметр растворимости 1043, 1044, 1046, 1050
Параоксинеозон 187
Пассивирующие грунтовки 652
Патора 1060, 1061
Пек каменноугольный 265, 266
Пеларгоновая кислота 1017
Пенопласты 589
Пенополистирол
— водопоглощение 500
Пенополиуретаны жесткие самозатухающие 192
Пенорезина 655
Пентаметилендиамин 118
н-Пентан 1044
н-Пентанол 1045

Пентапласт 173, 175, 178
Пентафталевые смолы 75, 76, 83, 85
Пентаэритрит 101
Пентозаны 597
Пентон — см. Пентапласт
Пенька 502
Пептидная группа 247
Пептидная связь 247
Пептидная цепь 247
Пептоны 246
Пербунан N 315
Перевулканизация 527
Передача цепи 151, 153, 155, 156, 777, 812, 988, 989
Перекиси как инициаторы полимеризации 845, 847
— как вулканизующие агенты 544
Периленовые красители 1125
Перистон 432
Перкарбонаты 845
Перкислоты 845
Перлон 940
Пермутит 171
Пероксидикарбонаты 848
Персистентная длина макромолекул 616, 672, 673
Персульфаты 845, 848
Перхлорвиниловые композиции
— покрытия из них 178
— химич. стойкость 173
Перхлорвиниловые лаки и эмали 499, 789
Перхлорвиниловый клей 1037
Перэфиры 845
Петля гистерезиса 634, 635
Петролекс 344
Пигменты лакокрасочных покрытий 72, 498, 788, 791
— степень дисперсности 878
—— неорганические 842, 1122, 1126
—— органические 842, 1123, 1138, 1140
—— пассивирующие 787, 788
Пиккумарон 1194
Николин 119
Пиколиновая кислота — см. Пиридинкарбоновые кислоты
Пимелиновая кислота 1019
Пиперазин 118, 119, 123
Пиперидин 118, 119
Пиридин 118, 119
Пиридинкарбоновые кислоты 106
Пирокатехинфосфористая кислота
— эфиры 187
Пиролиз полимеров 797, 808, 956, 958
Пиромеллитовая кислота 1019
— эфиры 1021
Пиромеллитовый ангидрид 1023
Пирролидин 119
Пирролиленбиэтилен — см. Бутадиен
Плавление полимеров 578, 579, 619, 731
Плазмозан 432
Плайофильм 633
Пласкон 115, 940
Пластизоли 180, 181, 459
Пластикат
— вальцевание 375
— водопоглощение 500
— покрытия из него 175
— физ.-мех. и эксплуатац. характеристики 175
Пластикация каучука 374, 375, 378, 1005
Пластификаторы 841
— определение в полимерах 143
— параметры растворимости 1050
Пластификация полимеров 1050, 1076
— влияние на диэлектрич. свойства полимеров 753
Пластифицированная древесина 768
Пластическая деформация 689
Пластовискозиметр 482
Пластограф Врабендера 289
Пластюжил-бутил 355
Плексидур Т 48
Пленки вискозные — см. Пленки гидратцеллюлозные
—— гидратцеллюлозные 621
—— гидрохлоридкаучуковые 632, 1004
—— на основе сополимеров винилхлорида с винилацетатом 459
—— полимерные, коэфф. влагопроницаемости 489
—— —— для антикоррозионных покрытий 173
Пленкообразующие вещества 787, 1128, 1129
Пленкообразующие полимеры с хорошими антистатическими свойствами 194
Пленочные материалы для упаковки пищевых продуктов 183
Пленочный винипласт 465
Плотность энергии когезии 1042
Плюроники 279
Пневмогалактан 594
Поверхностно-активные вещества
—— —— для авиважной обработки 17
—— —— как антистатики 196
Податливость полимеров 64
Подвулканизация 526
Подшлихтовка 17
Покрытия антикоррозионные полимерные 170
—— антимикробные полимерные 182
—— атмосферостойкие 73, 218, 219, 661
—— кристаллизующиеся 677
—— лакокрасочные 22, 23, 220, 226
—— —— — испытания 875
—— —— бензо- и маслостойкие 260
—— —— водостойкие 497
—— —— декоративные 675
—— —— защитные 787
—— многоцветные 677
—— молотковые 675
—— «мороз» — см. Покрытия кристаллизующиеся
—— морщинистые 677
—— «муар» — см. Покрытия морщинистые
—— на основе алкидных лаков 73
—— на основе алкидных эмалей 73
—— на основе битумных лаков 269
—— прочные к истиранию 73
—— трескающиеся 677
—— «шагрень» 676
—— с электропроводящими материалами 194, 196
Ползучесть пластмасс 885, 892
—— резин 898, 899, 905
Полиазофенилены 675
Поли(аквагидроксихромдифенилфосфинат) 1101, 1116
Полиакриламид 30, 195, 617
Полиакрилаты 36, 208
Полиакриловая кислота 39, 195
Полиакриловый клей 1037
Полиакрилонитрил 42, 617, 619, 757, 956, 971, 1044
Полиакрилонитрильные волокна 46, 505
— атмосферостойкость 225
— крашение 1137, 1138, 1139, 1140
Полиакролеин 52
Полиалкенилсиланы 1167, 1177
Полиалкилгидросилоксаны 625
Полиалкилглицидиловые эфиры 638
Полиалкилидены 689
Поли-N-алкилмалеинимиды 835
Полиалкилфосфинаты металлов 1115
Поли-N-алкилцитраконимиды 835
Полиалкоксистиролы 88
Полиаллены 89
Полиаллиламины 94
Полиаллилглицидиловый эфир 639
Полиаллилизоцианат 828
Полиаллиловый спирт 92
Полиаллилхлорид 93
Полиалюмоорганосилоксаны 103, 1174
Полиалюмоорганофосфинаты 104
Полиалюмофосфат 772
Полиамид-6
— коэфф. газопроницаемости 590 — см. также Найлон и Найлон-6
Полиамид АК-7 175, 490
Полиамид П-68 490, 920
Полиамидные волокна 505, 1121
— атмосферостойкость 225
— долговечность 755, 756, 757
— крашение 1136, 1137, 1138, 1140, 1141
— свойства 205
Полиамидный клей 1037
Полиамидный корд 1120, 1121
Полиамиды 119
— гибкость равновесная 617
— покрытия из них 175, 178
— уд. объемное электрич сопротивление 744
— физ.-мех. и эксплуатац. характеристики 175
— химич. стойкость 173
Полиамиды как антифрикционные материалы 203
—— графитонаполненные 650
Полиамфолиты — см. Амфотерные ионообменные смолы
Полиарилглицидиловые эфиры 638
Поли-N-арилмалеинимиды 835
Полиарилсилоксановый клей 1159
Полиарилфосфинаты металлов 1115
Полиаценафтилен 227
Полиацены 242
Полиацетальдегид 97, 232
Полиацетилены 241
Поли-γ-бензил-L-глутамат 673
Полибензилизоцианат 828
Полибензилмалеинимид 835
Полибензимидазол 1023
Полибензимидазольный клей 1037
Полибензоксазол 1023
Полибензтиазол 1023
Полибордиметилсилоксан 1173
Полиборорганосилоксаны 1174
Полибутадиен 302, 698, 704, 706, 707
— вязкость 583
— гибкость равновесная 617
— изомеризация 813, 814
— параметр растворимости 1044
Полибутадиендиолы 780
Полибутилакрилаты 37, 1044
Полибутилизоцианаты 673, 828
Поли-н-бутилмалеинимид 835
Полибутилметакрилаты 583, 751, 1044, 1045
Поли-BD-смолы 780
Поливинилалкилсульфонаты 421, 422
Поливинилантрацены 383
Поливинилариленсульфонаты 421
Поливинилацетали — см. Ацетали поливинилового спирта
Поливинилацетат 386, 583, 584, 617, 673, 726, 1044
Поливинилацетатные эмульсии 388
Поливинилацетатный клей 1037
Поливинилбензоат 422
Поливинилбензойная кислота 389
Поливинилбутиловые эфиры 416, 417
Поливинилбутираль
— зольность допустимая 794
— покрытия из него 175, 178
— физ.-мех. и эксплуатац. характеристики 175
Поливинилбутиральфурфураль 229, 231
Поливинил-н-гексиловый эфир 416
Поливинилгерман 600
Поливинил-н-дециловый эфир 416
Поливинилдифенилы 391
Поливинил-н-додециловый эфир 416
Поливиниленкарбонат 392
Поливинилены 241, 491
Поливинилиденфторид 393
Поливинилиденхлорид 396, 489, 590, 1051
Поливинилиденцианид 405
Поливинилизобутиловый эфир 416, 417, 726
Поливинилизопропиловый эфир 416
Поливинилизоцианат 828
Поли-N-винилимидазолы 195, 406
Поливинилимиды 408
Поливинилкарбазол 409, 742
Поливинилкеталь 229, 231
Поливинилкетоны 411
Поливинилметилкетон 412
Поливинилметиловый эфир 416, 417
Поливинилнафталины 413, 617
Поливинилнитрат 419, 421
Поливиниловые эфиры простые 415
Поливиниловый спирт 420
— антистатич. свойства 195
— ацетали 227
— критич. поверхностное натяжение смачивания 1051
— электрич. прочность 743
Поливинил-н-октадециловый эфир 416
Поливинил-н-октиловый эфир 416
Поливинилпентаметилфосфорамид 195
Поливинил-н-пентиловый эфир 416
Поливинилпиридины 423, 964, 969, 970
Поливинилпирролидон 431
Поливинилспиртовое волокно 397, 505, 1140
— атмосферостойкость 225
— гидрофобизация 631
Поливинилстеарат 432
Поливинилсукцинимид 408
Поливинилсульфофторид 433
Поливинилсульфохлорид 434
Поливинилтитанаты 421
Поливинилфлуорены 435
Поливинилформаль 1045
Поливинилформальэтиналь 229, 231
Поливинилфосфаты 422
Поливинилфосфорнокислые эфиры 420
Поливинилфталимид 408
Поливинилфторид 195, 435, 1051
Поливинилфторидные пленки 436
Поливинилфуран 438
Поли-2-винилхинолин 438
Поливинилхлорид 442, 173, 175, 181, 191, 195, 368, 454, 464, 489, 490, 491, 500, 617, 726, 742 744, 1031, 1044, 1051, 1123, 1124, 1126
Поливинилхлоридные волокна 225, 505

— долговечность 755
— крашение в массе 1140, 1141
Поливинилхлоридные ленты 173
Поливинилхлоридные пленки 173, 401
Поливинилциклоалканы 462
Поливинилциклобутан 463
Поливинилциклогексан 462, 463
Поливинилциклогептан 463
Поливинилциклопентан 463
Поливинилциклопропан 463
Поливинилэтилаль 229, 231
Поливинил-2-этилгексиловый эфир 416
Поливинилэтиловый эфир 416, 417
Полигард 187
Поли-н-гексадецилакрилат 37
Полигексаметиленадипамид 1044, 1051
Полигексафторпропилен 1051
Поли-н-гексилметакрилат 583
Полигерман 599
Полигерманодиметилсилоксаны 600
Полигерманоксаны 599
Полигермен 599
Полигермилен 599
Полигидроксилмалеинимид 835
Поли-L-глутаминовая кислота 970
Полидекаметиленсукцинат 584
Полидиалкил(диарил)германы 599
Полидиаллиламины 94
Полидиаллилизофталат 93
Полидиаллилфталат 93
Полидибензилсиланы 1175
Полидивинилацетали 692
Полидивинилбутираль 692
Полидивинилформаль 692
Полидивинилэтилаль 692
Полидикетены 716
Полидиметилакриламид 195
Полидиметилгерманоксан 599
Полидиметилсилан 1175
Полидиметилсилоксановые жидкости 1141, 1143, 1144, 1145
Полидиметилсилоксаны 1168, 1176
— вязкость 583, 584
— вязкость, аномалия 570
— гибкость равновесная 617
— коэфф. влагопроницаемости пленок 489
— критич. поверхностное натяжение смачивания 1051
— параметр растворимости 1044, 1051
Полидиметилфенилсиланы 1176
Поли-2,4-диметилфенилмалеинимид 835
Полидиметилфенилсилоксан 1168, 1169
Поли(диметилфосфинатцинк) 1101
Полидитолилсиланы 1175
Полидифенилгерманоксан 599
Полидифенилсиланы 1175
Полидиэтилсилоксановые жидкости 1141, 1145, 1147
Полидиэтилфенилсилоксан 1168, 1169
Поли-н-додецилакрилат 37
Полиены — см. Поливинилены
Полиизобутилакрилат 37
Полиизобутилен 805, 173, 175, 178, 375, 489, 570, 583, 584, 617, 662, 742, 743, 1011, 1044
Полиизобутиленовый клей 1037
Полиизобутилмалеинимид 835
Поли-N-изобутилмалеинимид 835
Полиизобутилметакрилат 1045
Поли-(S)-изобутилэтиленимин 972, 973
Полиизопрен 819, 489, 617, 619, 698, 704, 706, 707, 726, 744, 814, 820, 1001, 1044
Полиизопропенилметилкетон 412
Полиизопропилакрилат 37
Полиизопропилмалеинимид 835
Полиизоцианаты 828
Полиимидный клей 1037
Полиимиды 744, 1023
Полиитаконимид 835
Поли-ε-капроамид 936, 489, 490, 755, 757, 1168
Поликапролактам — см. Поли-ε-капроамид
Поликарбамилмалеинимид 835
Поликарбонаты
— абляции линейная скорость 13
— влажность нормируемая 490
— водопоглощение 500
— износ 920
— коэфф. газопроницаемости 590
— покрытия из них 178
— удельное объемное электрич. сопротивление 744
— химич. стойкость 173
Поликарбонаты как антифрикционные материалы 203
Поликислоты 861, 968, 969
Поликонденсация 274, 1106
—— гетерофункциональная 1143, 1172
Поликоординация 1105, 1113
Полилаурилметакрилат 617
Полималеинимид 834, 835
Полимераналогичные превращения полимеров 492, 551
Полимербензин 807
Полимеризация 683
— ингибирование 836
— инициирование 844, 149, 151, 959
—— аддитивная — см. Полимеризация аддиционная
—— аддиционная 29
—— анионная 149, 273, 777, 862, 983
—— газофазная 592
—— гетерогенная 608
—— гетерофазная 609
—— гомо-641
—— гомогенная 641
—— диазосоединений 689
—— диенов 697, 1099
—— изомеризационная 807
—— ионная 862, 149, 273, 612
—— N-карбоксиангидридов α-аминокислот 947
—— катионная 973, 862
—— клатратных комплексов 1029
—— координационно-ионная 1093, 273, 863
—— с раскрытием цикла макроциклич. хелатных соединений 1107
Полиметакриловая кислота 1045
Полиметаллоорганосилоксаны 1173
Полиметилакрилат 37, 583, 617, 1044
Поли-4-метилбутадиен-1,3 708
Полиметиленоксид 617 — см. также Полиформальдегид
Полиметилметакрилат 13, 195, 197, 368, 489, 570, 583, 584, 617, 723, 726, 742, 743, 750, 751, 755, 772, 920, 1044, 1045, 1051
Полиметилсилоксаны 1162, 772
Полиметилфенилсилоксановые жидкости 1141, 1145, 1146, 1147, 1148
Полиметилфенилсилоксаны 1162, 1163, 617
Поли-п-метоксифенилизоцианат 828
Полимоноаллилмалеинат 92
Полимоноаллилцитраконат 92
Полиморфизм у полимеров 1188
Полинозное волокно 484, 485
Полиоксигерман 599
Полиоксиметилен 1069
Поли-н-октадецилакрилат 37
Поли-н-октадецилизоцианат 828
Полиоктилметакрилат 617
Полиолефины
— красители, применимость 1124, 1126
Полиорганоалкиленсиланы 1167, 1175
Полиорганоалкиленсилоксаны 1167
Полиорганоалюмоксаны 103
Полиорганоариленсилоксаны 1167
Полиорганогидросилоксаны 627
Полиорганометиленсиланы 1175
Полиорганосилазаны 625, 627, 1167, 1174
Полиорганосилазоксаны 1167
Полиорганосиланы 1167, 1175
Полиорганосилоксаны 625, 628, 1150, 1166, 1167
Полиорганосилтианы 1167, 1175
Полиорганофениленсиланы 1167, 1176
Полиоснования 861
Полипептидная цепь 247
Полипептиды 110, 947
Полиперекиси 845
Полипропилакрилаты 37, 1044
Полипропилен
— абляции линейная скорость 13
— антистатич. свойства 197
— влажность нормируемая 490
— гибкость равновесная 617
— диэлектрич. проницаемость 742
— долговечность 757
износ 920
— коэфф. газопроницаемости 590
— параметр растворимости 1044
— покрытия из него 175, 178
— термостойкость красителей 1123
— физ.-мех. и эксплуатац. характеристики 175
— химич. стойкость 173
Полипропиленовое волокно 505
— атмосферостойкость 225
— крашение в массе 1140
Полипропиленоксид 617
Полипропилметакрилат 749, 1044
Полирей 680
Полирекомбинация 1108
Полисар 315, 344
Полисарбутил 355
Полисар Тактин 327
Полисахариды 262, 1133
Полистирол
— абляции линейная скорость 13
— антистатич. свойства 195, 197
— влажность нормируемая 490
— водопоглощение 500
— вязкость 583, 584
— вязкость, аномалия 570
— гибкость равновесная 617
— динамич. свойства 723
— диэлектрич. проницаемость 742
— долговечность 755
— износ 920
— интервал параметра растворимости 1045
— коэфф. влагопроницаемости пленок 489
— коэфф. газопроницаемости 590
— красители
— — применимость 1124, 1126
— — термостойкость 1123
— критич. поверхностное натяжение смачивания 1051
— огнестойкость 192
— параметр растворимости 1044, 1051
— плавление 619
— сегментная анизотропия 673
— температура стеклования 619
— темп-рные пределы формования 368
— удельное поверхностное электрич. сопротивление 744
— химич. стойкость 173
— электрич. прочность 743
Полистирол как связующее 208
—— ударопрочный 178, 179, 920
Полисульфидные каучуки 1011, 662, 782
Полисульфиды 845
—— как вулканизующие агенты 542
Политетрафторэтилен
— абляции линейная скорость 13
— диэлектрич. проницаемость 741, 742
— дугостойкость 772
— коэфф. влагопроницаемости пленок 489
— критич. поверхностное натяжение смачивания 1051
— параметр растворимости 1044, 1051
— плавление 619
— покрытия из него 175, 178, 181
— температура стеклования 619
— удельное объемное электрич. сопротивление 744
— удельное поверхностное электрич. сопротивление 744
— физ.-мех. и эксплуатац. характеристики 175
Политетрафторэтилен как антифрикционный материал 201
Полититанорганосилоксаны 1174
Поли-м-толилизоцианат 828
Политолилмалеинимид 835
Политриаллилцианурат 93
Поли-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин 187
Политрифторхлорэтилен
— коэфф. влагопроницаемости пленок 489
— критич. поверхностное натяжение смачивания 1051
— покрытия из него 175, 178
Политриэтилвинилгерман 602
Политриэтилгермилметакрилат 602
Поли-н-ундецилизоцианат 828
Полиуретановое волокно 505
Полиуретановые компаунды 1080
Полиуретановые композиции
— покрытия из них 178
Полиуретановые лаки и эмали 499, 789
Полиуретановый клей 1037
Полиуретаны 119, 120, 125, 742
Полифенилацетилен 242
Полифенилглицидиловый эфир 639
Полифениленоксиды 675
— водопоглощение 500
— удельное объемное электрич. сопротивление 744
Полифениленсиланы 1176
Полифениленсилоксаны 1176
Полифенилизоцианат 828
Полифенилмалеинимид 835
Полифенилсилоксаны 1162, 1163, 1168
Полифенилсилсесквиоксан 1168, 673
Полифенилстиролы — см. Поливинилдифенилы
Полиформальдегид 97, 100, 125
— влажность нормируемая 490
— водопоглощение 500
— покрытия из него 178
— химич. стойкость 173
Полиформальдегид как антифрикционный материал 203

Полифосфинобораны 284
Полихелатосилоксаны 1101, 1113
Полихлоргерман 599
Полихлоропрен
— гибкость равновесная 617
— дипольный момент 726
— параметр растворимости 1044
— плавление 619
— температура стеклования 619
Поли-*п*-хлорстирол 726
Полихлортрифторэтилен 590
Полицитраконимид 835
Полишиффовы основания 120
Полиэлектролиты 861, 962, 966
Полиэлементоорганосилоксаны 1167, 1173
Полиэтилакрилат 37
— дипольный момент 726
— параметр растворимости 1044
Полиэтилен 812
— абляции линейная скорость 13
— антистатич. свойства 195, 197
— влажность нормируемая 490
— водопоглощение 500
— вязкость 573
— вязкость, аномалия 570
— гибкость равновесная 617
— диэлектрич. проницаемость 741
— защита от облучений 193
— износ 920
— композиция с полиизобутиленом 794
— коэфф. влагопроницаемости пленок 489
— коэфф. газопроницаемости 590
— кристаллизация 1178
— критич. поверхностное натяжение смачивания 1051
— монокристаллы 1190
— огнестойкость 192
— параметр растворимости 1044, 1051
— применение для покрытий 175, 181, 662
— темп-рные пределы формования 368
— физ.-мех. и эксплуатац. характеристики 175
— химич. стойкость 173
— электрич. прочность 743
— электрич. сопротивление 744
Полиэтилен с полиизобутиленом, смеси 178, 375
—— как связующее 208
—— хлорсульфированный 1011
—— —— — органодисперсии 179, 662
Полиэтиленовая пленка 173
Полиэтиленоксид 617, 726
Полиэтиленполиамин 857
Полиэтилентерефталат
— динамич. свойства 723
— диэлектрич. проницаемость 742
— зольность допустимая 794
— коэфф. влагопроницаемости пленок 489
— коэфф. газопроницаемости 590
— критич. поверхностное натяжение смачивания 1051
— параметр растворимости 1044, 1051
— температура стеклования 619
Полиэтилизоцианат 828
Полиэтилмалеинимид 835
Полиэтилметакрилат 583, 1044, 1045
Полиэтилфенилсилоксаны 1162
Полиэфирные волокна 505, 1122
— атмосферостойкость 225
— гидрофобизация 631
— крашение 1137, 1138, 1139
Полиэфирные компаунды 1079
Полиэфирные смолы 205, 207, 208
— покрытия из них 178, 181
— — красители
— — — применимость 1124, 1126
— — — термостойкость 1123
Полиэфирный клей 1037
Полиэфирный корд 1120, 1122
Полиэфиры сложные 617
Поллопас 115
Полупроводники полимерные 970
Полуэбонит 661
Поляризация 740, 741, 745, 747
Поляризованная молекула 149, 158
Полярность полимеров 24, 27, 749
Полярные группы 747, 748, 750
Пористые ионообменные смолы 167, 871, 873
Пористые резины 655
Пористые системы 1073
Порозаполнители 653
Порообразователи 655, 657, 843
Поропласты 589
Пост-полимеризация 272
Предел выносливости волокон 912
—— вынужденной эластичности 561, 568
—— высокой эластичности 561
—— «пластичности» 561
—— прочности 756
—— текучести 62, 561, 887
—— хрупкости 561
Преобразователи ржавчины 653, 790
Пресскотлы вулканизационные 520
Пресскрошка древесная 769
Прессматериал на феноло-формальдегидной смоле 375
Прессовочные композиции как антифрикционные материалы 202
Прессовочные материалы 110, 111
—— —— меламино-формальдегидные, производство 112, 113
—— —— мочевино-формальдегидные, производство 112
Пресс-полуавтомат вулканизационный 525
Прессопорошки 110, 113, 500, 647
Прессы вулканизационные 519
Привитые сополимеры 549, 593
— идентификация 803, 804
Примеси в мономерах, определение 144
Примеси в полимерах, анализ 142
Пробковый альдегид 691
Пробой диэлектрика 743
Проламины 246
Пролин 105
— N-карбоксиангидрид, полимеризация 948
н-Пропанол 1045
Пропеналь — см. Акролеин
Пропенамид — см. Акриламид
Пропеновая кислота — см. Акриловая кислота
Пропилакрилат 35
Пропиламины 117, 119
Пропилацетат 1021
н-Пропилглицидиловый эфир 638
Пропилен 42, 809
Пропиленкарбонат 1044
Пропиоловая кислота 1017
— полимеры нитрилов 242
Пропиоловый альдегид 101
Пропионитрил 1026
Пропионовая кислота 1017
Пропионовый альдегид 101
4-*н*-Пропоксиметилстирол 87
Пропоксистиролы 87
Прорезинивание ткани 926
Протамины 246
Протеиды — см. Белки
Протеины — см. Белки
Протекторные грунтовки 653
Протеозы 246
Противоионы 862, 865, 959, 966, 972
Противоутомители 842
Прочность волокон 909
—— клеевых соединений 943, 947
—— лакокрасочных покрытий при растяжении 882
—— пластмасс 887
—— полимеров 175, 754, 863, 918, 1046, 1047, 1048
—— связи между резиной и резиной, резиной и другими материалами 903
—— усталостная 893, 901
Прядильные машины 485, 487
Прядильный расплав 505, 513
Прядильный раствор 505, 513
Псевдогели 596
Псевдокатионная полимеризация 982
Псевдопластичность — см. Вязкость, аномалия
Пуансон 369

Р

Радиационная вулканизация 535, 538
Радиационная деструкция 687
Радиационная полимеризация 862
Радиационное старение 193
Радиация
— влияние на диэлектрич. свойства полимеров 753
—— солнечная
—— —— — влияние на полимерные материалы 218, 219
Радикальная полимеризация 149, 160, 609, 1039
— ингибирование 836
— инициаторы 845
Радиотермолюминесценция 803
Разветвленные полимеры 139, 548
— определение 798
Разрывные машины 880, 881, 888, 896, 910
Рами (волокна) 225
Расплав 578, 579
— вязкость 573
— вязкость, аномалия 570
— индекс 844, 573
— развитие кристаллической фазы 1179
Растворимости параметр 1043, 1044, 1046, 1050
Θ-Растворитель 576, 577, 615
Ревиль А 231
Резин 417
Резино-кордные изделия 1119
Резино-технические изделия 1014
Резины
— антиозонанты 183
— атмосферостойкость 222
— деформации уравнения 566, 567
— деформационные свойства 896
— долговечность 897
— износостойкость 904, 919, 920
— испытания механические 896
— красители
— — применимость 1124, 1126
— — термостойкость 1123
— применение для гуммирования 661
— прочностные свойства
— — при заданной скорости деформации 896
— — в условиях концентрации напряжений 898
— свойства при пониженных температурах
— — морозостойкость 70, 903
— — темп-ра механич. стеклования 904
— — темп-ра хрупкости 904
— связь статич. и динамич. измерений 68
— старение 905
— теплостойкость 897
— упруго-гистерезисные свойства 900
— упруго-релаксационные свойства 898
— усталостно-прочностные динамич. свойства 901
Резины губчатые 655, 905
—— как заменители натуральной кожи 1053
—— коженодобные 1053
—— микропористые 1053
—— монолитные 1053
—— пористые 655
—— транспорентные подошвенные 1054
—— ячеистые — см. Резины пористые
Рекомбинация макрорадикалов 275
Рекомбинация первичная — см. Клетки эффект
Релаксации время 62, 63, 66, 68, 569, 617, 619, 1015
Релаксационные явления 57, 63, 69, 128, 280, 368, 561, 562
Релаксация напряжений 891, 899
—— поляризации 746, 747
—— резин 898, 899, 905
Релаксометр 911
—— частотный 65
Рентгеноструктурный анализ 760
Реогониометры 365
Реологический сегмент 618
Реометр экструзионный MCER 476, 477
Ретардион 130, 869
Ретродиеновый синтез 714
Рефразил 205
Рибонуклеиновая кислота (РНК) 256, 262
Рилон 556
Рована 398
Ровиль 225
Родопас 389
Роплекс 38
Рост цепи 153, 983
«Ротовиско» (вискозиметр) 483
РС-120 (волокна) 401
Рубеановая кислота 1103

С

Садур 48
Сажа как антистатик 195
—— как наполнитель резин 32, 315, 328, 345, 356, 357, 428, 824, 1006
—— как пигмент 1127
бис-Салицилалпропилендиамин 546
Салициловая кислота 1017
Самозатухаемость полимеров 190, 192
Санив 402
Сантовар 187
Сантонокс 187
Сантофлексы 184, 187
Саран 400, 401, 402
— покрытия из него 181

Саркозин — см. Метиламиноуксусная кислота
Саркозин
— N-карбоксиангидрид, полимеризация 948
СВАМ 209
Свариваемость полимеров 175
Светоозонное старение резин 905
Светоозонные установки 220
Светостойкие покрытия 73
Светостойкость красителей 1123, 1126
—— полимерных материалов 218, 219, 220
Свободные ионы 149, 156, 158, 985
Свободные радикалы 845, 850
Сдвиг 373, 470, 471, 570, 573, 580
—— в пластмассах
—— —— — испытания 886, 887
Себацилхлорид 1026
Себациновая кислота 1019
Сегмент макромолекулы 20, 126, 567, 575, 583, 615, 617, 672, 673
Сера
— как вулканизующий агент 541
— определение в полимерах 135
Серин 105
Сефадекс 596, 597, 681
Сжатие пластмасс
— испытания 885, 887
Сикрон виплавил 458
Силастены 1151
Силастомеры 1150
Силиконовые каучуки — см. Кремнийорганические каучуки
Силиконовые масла — см. Кремнийорганические жидкости
Силиконы — см. Кремнийорганические полимеры
Силон 940
Силопрены 1151
Симметрия макромолекул 1066, 1067
Синапрен 344
Синергические смеси 190
Синергический эффект 842
Синолит 945
Синполы 337, 344
Сирлин А 865
Ситовый анализ 646
Склеропротеины 246
Скрап 1005
Слоистые пластики 115, 214
Смазки 843
Смачиваемость полимеров 1050, 1051
Смокед-щит 491, 1001, 1005
Смола «89» 1121
Смолы алкидные 75
—— алкил(арил)феноло-формальдегидные 85, 543, 544
—— амино-альдегидные 104
—— анилино-формальдегидные 146, 122
—— анионообменные 161, 132, 871
—— гуанамино-формальдегидные 654
—— дициандиамидо-формальдегидные 740
—— ионнообменные 870, 89, 120, 861
—— —— амфотерные 130
—— —— диссимметрические 726
—— —— комплексообразующие 1081
—— карбамидные — см. Амино-альдегидные смолы, *Меламино-формальдегидные смолы*, *Мочевино-формальдегидные смолы*
—— карбинольные — см. Карбинольные лаки
—— катионообменные 992, 870
—— кумароно-инденовые 1193
Совиден 401
Совинол 1059
Сойлон 257
Сокатализаторы полимеризации 960, 974, 975, 979
Солпрен 344
Сольвар 389
Сольвик 458
Солюкс 417
Сополиконденсация 641
Сополимеризация 641
Сополимеры 549
— диэлектрич. свойства 751
— идентификация 801
Сорбиновая кислота
— бактерицидные покрытия на основе С. к. и ее солей 182
Спандекс 505
Спекание порошковых материалов для получения антикоррозионных покрытий 180
Спектроскопия полимеров колебательная 1062
Срез в пластмассах
— испытания 886, 887
Стабилизаторы 842
Старение полимеров атмосферное 218, 223
—— —— озонное 183, 218
—— —— радиационное 193
—— —— электрическое 753, 754
Старение резин 905, 906
Статическая усталость полимеров 754
Стеариновая кислота 1017
Стеарогуанамин 654
Стеклование полимеров 68, 69
Стеклообразное состояние полимеров 20, 21, 126, 127, 129 , 559, 568, 569, 731, 904
Стеклопластики 204, 212
Стеклотекстолит 61, 115
— абляционные характеристики 15
— водопоглощение 500
— механич. свойства 209
— теплофизич. свойства 212
— ударная вязкость 211
Стереоблоксополимеры 270, 274, 549
Стереон 344
Стереорегулярные полимеры 549
— диэлектрич. свойства 751
— идентификация 799, 804
Стереоспецифическая полимеризация 863
Стернит 115
Стиролит 1053
Стиролкарбоновая кислота — см. Винилбензойная кислота
Стопроцентные смолы — см. Алкил(арил)феноло-формальдегидные смолы
Структурообразователи 843
Студнеобразование — см. Гелеобразование
Студни полимерные 20, 595, 1073
Ступенчатая полимеризация 272
Субериновая кислота 1019
Субтозан 432
Сукцинилхлорид 1026
Сукцинимид 1026
Сульфамиды полимерные 433
Сульфаниловая кислота 106, 110
Сульфокислотные смолы 997
Суперпозиции принцип 282, 763
Сферолиты 145, 669, 1181, 1182, 1183, 1185, 1191
Сшивания степень 525
Сшивающие агенты 842
Сшитые полимеры 548, 561, 562, 568

Т

Таблетирование 465
Тайсан 1000 32
Таммана — Фалчера уравнение 583
Тангенс угла диэлектрических потерь 745, 748, 749, 750
Тангенс угла механических потерь 64, 69
Таслан 557
Таурин — см. Аминоэтан-β-сульфоновая кислота
Твердое состояние полимеров 19, 20
Твердость лакокрасочных покрытий 879
—— пластмасс 885, 888, 889
—— полимеров 175, 918
—— резин 899, 900
Тедлар 437
Тейхоевые кислоты 265
Текс 908
Тексон 1055
Текстильные волокна 504, 501, 505, 508
Текстильные нити 484, 485, 487
Текстовинит 1057, 1058
Текстолит-крошка 509
Текстолиты 202, 204, 209, 211, 212
Текстура 1192
Текстурированные нити — см. Высокообъемные нити
Текучесть полимеров 20, 21, 574
Телаген СТ 780
Температура каплепадения 934
—— механического стеклования 559, 560, 583, 590, 618, 619, 731, 904
—— пластичности 561
—— текучести 561
— хрупкости 561, 569, 885, 890, 904
Теплоемкость удельная, измерение 933
Теплостойкие волокна 514
Теплостойкость пластмасс 885, 890
—— полимеров 175, 218, 219
—— резин 897
Теплота кристаллизации 933
—— плавления 933
—— полимеризации 932
—— сгорания, определение 931
Теплофизические свойства армированных пластиков 211, 212
Терефталевая кислота 1019
— дихлорангидрид 1026
Терефталевый альдегид 692
Териленовое волокно 205
Термическая деструкция полимеров 686, 760
Термография 729
Термомеханические кривые 68, 560
Термоокислительная деструкция полимеров 686, 771
Термопласты 208, 367, 642
Термопрен 1003
Термореактивные клеи 1036, 1037
Термореактивные полимеры, жизнеспособность 785
Термореактивные смолы 147
Термостойкие волокна 515
Термостойкие покрытия 73
Термостойкость красителей 1123, 1126
—— кремнийорганич. жидкостей 1146
—— полимеров 1061
Термофлекс 187
Термоэластопласты 274, 1014
Теслар 436, 437
1,2,4,5-Тетрааминобензол 125
3,3′,4,4′-Тетрааминодифениловый эфир 125
3,3′,4,4′-Тетрааминодифенилсульфид 125
3,3′,4,4′-Тетрааминодифенилсульфон 125
1,1,2,2-Тетраацетилэтан 1102
Тетрагидронафталин 1044
Тетрагидрофуран 151, 158
н-Тетрадецилакрилат 35
Тетразены 845, 849
Тетраметилендиамин 118, 119, 123
Тетраметилолфосфонийхлорид 191
Тетраметилтиурамдисульфид 542
1,2,4,5-Тетраминобензол 124
Тетрамины 124
3,3′,4,4′-Тетрациандифенилоксид 1103
Тетрацианэтилен 1102
Тетраэтиленпентамин 33
Тетраэтоксисилан 627
Тетроники 279
Тефлон — см. Политетрафторэтилен
Технические волокна 485, 501, 502, 504
Течение полимеров 570, 571, 574, 575, 580
Течение химическое 374, 583
Течения кривая 581
Тиана — Кальве микрокалориметр 930, 931
Тиксотропия 474, 480, 572, 585, 587, 595
Тиоалкофены 187
Тиоаминокислоты 105
Тиогидантоины 108
Тиокол 1011
Тиоколовые покрытия 662, 664, 665
Тиоколы жидкие 782
Тиоловые кислоты 1016
Тиомочевина
— полимеризация комплексов 1030
— производные как антиозонанты 185
Тиомочевина как активатор вулканизации 54
Тионовые кислоты 1016
4,4′-*бис*-(α-Тиопиколиламидо)дифенил 1103
4,4′-*бис*-(α-Тиопиколиламидо)дифенилсульфон 1103
Тиоэфиры 1016
Тирозин 105, 109
Титр волокна 908
Тиурам Д 542
Тиурамдисульфиды 542
Токсичность полимеров 185, 190, 386
Толидин 124
Толилизоцианаты 829
Толуидины 118
Толуилендиизоцианаты 829, 831
Толуол-2,4-диизоцианат 547
п-Толуолсульфокислота 1115
Топливостойкость полимерных материалов 261
Транолек 173
Транс-ПИП 821
Транс-4 303
Трантексы 173
Трение полимерных материалов 199, 200, 201, 894
— истирание при трении 914
Треонин 105, 110
Трехмерные полимеры 752
— определение 798, 799
Триазены 845
Триаллилизоцианурат 90
Триаллилфосфат 90
Триаллилфосфит 90
Триаллилцианурат 90
Триацетат целлюлозы — см. Триацетилцеллюлоза

Триацетатное волокно 225, 233, 235, 505
Триацетилцеллюлоза 233, 237, 239
Три-*н*-бутиламин 117
2,4,6-Три-*трет*-бутилфенол 187
Трибутилфосфат 1050
Триизоцианат 829
Трикрезилфосфат 1050
Триметиновое основание — см. Триэтилтриметилентриамин
Триметиламин 117, 119
2,4,6-Три-(α-метилбензил)фенилфосфит 187
Триметилендиамин 118
Триметилолпропан
— моноаллиловый эфир 90
Триметилолэтан
— моноаллиловый эфир 90
2,4,6-Триметилстирол 158
2,2,4-Триметил-6-этокси-1,2-дигидрохинолин 187
2,3,4-Триметоксистирол 87
Тринитроцеллюлоза
— гибкость равновесная 617, 619, 673
Три-(*н*-нонилфенил)фосфит 187
Трипгофан 105, 110
Тритолилфосфат 1050
4,4′,4″-Трифенилметантриизоцианат 829
Трифенилфосфат 1050
Трифторуксусная кислота 1017
— виниловый эфир 418, 420
Трихлоруксусная кислота 1017
Трицианэтилцеллюлоза 742
Триэтиламин 117, 119
Триэтилентетрамин 32
Триэтилтриметилентриамин 33
Тромсдорфа эффект — см. Гель-эффект
Тропикостойкие покрытия 73
Турбостратная структура 957

У

Уббелоде прибор 934, 935
Углепластики 204, 209
Углерод
— определение в полимерах 134, 135
Углетекстолиты 209, 212
Угольное волокно 205
Ударная вязкость пластмасс 885, 889
Ударная прочность лакокрасочных покрытий 879
Ударное разрушение пластмасс 889
Укрывистость пигмента 878, 1126, 1129
Уксусный альдегид — см. Ацетальдегид
Уксусный ангидрид 1023
Ультразвуковой метод дефектоскопии 61
Ультразвуковые волны, взаимодействие с полимерными материалами 57
Ультрафиолетовое облучение
— влияние на свойства полимера 763
Упруговязкое тело 283
Упруго-гистерезисные свойства пластмасс 891
—— —— резин 900
Упругометр маятниковый 900
Упруго-релаксационные свойства резин 898
Уретановые каучуки 1011
— применение для покрытий 662
—— —— жидкие 784
Уроновые кислоты 598
Ускорители вулканизации 529, 540, 541
Усталостная кривая 893
Усталостная прочность армированных пластиков 211
—— —— пластмасс 893
Усталостное истирание пластмасс 895
Усталостно-прочностные свойства резин 901, 906
Усталостный износ 915
Усталость акустическая 59
—— статическая 754

Ф

Фазовое состояние полимеров 22, 127
Файбролен 256
Фанера трехслойная
— прочность клеевого соединения 944
Фаолит 173, 177, 178, 215
Федометр 220
Фенилаланин 105, 110
— N-карбоксиангидрид, полимеризация 948
Фенилацетогуанамино-формальдегидные смолы 654
Фенилглицидиловый эфир 638
Фенилендиамины 118
— производные как антиозонанты 184
Фенилендиизоцианаты 829, 831
N-Фенил-N′-изоалкил-*п*-фенилендиамины 183
Фенилизоцианат 829
N-Фенилнафтиламины 118, 187
Фенол
— производные как антиозонанты 184
Фенолин 1057
Феноло-альдегидные смолы 1044
Феноло-формальдегидные смолы 205, 207, 208
— дугостойкость 772
— огнестойкость 192
— применение для покрытий 178, 181
Феноло-формальдегидный клей 1037
Фенольно-каучуковый клей 1037
Фенольно-поливинилацетатный клей 1037
Фенольные лаки и эмали 789
Фенольные пластмассы армированные 14, 15,16
Ферменты, моделирование 962, 964
«Ферранти — Шарли» вискозиметр 483, 484
Фибрилла 550, 669, 1193
Фибриллярные высокомолекулярные соединения 549
Фиброин 251
Физические состояния полимеров 20, 126
Фикентчера константа 444
Фиксация волокон 507
Филаментные нити 504
Филпрены 344, 428
Фильеры 505
Фильтрпрессы 469
Фишера проекция 728, 729, 827
Фишера реактив 490
Флори коэффициенты 577, 737
Флори уравнение 518
Флосбрен-25 779
Фогеля уравнение 583
Фойхта модель — см. Кельвина модель
Формайка 680
Формальдегид 101
Формамид 1026
Форматоры-вулканизаторы 521, 522, 523
Фоста-найлон 940
Фостеркаст-17 1080
Фосфатирующие грунтовки 652
Фосфиновые кислоты 1115
Фосфиты 187
Фосфопротеиды 246
Фосфор, определение в полимерах 135
Фосфорнокислотные смолы 997
Фосфорные кислоты
— эфиры как антипирены 191
Фосфорсодержащие полимеры 93, 191
Фотостабилизаторы 225
Фотохимическая деструкция 687
Франка — Рабиновича эффект — см. Клетки эффект
Френкеля — Эйринга — Аррениуса формула 582
Фриделя — Крафтса катализаторы 959, 973
Фрикционные свойства волокон 912
—— —— пластмасс 894
Фрикция 380
Фруктан 598
Фталевая кислота 1019
Фталевый ангидрид 1023
Фталимид 1026
Фталоилхлорид 1026
Фтор, определение в полимерах 135
Фтористый винил — см. Винилфторид
Фторкаучук 662 — см. также Фторсодержащие каучуки
Фторлоны 175, 225, 394
Фторопласты 173, 175, 178, 179, 489, 651, 920
Фторсодержащие каучуки 395, 662, 1011
п-Фторстирол 158
Фторэтилен — см. Винилфторид
Фумаровая кислота 1019
— дихлорангидрид 1026
Фурановая смола 173, 178, 181
Фурфурол 101
Футор искусственный 1057

Х

Хаггинса константа 576
Хаггинса формула 576
Хайкары 32, 315, 780, 781, 953
Хайпалон 179, 662
Хелатные полимеры — см. Координационные полимеры
Хемигум 315
Химическая стойкость антикоррозионных покрытий 173
—— —— волокон 515
—— —— ионообменных смол 874
—— —— резин 905
Химический состав полимера
— определение 796
Хинин 973
Хинол ЭД 187
Хинолин 119
— производные как антиозонанты 184
Хинолиновая кислота — см. Пиридинкарбоновые кислоты
Хиноны
— производные как вулканизующие агенты 546
Хиральная структура 727
Хлопковое волокно
— атмосферостойкость 225
— свойства 205, 501, 502, 505
Хлораль 101
N-Хлорамины 121
п-Хлоранилин 119
Хлорбутилкаучук 362
6-Хлор-2-изопропенилхинолин 439
Хлорин
— атмосферостойкость 225
— крашение в массе 1140, 1141
Хлоркаучук 1003, 1045
Хлоропреновые каучуки 1011
— атмосферостойкость 224, 225
— влажность нормируемая 491
— износ 919, 920
— коэфф. газопроницаемости 590
— применение для покрытий 662
п-Хлорстирол 158
Хлорсульфированный полиэтилен 1011
5-Хлор-2,4-толуилендиизоцианат 831
Хлоруксусная кислота 1017
— виниловый эфир 418, 420
2-Хлорфениламин 118
п-Хлорфенилизоцианат 829
Хлорэндиковая кислота как антипирен 191
Хосталит 466
Хризотил-асбест 501, 503
Хризотиловое волокно 214, 216
Хроматография ионообменная 868
— — гель-проникающая 596
Хромопротеиды 246
Хрупкости температура 885, 890, 904
Хрупкость пластмасс
— испытания 890

Ц

Цветные реакции 142
Цветостойкость полимерных материалов 220
Цвиттер-ионы 978, 981
Целлобонд 945
Целлофан 621
—— немодифицированный 623
Целлулоид 375
Целлюлоза 292, 501, 551
— анализ 139
— ацетаты 237, 233
— ацетобутираты 243
— ацетопропионаты 244
— гидрат 742
— гликолевокислый эфир — см. Карбоксиметилцеллюлоза
— диацетат 1044
— инклюдирование 859
— ксантогенат 469, 485, 621
— ксантогенирование 468, 469
— мерсеризация 466, 467
— нитрат 1044
— предсозревание 468
— триацетат 233, 237, 742
— трибутират 619
— трикаприлат 619
— — электрич. прочность 743
Целлюлоза
—— бензил — 260
—— гидро — 633
—— щелочная 466
γ-Целлюлоза 598
β-Целлюлоза 598
Целлюлозогликолевая кислота — см. Карбоксиметилцеллюлоза
Циангуанидин — см. Дициандиамид
Циануксусная кислота 1017
— виниловый эфир 418

Цианэтилирование 41
Цибанит 149
Циглера — Натта катализаторы 274, 960, 1094
Циклизация полимеров 804
Циклогексилакрилат 35
Циклогексиламин 118, 119
Циклогексилизоцианат 829
Циклогуттаперча 667
Циклолинейные полимеры 91
Циклопентадиен 986
Циклосополимеры 92
Цимел 115
Циннатин 1091
Цис-4 323, 328
Цисден 328
Цистеин 105
Цистин 105
Цитраконимид 833, 834

Ч, Ш

Частотно-температурный метод Александрова — Лазуркина 62
Челекс-100 1082
Шарголин 1057
«Шейка» 129, 561, 569, 887
Шелк 501, 503
—— натуральный
—— — крашение 1136
Шеллак 1045
Шерсть 501, 503, 504, 505
— гидрофобизация 631
— крашение 1136
Шиффовы основания 120
Шприцевание 318, 350, 1006
Шринкврэп 633
Штапелирование волокна 553
Штапельное волокно 234, 484, 485, 488, 501, 504, 505, 508
— авиважная обработка 17, 18
— длина 908
— испытания 907
— крашение в массе 1140
Щавелевая кислота 1019

Э

Эбонит 529, 661
— испытания 905
— применение для гуммирования 661
Экваторомер 220
Экструзия 642
Элаприм S 315
Эластик 236, 553, 554
Эластическая турбулентность 474, 480
Эластичность лакокрасочных покрытий при изгибе 881
—— —— —— при растяжении 881
Эластичность по отскоку 900
Эластовискозиметр 365, 482
Эластомер-214 395
Эластомеры 550
Электероз 59
Электризация антифрикционных полимерных материалов 200, 201
—— волокон 17, 18
—— контактная 25
—— полимерных материалов 193
Электрическая проводимость полимеров 744, 748
Электрическая прочность полимеров 175
Электрическое сопротивление 744
Электрическое старение полимеров 753, 754
Элементоорганические высокомолекулярные соединения 549
Эмали 1128
—— алкидно-акриловые — см. Эмали алкидные
—— алкидно-стирольные — см. Эмали алкидные
—— алкидные 71, 72
—— водоразбавляемые 496
—— дивинилацетиленовые 693, 694
—— для получения бензо- и маслостойких покрытий 261
—— консервные 1091
—— кремнийорганические 1161
—— на основе сополимеров винилхлорида 789
Эмульсионные краски 1128
Энантовая кислота 1017
Эпитаксия 1190
Эпокси-битумные лакокрасочные материалы 499
Эпоксидная смола
— покрытия из нее 181
Эпоксидно-фенольная смола 205, 207
Эпоксидные группы, определение 136
Эпоксидные компаунды 1077
Эпоксидные лаки и эмали 789
Эпоксидные лакокрасочные материалы 499
Эпоксидные смолы 205, 207, 208, 544, 1077
— амины как отвердители 125
— диэлектрич. проницаемость 742
— износ 920
— огнестойкость 192
— параметр растворимости 1044
— покрытия из них 178
— химич. стойкость 173
— электрич. сопротивление 744
—— —— циклоалифатические 1079
Эпоксидный клей 1037
Эпоксилит 649
Эпоксифеноло-формальдегидные композиции
— покрытия из них 178
Эпокси-фенольные лаки 1092
Эрвамин 115
Эритродекстрины 682
Эрозионный износ 915, 919
Эскаплен 633
Эссо-бутил 355
Этанол 1045
Этаноламин 119
Этилакрилат 35, 38
Этиламин 117, 119
Этилацетат 1021
2-Этилбутанол 1045
2-Этилгексанол 1045
2-Этилгексилакрилат 35
Этилгексилфталат 1050
Этилгидрогуттаперча 667
Этилглицидиловый эфир 638
Этилен
— полимеризация 812
Этиленгликоль-*бис*-метакрилат 548
Этилендиамин 118, 119, 121, 857
Этилендиаминкарбамат 546
Этилен-*бис*-(дитиокарбаминовая кислота) 1103
Этиленкарбонат 1044
Этилен-пропиленовый каучук 536, 1011
— диффузия и растворимость λ-формы серы 542
— применение для покрытий 662
Этилсиликат-40 627
Этилформиат 1021
Этилцеллюлоза 617
1-Этинилнафталин 414
Этиноль 693
4-Этоксиметилстирол 87
Этоксистиролы 87
6-Этокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин 184
n-Этоксифенилизоцианат 829
Этролы 240, 375
Эуропрены 315, 328, 344
Эфиры карбоновых кислот 1016, 1021

Ю, Я

Юнипол 779
Янтарная кислота 1019
Янтарный ангидрид 1017, 1023
Ячеистые резины 655

Энциклопедия Полимеров. Ред. коллегия: В. А. Каргин (глав. ред.) [и др.] Т. 1— М., «Советская Энциклопедия», 1972.
(Энциклопедии. Словари. Справочники).
т. I. А—К. 1972. 1224 стб. с илл.

Бумага типографская № 1. Печать текста с матриц, изготовленных в Первой Образцовой типографии имени А. А. Жданова.
Сдано в набор 23/VIII 1971 г. Подписано к печати 26/VII 1972 г.
Издательство «Советская Энциклопедия». 109028. Москва, Ж-28, Покровский бульвар, д. № 8.
Т-02553. Тираж 35 000 экз. Заказ № 2320. Формат бумаги 84×108¹/₁₆. Объем 38,25 физич. п. л.; 64,26 усл. п. л. текста.
109,34 уч.-изд. л. Цена книги 4 р. 40 к.

Московская типография № 2 Главполиграфпрома Государственного комитета Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, Москва, Проспект Мира, 105.