

Федеральное государственное образовательное учреждение
Высшего профессионального образования
«Башкирский государственный аграрный университет»

Кафедра химии

Р.Х. Кудашев, А.Р. Гимадиева

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Уфа 2011

УДК

ББК

К 88

Печатается по решению редакционно-издательского совета БашГАУ

Авторы: Р.Х. Кудашев, А.Р. Гимадиева

Рецензент: доктор химических наук, профессор Доломатов М.Ю.

К 88 Высокомолекулярные соединения и их применение / Р.Х. Кудашев,
А.Р. Гимадиева. – Уфа: БашГАУ, 2011. – 115 с.

ISBN 5-7456-0099-3

*Книга рассчитана для студентов инженерных специальностей
Башкирского государственного аграрного университета.*

УДК

ББК

ISBN 5-7456-0099-3 © Кудашев Р.Х., Гимадиева А.Р., 2011

© Башкирский государственный аграрный университет, 2011

Оглавление

	Стр.
Введение. Высокомолекулярные соединения и их особенности	4
1. Полимеризация. Стереорегулярные полимеры. Сополимеры	7
2. Неорганические полимеры. Полупроводниковые свойства полимеров	14
3. Ионная полимеризация	16
3.1. Катионная полимеризация	18
3.2. Анионная полимеризация	23
4. Ионно-координационная полимеризация	27
4.1. Механизм полимеризации на катализаторах Циглера-Натта	28
4.2. Стереоизомерия виниловых и диеновых полимеров и ее причины	32
4.3. Полимеризация с раскрытием циклов	34
5. Сополимеризация	35
5.1. Структура сополимеров	36
6. Ступенчатые процессы синтеза полимеров	42
6.1. Общие сведения и примеры реакций	42
7. Пластмассы. Синтетические волокна. Полимерные покрытия. Клеи	49
8. Поликонденсация. Элементоорганические и кремнийорганические полимеры	52
9. Физико-химические свойства полимеров. Полимерные материалы	58
9.1. Кристалличность полимеров	58
9.2. Стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее состояние аморфных полимеров	60
9.3. Понятие о релаксационных явлениях в полимерах	63
10. Характеристика отдельных полимеров	66
11. Применение полимеров	73
11.1. Полимеры в автомобилестроении	73
11.2. Полимеры в машиностроении	79
11.3. Полимеры в пищевой промышленности	83
11.4. Полимеры в сельском и водном хозяйстве	93
11.5. Полимеры в электротехнике	103
Библиография	115

ВВЕДЕНИЕ. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

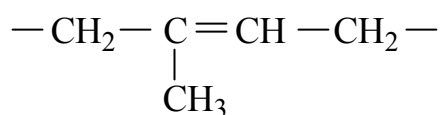
Высокомолекулярные соединения - это вещества, молекулы которых образованы из многих сотен атомов, молекулярные массы их исчисляются десятками и сотнями тысяч углеродных единиц. По природе химических связей молекулы высокомолекулярных веществ идентичны обычным соединениям, между их атомами действуют обычные силы химического сродства.

Многие из высокомолекулярных соединений являются полимерами. Полимеры (от греч. *поли* - много, *мерос* - часть) - это вещества, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся атомных группировок, соединенных ковалентными связями.

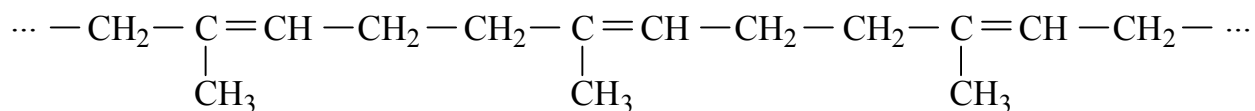
Природные полимеры образуют многочисленную группу веществ растительного и животного происхождения, например натуральный каучук, хлопок, шелк, шерсть и др. Они не могут удовлетворять все современные бытовые и производственные потребности. Поэтому огромное большинство различных по свойствам полимерных материалов получают синтезом из низкомолекулярных. Они называются синтетическими полимерами. Наконец, существуют искусственные модифицированные полимеры, которые представляют собой продукты переработки природных высокомолекулярных веществ, например целлюлозы (ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза и др.).

Большие молекулы полимерных веществ, так называемые макромолекулы, имеют либо линейную (цепную), либо разветвленную структуру. Характерной особенностью этих макромолекул, отличающих их от молекул низкомолекулярных соединений, является гибкость. Но она утрачивается у полимерных веществ, обладающих трехмерной пространственной структурой. Весь образец полимера с такой структурой представляет собой единую пространственную макромолекулу.

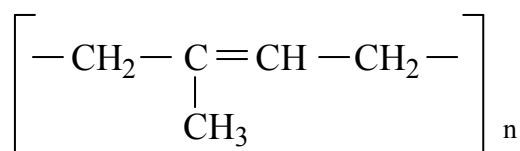
Многократно повторяющиеся атомные группировки называются звеньями полимерной цепи. Например, молекула натурального каучука состоит из звеньев



Формулу этого полимера можно записать так:



или



Число звеньев в макромолекуле характеризует степень полимеризации n . В зависимости от степени полимеризации различают олигомеры (от греч. *олигос* - мало) и высокополимеры. В молекулах олигомеров n изменяется от единиц до сотен, в молекулах высокополимеров число звеньев n достигает многих тысяч. Среднюю степень полимеризации определенного полимерного вещества можно рассчитать по его молекулярной массе, если известен химический состав отдельного звена. Молекулярная масса высокополимера цепного строения - средняя величина, так как любой высокополимер полидисперсный (неоднородный по величине частиц). Он достигает значений порядка 10^4 - 10^6 . Представление о молекулярной массе пространственного полимера вообще лишено смысла.

Высокая молекулярная масса и гибкость макромолекул - важные характеристики, с которыми связаны особенности физико-химических свойств полимеров. Особенности полимеров выражаются в следующем:

- 1) могут пребывать в характерном только для них высокоэластичном состоянии, обусловленном гибкостью их длинных молекул;
- 2) способны набухать в жидкостях;
- 3) растворы полимеров обнаруживают ряд аномалий по сравнению с растворами низкомолекулярных веществ;

4) могут образовывать волокна, пленки, отличающиеся высокой анизотропией свойств;

5) способны к своеобразным химическим превращениям.

Исследованию структуры и свойств высокополимерных соединений посвящены работы многих советских ученых. В трудах В.А. Каргина и Г.Л. Слонимского развиваются взгляды на механические свойства полимеров на основе представлений об их строении и характере взаимодействий в них.

Для полимерных веществ с линейными и разветвленными макромолекулами характерны два типа связей. Между атомами в цепных молекулах действуют довольно прочные ковалентные силы на расстоянии 0,1-0,15 нм. Взаимодействие между цепными молекулами осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса, проявляющихся на расстоянии 0,3-0,4 нм; в ряде случаев между ними обнаруживается и водородная связь. Два типа сил (химического сродства и межмолекулярные), различающихся прочностью и расстоянием, на котором они действуют, обуславливают резко выраженную анизотропию свойств таких полимеров в продольном и поперечном направлениях. Отсюда у них своеобразное сочетание свойств твердых тел с атомным и молекулярным строением.

Относительно слабое межмолекулярное взаимодействие в полимерах цепной структуры - причина малой упорядоченности макромолекул по сравнению с низкомолекулярными кристаллами. Малой упорядоченности способствует и вращение отдельных частей макромолекул относительно друг друга вокруг линий ковалентной единичной связи. Эта особенность проявляется в гибкости полимерных макромолекул. Поворотом одних частей макромолекулы относительно других объясняется многочисленность ее форм. Различные формы одной и той же молекулы, переходящие друг в друга в результате внутримолекулярного вращения, получили название конформаций.

Переход от одной конформации молекулы к другой связан с изменением общего запаса энергии системы. Это объясняется нарушением

одних и возникновением других внутримолекулярных и межмолекулярных связей отдельных атомных группировок. Гибкость макромолекул полимеров ограничивается необходимостью преодоления энергетических барьеров при изменении конфигураций. Уменьшению ее способствует понижение степени полимеризации и увеличение числа несимметрично расположенных полярных групп, так как последнее повышает внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия.

Особенность структуры линейных полимеров делает их термопластичными веществами. Под термопластичностью понимают способность: 1) набухать или растворяться в растворителях; 2) многократно и обратимо размягчаться при нагревании; 3) подвергаться высоким обратимым деформациям.

Увеличение числа поперечных связей между цепными макромолекулами и упрочнение их (что может быть связано с заменой сил межмолекулярного взаимодействия силами химического сродства) вызывает развитие сетчатой трехмерной (пространственной) структуры полимера. Это сопровождается утратой гибкости отдельных звеньев вещества. Изменение структуры обуславливает появление у полимеров иного комплекса свойств, характеризующего его как терморезистивное вещество. Такое вещество не растворяется и не набухает в растворителях, при нагревании не размягчается, в широком интервале температур остается жестким и хрупким.

1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ. СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ. СОПОЛИМЕРЫ

Синтетические полимеры получают из низкомолекулярных веществ (мономеров) полимеризацией и поликонденсацией.

Полимеризацией называется реакция соединения молекул мономера в полимерную цепь, протекающая без образования побочных продуктов. Поэтому элементарный состав образующегося полимера совпадает с составом мономера. Между структурой мономера и его способностью к

полимеризации существует определенная связь. В реакциях полимеризации могут участвовать лишь соединения с кратными связями. Процесс сводится к разрыву по месту кратной связи менее прочной π -связи и образованию у соответствующих атомов σ -связей. Замена сопровождается уменьшением запаса свободной энергии в системе. Поэтому полимеризация протекает самопроизвольно (часто с применением катализаторов), обычно экзотермически.

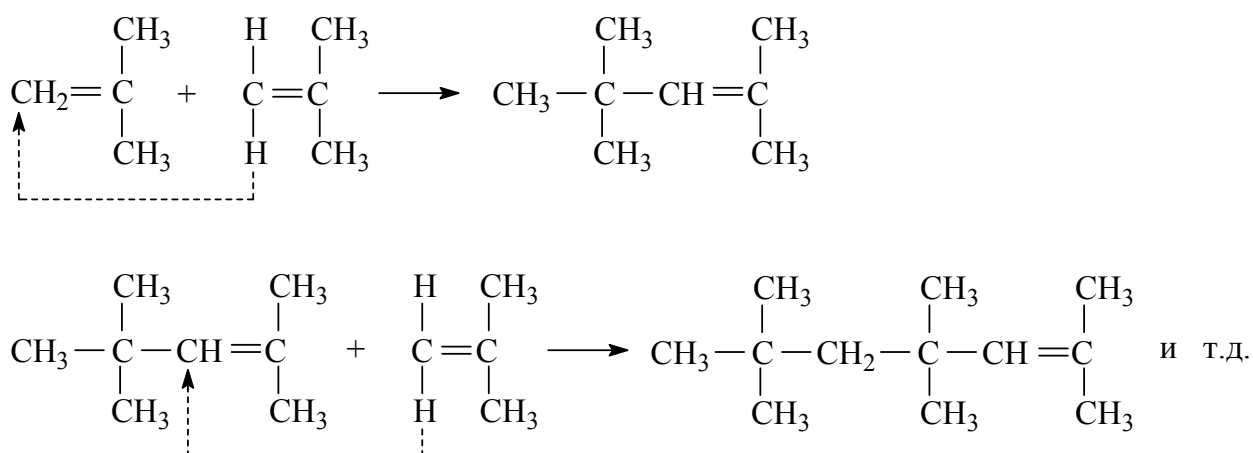
Однако одной неопределенности недостаточно, чтобы характеризовать способность соединения полимеризоваться. Нужно учитывать строение молекул мономера: взаимное расположение двойных связей (если их несколько), характер, количество и положение замещающих групп. Введение, например, заместителей увеличивает у этилена способность к полимеризации, причем заместители по степени активности располагаются в ряд:



Влияние заместителей связано с различным поляризующим действием их на двойную связь, что в большей или меньшей степени облегчает ее раскрытие. Поэтому несимметричные замещенные этилена проявляют большую склонность к полимеризации, чем симметричные. Увеличение же числа и размеров заместителей осложняет процесс, что связано с пространственными затруднениями, возникающими при полимеризации. Вот далеко не полный перечень легко полимеризующихся мономеров:

этилен	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
пропилен	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$
винилхлорид	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$
винилиденхлорид	$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$
изобутилен	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_3$
стирол	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$
акролеин	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHO}$
акрилонитрил	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$
акриловая кислота	$\text{CH}_2 = \underset{\text{COOH}}{\text{CH}}$
метакриловая кислота	$\text{CH}_2 = \underset{\text{COOH}}{\text{C}} - \text{CH}_3$
тетрафторэтилен	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$
дивинил	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
изопрен	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$
хлоропрен	$\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$

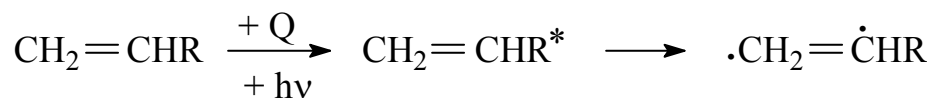
Полимеризация может протекать по *ступенчатому* или *цепному* механизму. *Ступенчатый механизм* связан с миграцией некоторых атомов (чаще водорода) от одной молекулы мономера к другой, сопровождающейся последовательным присоединением молекул друг к другу:



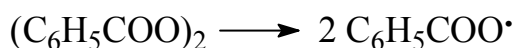
В результате каждой подобной реакции образуются молекулы димера, тримера и т.д., способные к самостоятельному существованию.

Более высокомолекулярные вещества получают при полимеризации, протекающей по *цепному механизму*. В основу теории цепной полимеризации положено учение о цепных реакциях академика Н.Н. Семенова. Согласно этой теории, полимеризация рассматривается как процесс, состоящий из трех элементарных актов: 1) возбуждение (инициирование) процесса; 2) рост цепи; 3) обрыв цепи.

Инициирование процесса заключается в создании активных центров путем раскрытия двойной связи в молекулах мономера и в поддержании определенной концентрации их в процессе полимеризации. Существует несколько способов активирования процесса. Термическое активирование под действием света сводится к возбуждению молекул мономера и последующему превращению их в бирадикалы (частицы, обладающие двумя неспаренными валентными электронами):

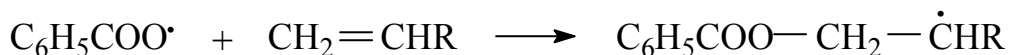


Чаще всего прибегают к инициированию пероксидами и гидроксидами: H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO-OOCC}_6\text{H}_5$ (пероксид бензоила) и т.д., легко разлагающимися при нагревании с образованием свободных радикалов. Эти вещества называются *инициаторами*. Например, пероксид бензоила образует при разложении два свободных радикала:

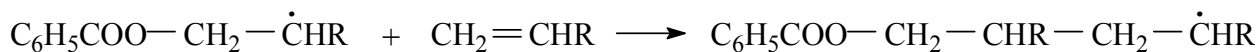


Время жизни и реакционная способность различных свободных радикалов изменяются в широких пределах. Некоторые из них могут быть выделены в свободном состоянии и существуют в виде кристаллов. Радикалы, участвующие в полимеризационных процессах, весьма реакционноспособны. Взаимодействие радикала с молекулой непредельного

соединения приводит к возникновению нового радикала, способного продолжать реакцию

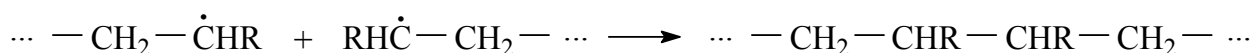


Таким образом, радикалы инициатора, возбуждающие процесс, остаются в составе растущей полимерной макромолекулы. С образованием радикалов связано действие проникающего излучения (радиационная полимеризация). Возникшие активные центры - радикалы вызывают рост цепи, который происходит путем последовательного присоединения молекул мономера к свободным радикалам:

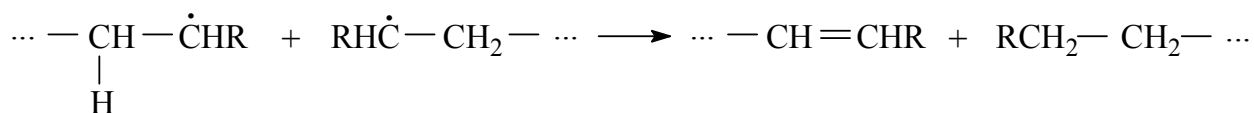


Рассмотренный случай цепной полимеризации называется радикальной полимеризацией, так как активными центрами на всех этапах процесса являются свободные радикалы.

Рост цепи при полимеризации не происходит бесконечно. На некотором этапе активная цепь обрывается, т.е. активный центр исчезает. Это может произойти в результате соединения двух полимерных радикалов в одну неактивную молекулу (рекомбинация)

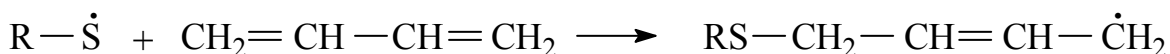
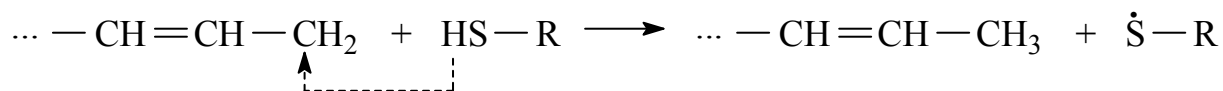


или в результате миграции атома водорода от одного полимерного радикала к другому (диспропорционирование):

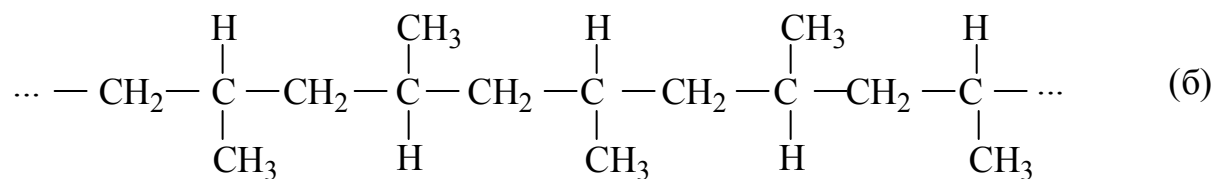
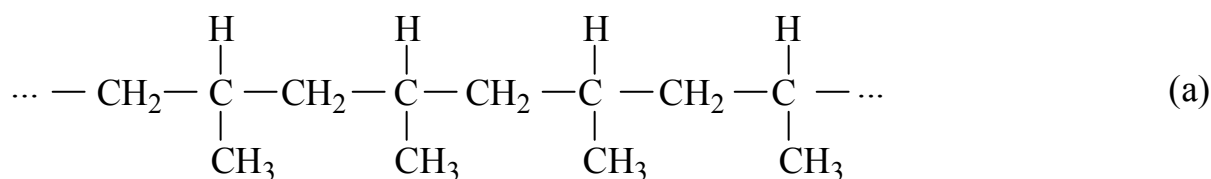


Оборваться цепь может с помощью ингибиторов (например, кислород, гидрохинон). Так называются вещества, вступающие в реакцию со свободными радикалами, образуя насыщенные молекулы.

Существует группа веществ, называемых регуляторами. В отличие от ингибитора регулятор обрывает одну растущую полимерную цепь и одновременно дает начало другой. Так осуществляется реакция передачи цепи:



С помощью регуляторов можно контролировать длину полимерной цепи. Процесс полимеризации становится управляемым. Управление производится и с целью получения стереорегулярных полимеров. Стереорегулярными называются полимеры, в цепи которых звенья в определенном порядке (регулярно) повторяются в пространстве. Ниже изображены стереорегулярный (а) и нерегулярный (б) полипропилен:



С регулярной и нерегулярной структурой полимера связан целый комплекс физических свойств. Например, у стереорегулярного полипропилена в сравнении с нерегулярным более высокая температура размягчения и он более прочный. Натуральный каучук отличается от полиизопрена нерегулярного строения высокой эластичностью и прочностью.

Полимеризация, в результате которой получают стереорегулярные полимеры, называется *стереоспецифической*. Она происходит по ионному

механизму. Ионная полимеризация возбуждается катализаторами, а активными центрами ее являются ионы. Различают катионную и анионную полимеризацию. При катионной полимеризации в качестве катализаторов используются соединения с сильно выраженными акцепторными свойствами (TiCl_4 , AlCl_3 , BF_3 и др.). Так получают, например, полиизобутилен. Полярность молекулы изобутилена облегчает образование катиона карбония [соединения с атомом углерода (III), несущим положительный заряд], являющегося активным центром процесса.

Катализаторы анионной полимеризации - вещества, легко отдающие электроны (щелочные металлы, NaNH_2 и др.). Взаимодействие их с молекулами мономера сопровождается образованием карбаниона - соединения с трехвалентным атомом углерода, несущим отрицательный заряд. Эти частицы и являются активными центрами анионной полимеризации. На этом механизме основано получение синтетического каучука по способу С.В. Лебедева. Исходный мономер - дивинил, катализатор - натрий.

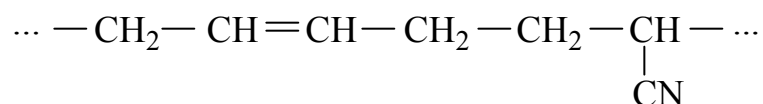
Если в полимеризации участвуют два или несколько мономеров разного строения, то конечный продукт называется сополимером, а сам процесс - сополимеризацией. Сочетая мономеры разной природы в различных соотношениях, можно в широком диапазоне изменять свойства синтезируемых полимеров.

Сополимерами дивинила со стиролом и дивинила с акрилонитрилом являются каучуки:

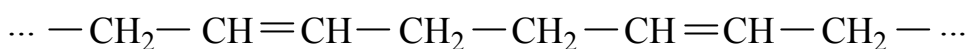
дивинил-стирольный (СКС)



дивинил-нитрильный (СКН)

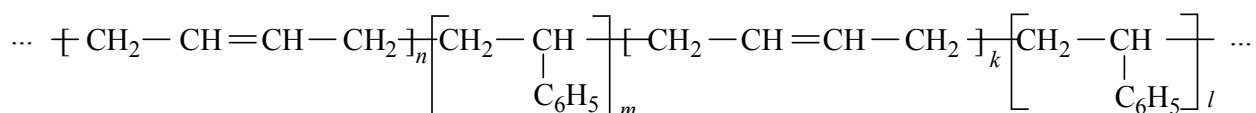


Оба по свойствам отличаются от дивинильного каучука

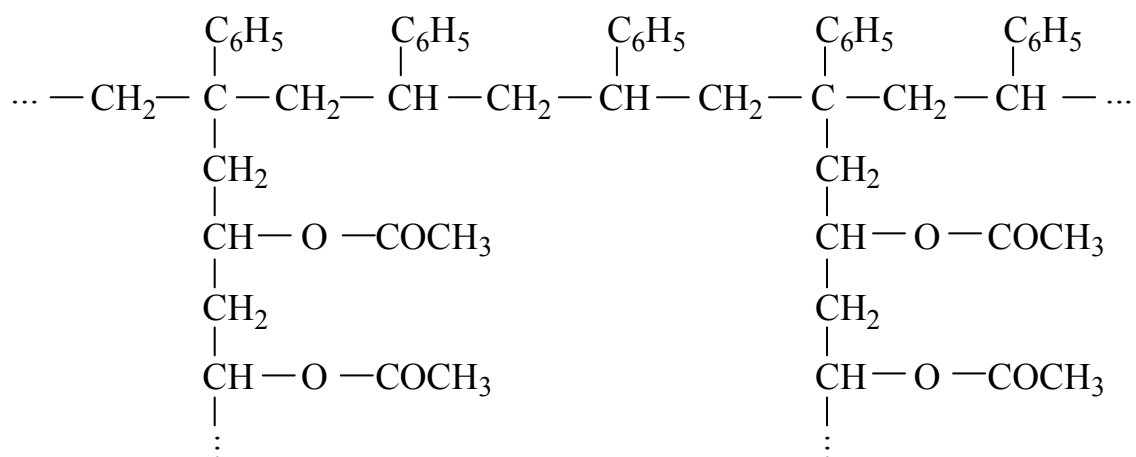


СКС обладает высокой механической прочностью, СКН - большей устойчивостью к действию углеводородов (бензина, нефтяных масел).

Сочетание свойств различных высокомолекулярных веществ обнаруживается у так называемых блоксополимеров и привитых сополимеров. Блоксополимеры представляют собой сополимеры, линейные макромолекулы которых построены из различной длины блоков, образованных многими звеньями отдельных мономеров. Блок-сополимер поливинила и полистирола можно изобразить следующим образом:



Привитые сополимеры имеют разветвленную структуру: основная цепь макромолекулы состоит из звеньев одного мономера, а боковые ответвления - из звеньев другого мономера. Так, к макромолекуле полистирола удастся привить винилацетат:



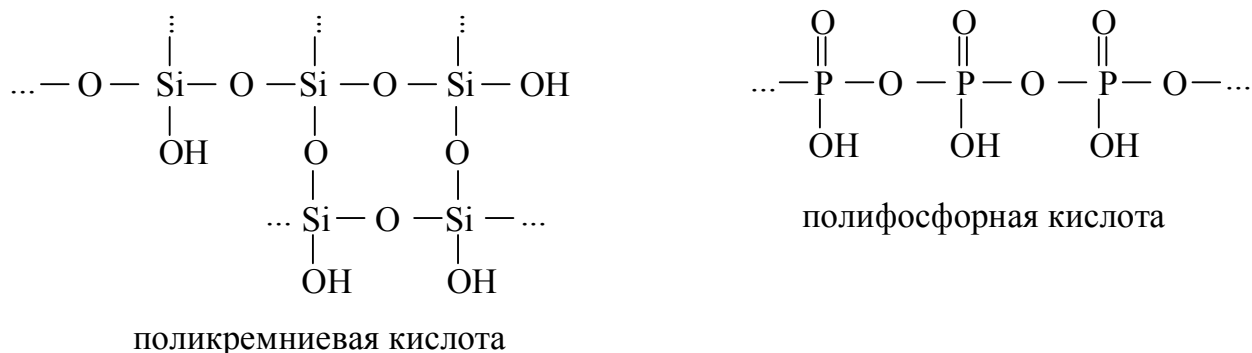
Для этого исходный полимер подвергают воздействию γ -излучений, в результате чего атомы водорода отрываются от углеродных атомов основной цепи. За счет образовавшихся свободных валентностей присоединяются молекулы винилацетата и происходит последующий рост боковых цепей.

2. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Полимеры, в состав которых не входят атомы углерода, получили название *неорганических*. Среди неорганических полимеров много природных типа полисиликатов. Некоторые простые вещества являются полимерами (селен, теллур и др.). В настоящее время широко ведутся исследования с целью получения синтетических неорганических полимеров.

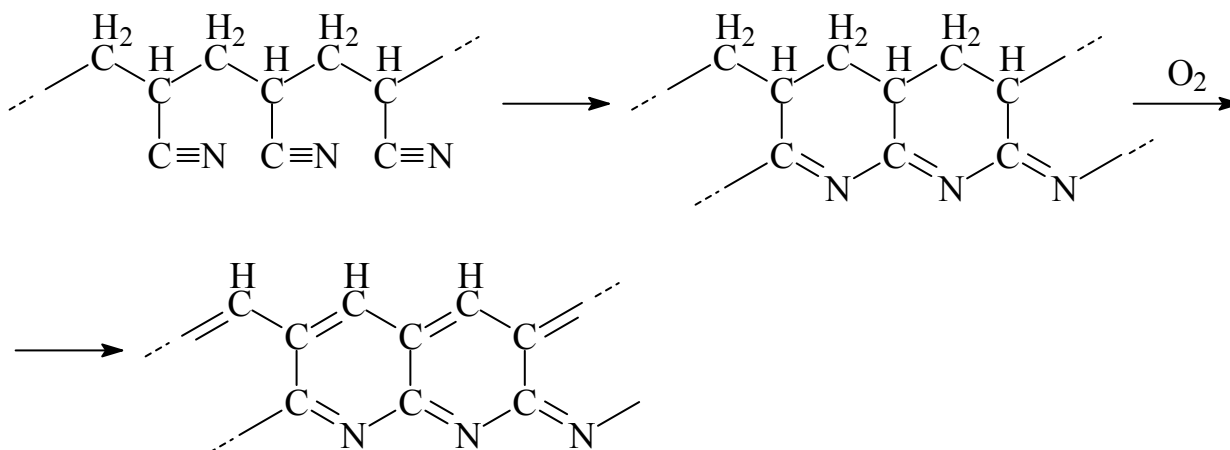
В зависимости от того, построены ли макромолекулы неорганических полимеров из атомов одного или различных элементов, они называются соответственно гомоцепными и гетероцепными полимерами. Представители первых - селен и теллур цепочечного строения, а также модификации черного фосфора и мышьяка, имеющие слоистые решетки. Типичные гетероцепные полимеры – аморфные диоксид кремния и поликремниевая кислота, природные и синтетические силикаты, полифосфорные кислоты, полифосфаты:



Характер химической связи и особенности структуры свидетельствуют о возможности появления у неорганических полимеров полупроводимости. Действительно, из перечисленных полимеров полупроводниками являются селен, теллур, некоторые модификации фосфора и мышьяка.

Среди органических полимеров материалы с полупроводниковыми свойствами возможны лишь в случае систем с сопряженными связями. Полупроводниковые свойства в них обусловлены значительной подвижностью электронов, образующих π -связи.

Органические полимерные полупроводники можно получить специальной обработкой готового полимера, направленной на создание сопряженных связей в макромолекулах. Например, термическая обработка полиакрилонитрила приводит к образованию полимера, обладающего *p*-проводимостью:

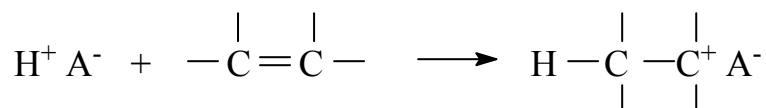


Интенсивные исследования в области органических полупроводников очень перспективны. Они могут обогатить группу полупроводниковых материалов веществами с комплексом свойств, присущих высокомолекулярным соединениям.

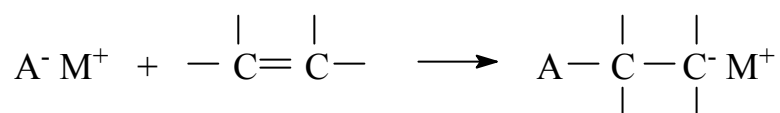
3. ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Существуют так же разновидности ионной полимеризации – катионная и анионная.

В зависимости от знака заряда растущей цепи различают два типа ионной полимеризации. *Катионная полимеризация* протекает под действием протондонорных катализаторов по общей схеме:



Анионная полимеризация осуществляется под влиянием различных катализаторов, в частности соединений основной природы, комплексонов металлов и др., обеспечивающих образование карбаниона из молекулы мономера и дальнейший его рост по общей схеме:



К ионному типу полимеризации относят также реакции роста цепи, происходящие путем координации мономера на поверхности катализатора. Твердая поверхность катализатора в этом случае играет особую роль матрицы, которая постоянно репродуцирует полимерную цепь с определенным пространственным упорядоченным расположением составляющих ее звеньев. Реакционная система в случае ионной полимеризации часто является гетерогенной (неорганической или органометаллический твердый катализатор и жидкий органический мономер). Полимеризация под влиянием ионных катализаторов обычно происходит с бóльшими, чем при радикальной, скоростями и приводит к получению полимера большей молекулярной массы.

Таким образом, несмотря на наличие некоторых общих черт у радикальной и ионной полимеризации как цепных реакций синтеза полимеров, где кинетическая цепь реакций активных растущих частиц с молекулами мономера воплощается в материальную цепь макромолекул, между ними имеются существенные различия. Прежде всего в ионной полимеризации в качестве растущей частицы действуют заряженные ионы, а в свободнорадикальной полимеризации - свободные радикалы с неспаренным электроном на атоме углерода. Ионы более активны и реакционноспособны. В связи с этим требуются более тщательно контролируемые условия их образования и существования. Иницирующие системы в ионной полимеризации в основном являются каталитическими, т.е. восстанавливают свою исходную структуру, а не расходуются необратимо, как в случае радикальных инициаторов. Во многих случаях катализаторы ионной полимеризации осуществляют не только химическое инициирование полимеризации, но и координируют молекулы мономера около растущих частиц. Это позволяет получать строго регулярное

пространственное (стерическое) расположение звеньев мономера в цепи полимера (стереорегулярные полимеры).

Суммарная энергия активации ионной полимеризации меньше, чем при радикальной полимеризации. Поэтому ионная полимеризация проводится при низких температурах, часто отрицательных, Скорость реакции при этом очень высока.

Ионная полимеризация, как правило, проводится в среде растворителя, закономерности полимеризации сильно зависят от его полярности. Растворитель оказывает сольватирующее действие на ионы и является поэтому весьма специфическим для каждой из конкретных систем мономер-катализатор.

Для ионной полимеризации характерно существование устойчивых ионных пар (растущий карбокатион или карбанион и соответственно противоанион или противокатион катализатора). Стабильность и структура таких ионных пар зависит от сольватирующей способности растворителя. При сильной сольватации ионы могут быть изолированы друг от друга.

Высокая координирующая способность ионов обуславливает высокую степень химической регулярности макромолекул (присоединение мономерных звеньев исключительно по типу «голова к хвосту»), что, в ряде случаев, сопровождается и стереорегулярностью, т.е. правильно чередующейся пространственной упорядоченностью звеньев в цепи макромолекул (расположение заместителя относительно основной цепи или расположение звеньев мономеров в строго регулярной пространственной их форме).

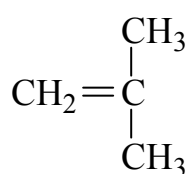
Ионная полимеризация характеризуется также полным отсутствием или очень малыми разветвлениями основной цепи полимера, а также более высоким значением средней молекулярной массы и узким молекулярно-массовым распределением полимеров по сравнению с радикальной. Этому способствует невозможность обрыва цепи путем соударения двух растущих частиц, имеющих одинаковый по знаку заряд. Обрыв цепи в ионной

полимеризации происходит либо в результате реакции растущей цепи с низкомолекулярными добавками и примесями, либо путем передачи реакционной цепи на мономер или растворитель.

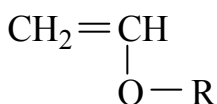
Таким образом ионная полимеризация обеспечивает получение полимеров с более регулярной и стабильной структурой, а следовательно, и с лучшим комплексом свойств, но технологическое оформление процессов ионной полимеризации по сравнению со свободнорадикальной значительно сложнее. Поэтому большую часть промышленных многотоннажных полимеров до настоящего времени получают способами свободнорадикальной полимеризации.

3.1. КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Катализаторами катионной полимеризации являются вещества - доноры протона - сильные протонные кислоты (H_2SO_4) или апротонные кислоты (кислоты Льюиса) - $AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, $TiCl_4$. Последние образуют протонные кислоты в присутствии сокатализаторов (H_2O , HCl) и таким образом становятся также донорами протона. Электроноакцепторные свойства катализаторов катионной полимеризации реализуются при взаимодействии с мономерами, имеющими электронодонорные заместители:

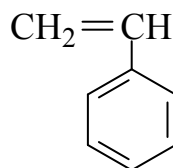


изобутилен
метилстирол

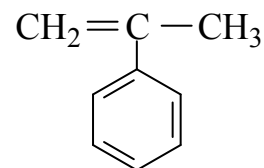


R - алкил

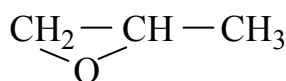
винилалкиловый эфир



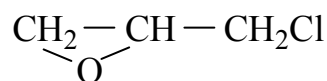
стирол



α -

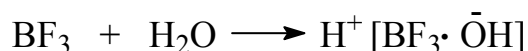


пропиленоксид

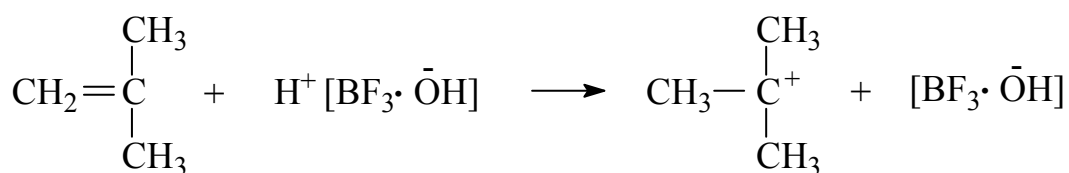


эпихлоргидрин

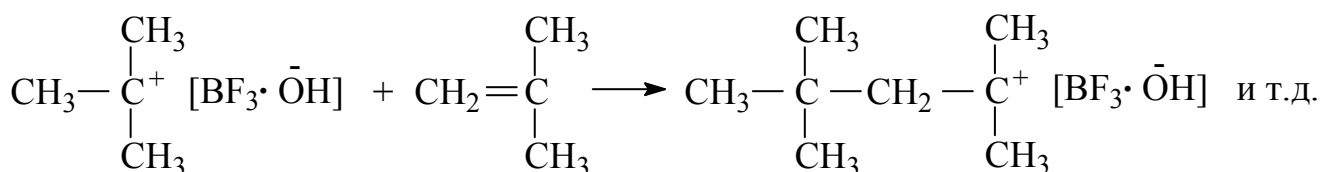
Энергия активации катионной полимеризации обычно не превышает 65 кДж/моль, и поэтому скорость ее очень высока, а температурный коэффициент отрицателен (т.е. с понижением температуры скорость реакции возрастает). Например, полимеризация *изо*-бутилена под действием BF_3 проходит за несколько секунд при 100°C , причем образуется полимер очень большой молекулярной массы. Обычно принятый механизм катионной полимеризации включает образование комплексного соединения катализатора и сокатализатора, обладающего свойствами сильной кислоты:



На стадии иницирования протон присоединяется к молекуле мономера, и образуется ионная пара:



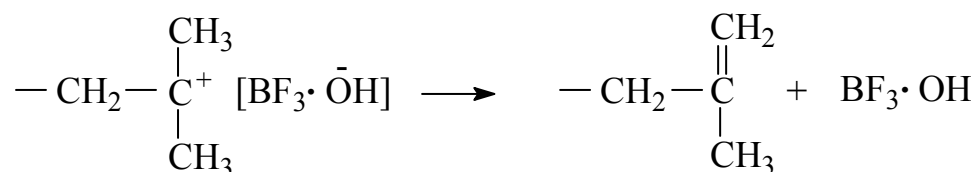
Этот ион затем реагирует со следующей молекулой мономера:



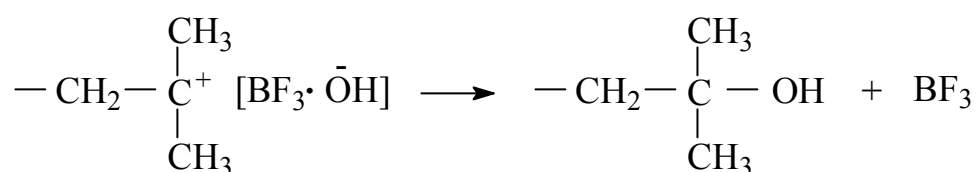
Таким образом, на конце растущей цепи всегда находится карбокатион с противоанионом. Благодаря поляризации молекулы мономера обеспечивается регулярное присоединение звеньев по типу «голова к хвосту», так как другой тип присоединения здесь просто невозможен. Поэтому цепь полимера имеет химически регулярную структуру. Невысокая диэлектрическая постоянная среды (хлорированные углеводороды) способствует сохранению ионной пары в процессе роста цепи.

Обрыв цепи путем рекомбинации одноименно заряженных ионов невозможен. Он осуществляется вследствие перестройки ионной пары при уменьшении кинетической подвижности макроиона вследствие увеличения

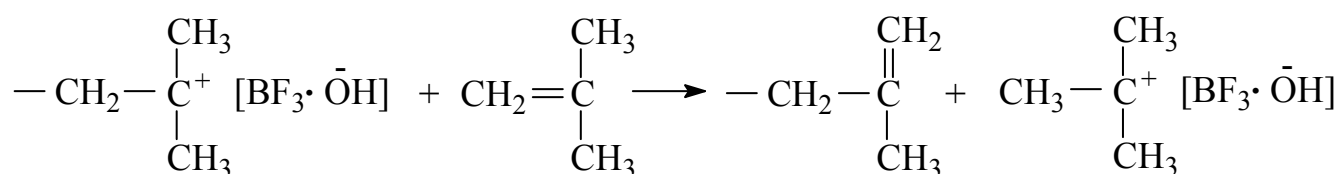
его размеров. При этом образуется нейтральная молекула полимера с двойной связью на конце и регенерируется исходный комплекс катализатор-сокатализатор:



Возможно также соединение сокатализатора с растущей цепью с образованием ковалентной связи и регенерацией катализатора:



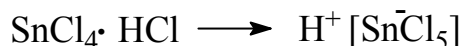
Катализатор может многократно инициировать рост цепи полимера, поэтому даже малые его количества эффективны для проведения процесса полимеризации. Обрыв реакционной цепи может происходить в результате передачи ее на мономер:



Такой механизм полимеризации был подтвержден в экспериментах с катализатором, содержащим тяжелую воду в комплексе $\text{BF}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$. Исходный катализатор с дейтерированной водой по мере протекания реакции катионной полимеризации превращался в комплекс $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а полимер содержал дейтерий на концах молекулярных цепей.

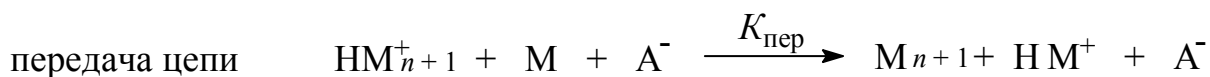
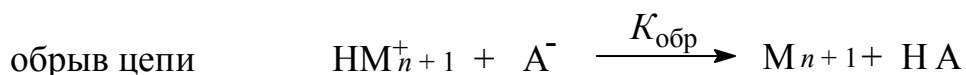
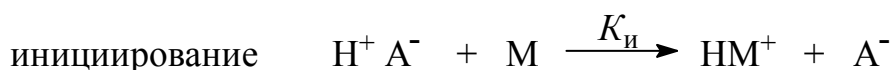
Реакция передачи цепи на мономер не влияет на скорость полимеризации, но способствует регулированию длины полимерной макромолекулы, т.е. получению полимера с узким молекулярно-массовым распределением.

Аналогично протекает, например, полимеризация стирола или α -метилстирола в присутствии каталитического комплекса:



Энергия активации реакции обрыва цепи при катионной полимеризации больше, чем при свободнорадикальной, так как для ее осуществления при катионной полимеризации требуется разрыв σ -связи в растущей полимерной цепи (см. схемы реакций). Энергия же активации реакции роста цепи, определяющей весь процесс полимеризации, при катионной полимеризации меньше, чем при свободнорадикальной, так как рост цепи связан с атакой двойной связи мономера положительно заряженным ионом карбония. По этой причине повышение температуры реакции катионной полимеризации ведет к снижению ее скорости, а также средней молекулярной массы полимера.

Кинетический анализ катионной полимеризации приводит к следующим выводам. Общая скорость полимеризации складывается из четырех составляющих - скоростей стадий инициирования ($v_{\text{и}}$), роста цепи ($v_{\text{р}}$), обрыва цепи ($v_{\text{обр}}$) и передачи цепи ($v_{\text{пер}}$). Последняя имеет существенное значение в механизме катионной полимеризации и часто превышает скорость обрыва цепи по другим механизмам. Если обозначить катализатор - кислоту $\text{H}^+ \text{A}^-$, а мономер M , то отдельные стадии полимеризации можно представить следующим образом:



Тогда скорости отдельных стадий можно записать в виде:

$$\begin{aligned} v_i &= K_i \cdot [\text{HA}] \cdot [\text{M}], & v_{\text{обр}} &= K_{\text{обр}} \cdot [\text{HM}_n^+], \\ v_p &= K_p \cdot [\text{HM}_n^+] \cdot [\text{M}], & v_{\text{пер}} &= K_{\text{пер}} \cdot [\text{HM}_n^+] \cdot [\text{M}]. \end{aligned}$$

Как и в свободнорадикальной полимеризации, стационарный период катионной полимеризации характеризуется равенством скоростей стадий инициирования и обрыва цепи $v_i = v_{\text{обр}}$:

$$K_i \cdot [\text{HA}] \cdot [\text{M}] = K_{\text{обр}} \cdot [\text{HM}_n^+], \quad [\text{HM}_n^+] = \frac{K_i}{K_{\text{обр}}} \cdot [\text{HA}] \cdot [\text{M}],$$

$$v_p = K_p \cdot \frac{K_i}{K_{\text{обр}}} [\text{HA}] \cdot [\text{M}]^2.$$

Таким образом, по катализатору реакция роста цепи имеет первый порядок.

Скорость реакции передачи цепи сильно влияет на молекулярную массу полимера, поэтому, оценивая степень полимеризации по катионному механизму, ее необходимо учитывать:

$$n = \frac{v_p}{v_{\text{обр}} + v_{\text{пер}}} = \frac{K_p [\text{HM}_n^+] \cdot [\text{M}]}{K_{\text{обр}} [\text{HM}_n^+] + K_{\text{пер}} [\text{HM}_n^+] \cdot [\text{M}]}$$

или

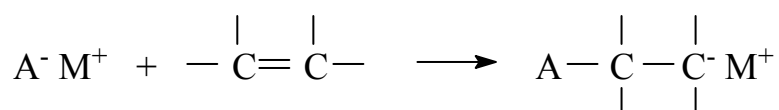
$$\frac{1}{n} = \frac{K_{\text{пер}}}{K_p} + \frac{K_{\text{обр}}}{K_p [\text{M}]}.$$

Отсюда может быть оценен относительный вклад стадий обрыва передачи в реакции катионной полимеризации. Для этого необходимо построить графическую зависимость $1/n$ от $1/[\text{M}]$, т.е. обратных величин степени полимеризации и концентрации мономера. Если скорость реакции передачи цепи существенно больше скорости реакции обрыва цепи ($K_{\text{пер}} \gg K_{\text{обр}}$), то молекулярная масса практически не зависит от концентрации мономера. Если же скорость реакции обрыва цепи существенно больше скорости реакции передачи цепи ($K_{\text{обр}} \gg K_{\text{пер}}$), то молекулярная масса полимера пропорциональна концентрации мономера, что легко определяется графически. Последний случай, т.е. $n \sim [\text{M}]$, характерен для катионной полимеризации стирола с хлоридом олова в среде дихлорэтана или

винилалкиловых эфиров в *m*-крезоле. Независимость *n* от [M] наблюдается при полимеризации изобутилена с хлоридом титана в среде *n*-гексана.

3.2. АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Механизм действия основных каталитических систем. Общая схема инициирования полимеризации через образование карбаниона может быть выражена следующим образом:

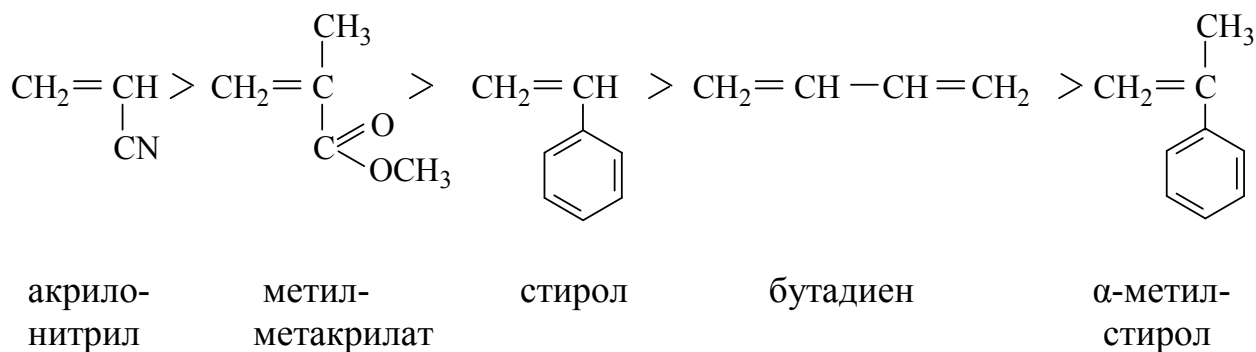


Отрицательно заряженный ион катализатора атакует двойную связь молекулы мономера и присоединяется к одному из ее концов, и второй приобретает отрицательный заряд, становится активным центром присоединения для следующей молекулы мономера. Положительно заряженный ион катализатора становится противокатионом и способствует сохранению ионной пары в реакции роста цепи и ориентации каждой последующей молекулы мономера, если она имеет диполь, или наведению диполя в ней, если он отсутствует в исходном состоянии (симметричная молекула мономера относительно двойной связи).

В соответствии с изложенным, катализаторами анионной полимеризации являются вещества основного характера, металлоорганические соединения и металлы, легко превращающиеся в положительно заряженные ионы. Типичные примеры катализаторов анионной полимеризации - амид натрия ($NaNH_2$), щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) и их алкилы, комплексы щелочных металлов с ароматическими углеводородами (нафтил-Na, нафтил-K).

Мономеры, легко вступающие в реакции анионной полимеризации, содержат, как правило, электроноакцепторные заместители и обладают способностью образовывать сравнительно устойчивые анионы при разрыве двойной связи, причем отрицательный заряд иона сосредоточен у атома

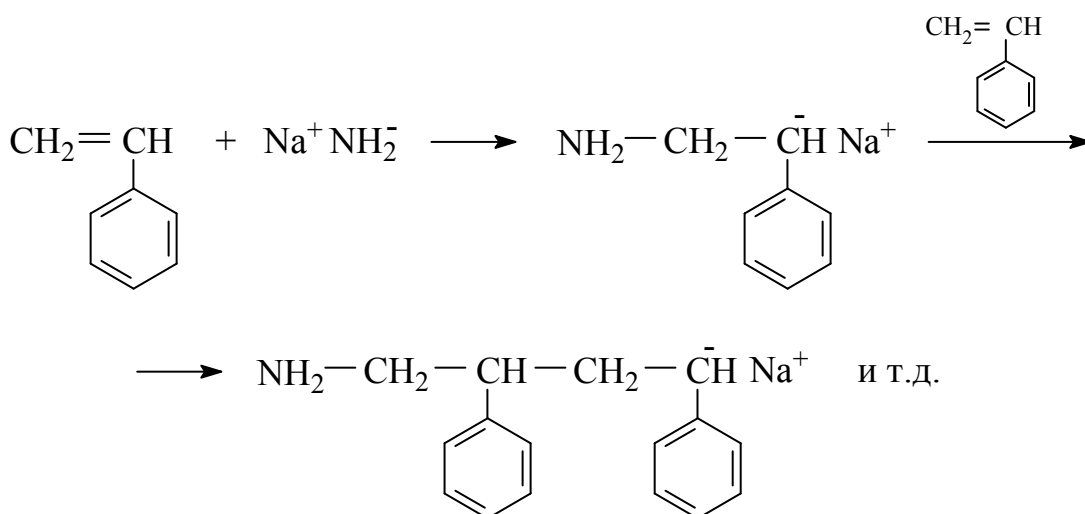
углерода с электроотрицательным заместителем. По активности в реакциях анионной полимеризации известные уже ранее мономеры располагаются в ряд несколько иной по сравнению с рядом их активности в реакциях свободнорадикальной полимеризации:



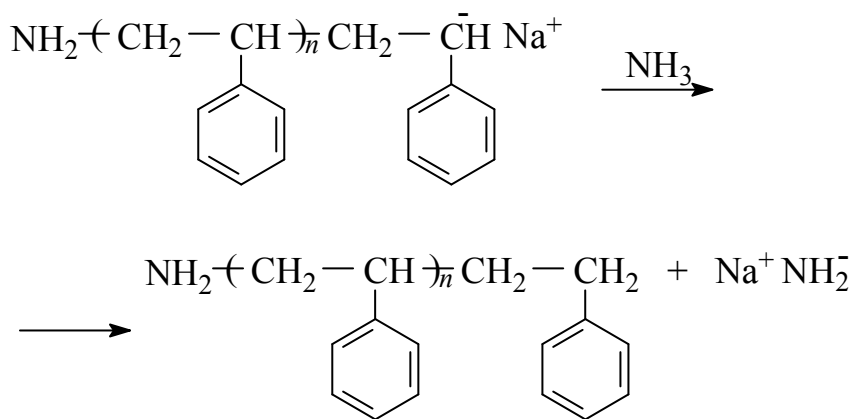
Наиболее активные представители этого ряда легче образуют сравнительно стабильные анионы при реакции с указанными выше катализаторами.

Рассмотрим наиболее широко применяемые на практике каталитические системы анионной полимеризации.

Катализатор - амид щелочного металла. Полимеризацию с этим катализатором (амид натрия, калия) проводят в среде жидкого аммиака, выполняющего роль растворителя и передатчика реакционной цепи. Схема реакций на примере стирола:



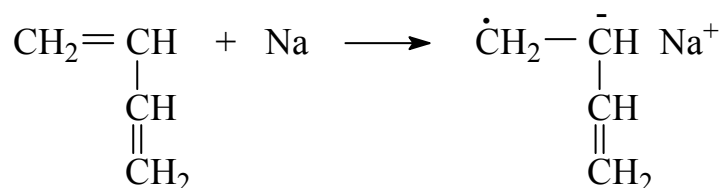
Обрыв цепи происходит путем ее передачи на растворитель:



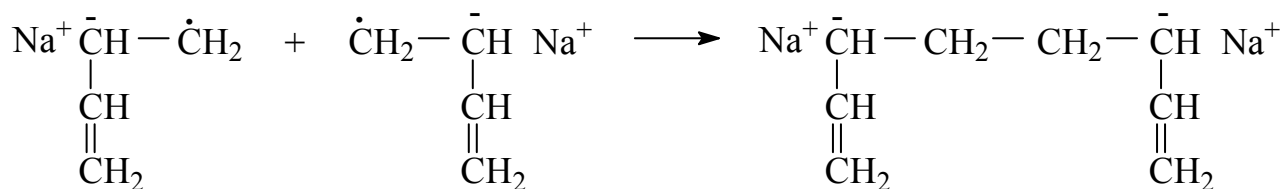
Регенерированный таким образом катализатор NaNH_2 начинает новую реакцию цепь, и реакция полимеризации продолжается до исчерпания мономера.

Как видно, в этом случае обеспечивается характерное для ионной полимеризации строго регулярное присоединение молекул мономера по типу «голова к хвосту», так как поляризованная молекула стирола ориентируется перед присоединением к растущей цепи в поле действия ионной пары карбанион - Na^+ . Пространственное расположение фенильных радикалов в цепи не является упорядоченным.

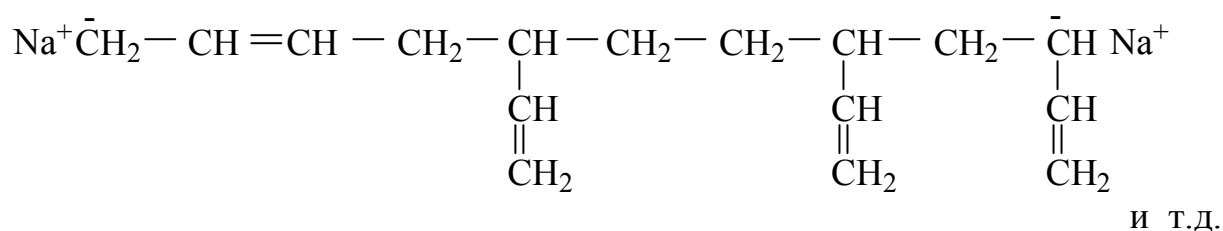
Катализатор - щелочной металл. Полимеризация проводится в массе жидкого или газообразного мономера. Реакция начинается с образования ион-радикала мономера с последующим соединением двух таких частиц и образованием бианиона как центра полимеризации:



Бутадиен (дивинил) взаимодействует с металлическим натрием одной своей двойной связью, так как указанная выше структура легче образуется из поляризованной несимметричной молекулы мономера. Далее происходит соединение двух таких фрагментов друг с другом по свободнорадикальным их концам:



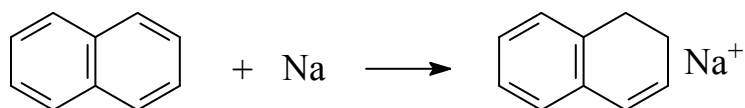
Следующие молекулы мономера присоединяются по обоим концам бианиона, пока не завершится образование макромолекулы, причем в процессе роста цепи молекулы бутадиена могут присоединиться и в положение 1,4 за счет их поляризации в поле действия ионных пар:



Расположение звеньев структуры 1,2 и 1,4 по цепи беспорядочно, и обычно в среднем такой полимер содержит до 70% звеньев структуры 1,2.

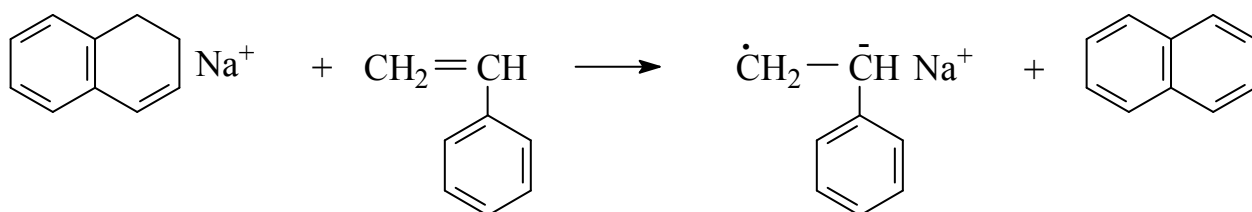
Такая полимеризационная система была впервые в мире реализована в промышленном масштабе в Советском Союзе в 1932 г., и наша страна уже со второй пятилетки была обеспечена собственным синтетическим каучуком и освобождена от импорта натурального каучука из капиталистических стран. Получение промышленного синтетического Na-бутадиенового каучука неразрывно связано с деятельностью выдающегося советского ученого академика С.В. Лебедева, имя которого носит **Всесоюзный институт синтетического каучука в Ленинграде.**

Лучшего регулирования молекулярной массы полимера удается достичь при использовании каталитического комплекса *щелочной металл - нафталин* в среде полярного растворителя (тетрагидрофуран). Этот вид инициирования анионной полимеризации получил название *полимеризации с переносом электрона*. Схема процесса:



Комплекс передает свой электрон мономеру, а нафталин регенерируется в исходную молекулу и в присутствии металлического натрия вновь образуется комплекс и повторяется акт инициирования.

Рост цепи происходит по только что рассмотренному механизму полимеризации со щелочными металлами:



Такие каталитические системы при отсутствии примесей способны обеспечить рост цепи без обрыва до полного исчерпания мономера, когда образуются так называемые «живые» полимеры, макромолекулы которых представляют собой отрицательно заряженные ионы. При добавлении новой порции того же или другого мономера вновь происходит реакция роста цепи. В последнем случае образуются так называемые блок-сополимеры, получившие широкое распространение в практике благодаря возможности сочетания разных свойств в одном таком сополимере.

4. ИОННО-КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

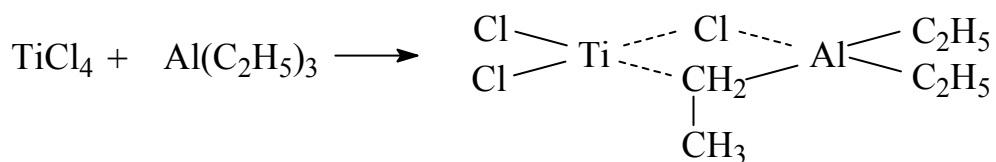
Ионно-координационная полимеризация характеризуется высоким координирующим действием каталитических систем, как правило, специфичных для каждой из них и соответствующего мономера. В качестве катализаторов используются комплексные соединения обычно трех видов: двух- и трехкомпонентные комплексы галогенидов переходных металлов с алкилпроизводными алюминия и других металлов (катализаторы Циглера - Натта); π -аллильные комплексы переходных металлов; оксиднохромовые

катализаторы. Общей их особенностью является способность образовывать в углеводородных средах сравнительно стабильные комплексы с мономером, причем молекула мономера в комплексе поляризуется или занимает строго определенное положение, если она уже имеет диполь. После этого происходит гетеролитический разрыв π -связи мономерных молекул, подобно тому, как при координации мономеров у алкил-литиевых катализаторов.

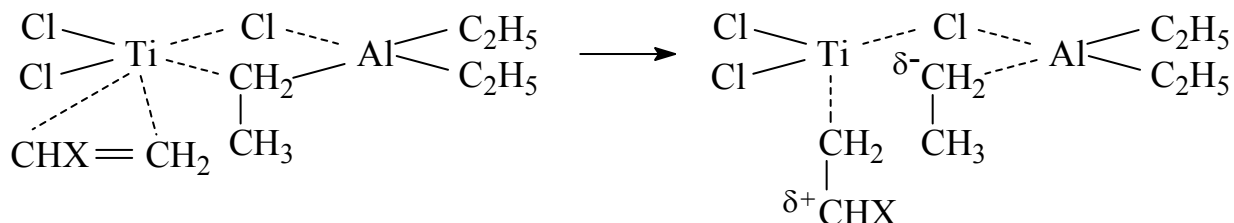
Для получения катализаторов ионно-координационной полимеризации используют такие переходные металлы, как титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, цирконий, ниобий, молибден, палладий, индий, олово, вольфрам. Для образования комплексов в основном с галогенидами этих металлов используют алкилпроизводные алюминия, цинка, магния, лития, бериллия. На этих катализаторах удалось осуществить промышленный синтез полипропилена, тогда как другие каталитические системы оказались неэффективными. Такие катализаторы широко используются для получения других полимеров (например, полиэтилена) строго стереорегулярной структуры, особенно *цис*-1,4-полибутадиена и *цис*-1,4-полиизопрена - синтетических каучуков высокого качества, полноценно заменяющих натуральный каучук.

4.1. МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА-НАТТА

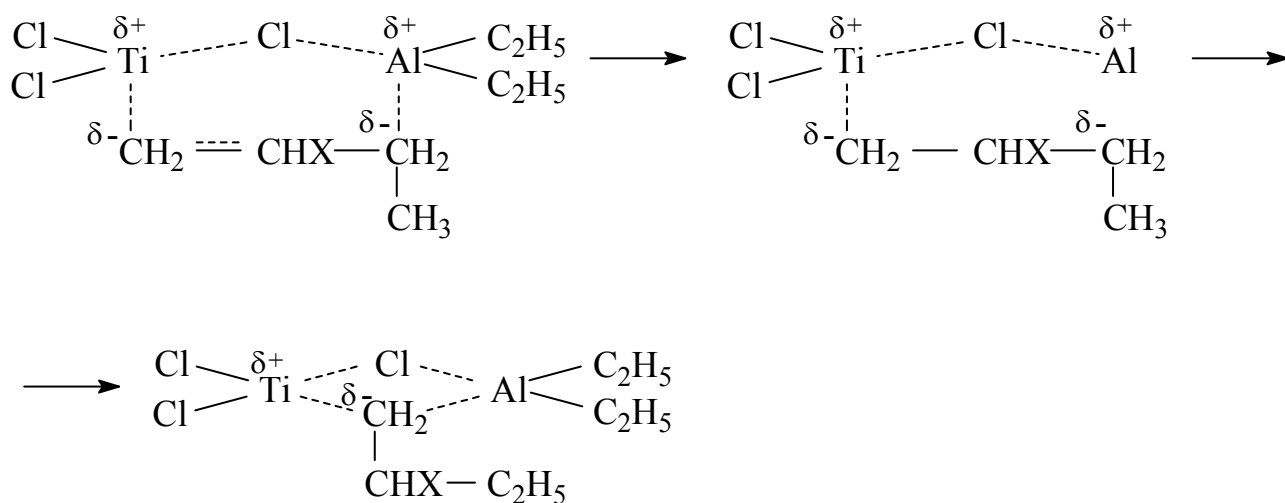
Широкое применение в качестве инициатора полимеризации в промышленном производстве полимеров получил каталитический комплекс трихлорида титана с триэтилалюминием, на примере которого мы и рассмотрим механизм реакций полимеризации виниловых и диеновых мономеров. В среде инертных углеводородов в качестве растворителей мономера и в отсутствие кислорода указанные соединения образуют четырехчленный комплекс следующего строения:



Молекула этилена или одного из его производных координируется у атома Ti с образованием π-комплекса и поляризацией этой молекулы:

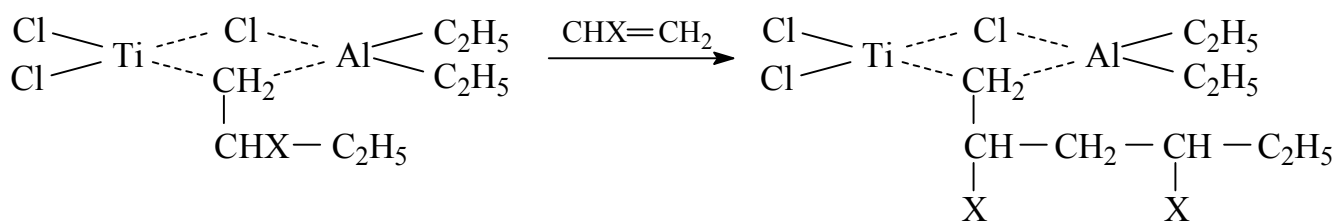


После разделения зарядов одна из связей в комплексе разрушается и в структуру каталитического комплекса входит молекула мономера с образованием нового, шестичленного, цикла в комплексе катализатора с последующей его перестройкой снова в четырехчленный цикл:

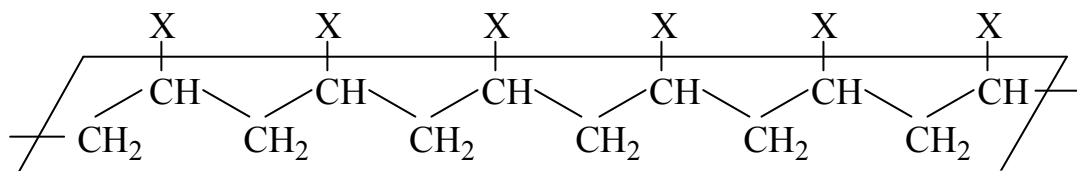


В ходе этих перестроек восстановленный вновь четырехчленный цикл в каталитическом комплексе содержит в своей структуре один из атомов углерода молекулы мономера, а исходная этильная группа выделяется из этого цикла вместе с другим атомом углерода молекулы винилового мономера. Таким образом, разрыв π-связи в молекуле мономера приводит к образованию σ-связи молекулы мономера с атомом углерода этильной группы и возникновению формально прежней, а по существу новой

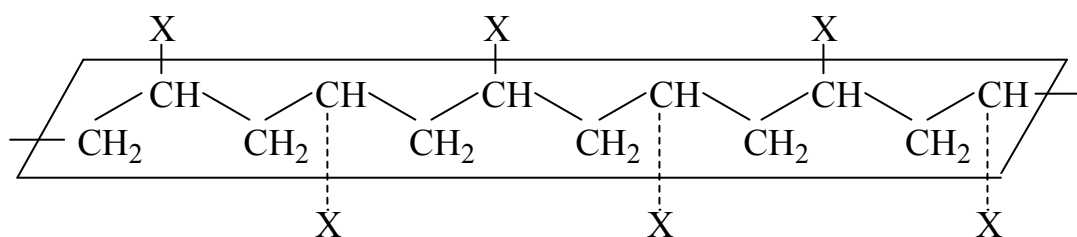
структуры исходного каталитического комплекса трихлорида титана и триэтилалюминия. В нем с атомами титана и алюминия соединен теперь атом углерода молекулы мономера. Эта перестройка и лежит в основе *стереоспецифического катализа* при ионно-координационной полимеризации. Следующая молекула мономера вступает в реакцию таким же образом, как и первая, и происходит постепенное вытеснение образующейся полимерной молекулы из структуры комплексного катализатора. При этом заместитель при атоме углерода в молекуле мономера сохраняет строго определенное пространственное расположение относительно плоскости основной цепи:



Для монозамещенных мономеров винилового ряда возможны два вида стереорегулярных структур, которые образуются при ионно-координационной полимеризации. Они определяются положением заместителя (X) относительно плоскости основной цепи. Изотактическая структура образуется, когда все заместители X расположены строго по одну сторону от плоскости основной цепи макромолекулы:



Синдиотактическая структура образуется при правильном чередовании положений заместителей X относительно плоскости основной цепи полимера:



Полимеризация диеновых мономеров на катализаторах Циглера - Натта протекает несколько иначе и включает в качестве начальной стадии образование *π-аллильного комплекса* мономера с атомом переходного металла. Последний является активным центром каталитической системы, где и протекает рост цепи полимера. Он проходит по тому же принципу - вытеснение каждого предыдущего мономерного звена последующим при подходе следующей мономерной молекулы к каталитическому комплексу.

Обрыв цепи происходит в результате отщепления растущей полимерной макромолекулы от каталитического комплекса, передачи цепи на мономер или при реакции с молекулой триалкилалюминия, не связанного с хлоридом титана. Катализатор вновь начинает реакции роста новых цепей и таким образом действует многократно. В реальных промышленных условиях происходит постепенное отравление катализатора вследствие побочных реакций, и его необходимо периодически заменять.

Кроме хлоридов переходных металлов в качестве активных составных частей катализаторов Циглера - Натта применяют бромиды, иодиды, а также алкоксипроизводные (тетрабутоксид-титан) и др.

Для диеновых мономеров рассматриваемые каталитические системы обеспечивают формирование пространственно регулярных полимеров различных структур. Наиболее важной в практическом отношении является структура *1,4-цис*, обеспечивающая проявление высокоэластических свойств полибутадиена и полиизопрена в широком температурном интервале (от -110 и -72°C соответственно до температур текучести свыше 100°C).

Таблица 1. Типы структур полибутадиена и полиизопрена, получаемые на катализаторах Циглера - Натта

Каталитическая система	Молярное отношение компонентов	Содержание структурных звеньев, мол. доли, %		
		<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2-
в полибутадиене				
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiI}_4$	5	92	4	4
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-VC1}_4$	2	-	95-100	-
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiCl}_4$	1	49	49	2
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	3	10	-	90
в полиизопрене				
		<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	3,4-
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiCl}_4$	1	95	-	4
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-VC1}_3$	2	-	95-100	-
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-Ti}(\text{OR})_4$	5	-	-	95

Примеры формирования различных структур у этих полимеров в зависимости от состава катализаторов Циглера-Натта приведены в таблице 1.

Полидиены с преимущественным содержанием структуры *цис*-1,4 представляют широкий практический интерес и получают в промышленности как многотоннажные каучуки массового применения.

4.2. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ ВИНИЛОВЫХ И ДИЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ И ЕЕ ПРИЧИНЫ

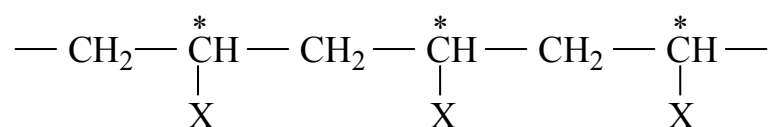
Ионно-координационная полимеризация позволяет получать полимеры винилового и диенового рядов не только с регулярным химическим чередованием звеньев мономеров в цепи («голова к хвосту»), но и с регулярным расположением в пространстве заместителей при атоме углерода. Это ведет к резкому улучшению физико-механических свойств стереорегулярных полимеров, а также, в ряде случаев, к их химической стабильности.

Если в молекуле полимера регулярно чередуются звенья мономера, но отсутствует правильное пространственное расположение заместителей вдоль

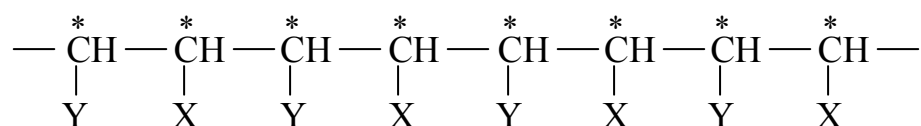
углеродной цепи, такие полимеры называют *атактическими*. При правильном чередовании в пространстве заместителей при атомах углерода в насыщенной основной цепи или правильном расположении метиленовых групп относительно плоскости двойной связи в цепи полимеры называют стереорегулярными.

Причины, вызывающие *цис*- и *транс*-изомерию диеновых полимеров, в которых звенья мономера соединены в 1,4-положении, заключаются в том, что двойная связь в полимерной цепи имеет форму плоскости, относительно которой положение присоединенных к ней групп $-CH_2-$ жестко фиксировано в той же полимерной цепи при синтезе и не может быть изменено без химического разрушения двойной связи. Это и определяет различие физических свойств стереоизомеров. Существование изомерии при двойной связи у органических низкомолекулярных соединений широко известно в органической химии (малеиновая и фумаровая кислоты и др.).

Стереοизомерия в ряду замещенных виниловых полимеров имеет более сложную природу. После полимеризации монозамещенных виниловых мономеров в углеводородной цепи полимера появляется асимметричный углеродный атом в каждом мономерном звене:



Если же мономер содержит два заместителя при разных атомах углерода, то после полимеризации в цепи появляются два асимметричных атома углерода в каждом мономерном звене:



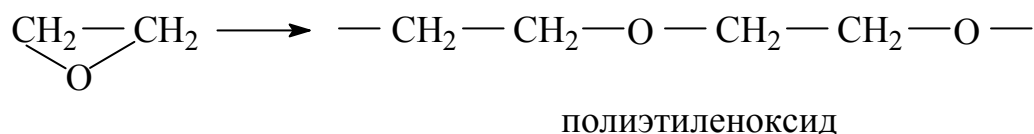
Наличие асимметричных атомов углерода ведет к возникновению другой формы стереοизомерии, связанной с существованием *d*- и *l*-изомеров

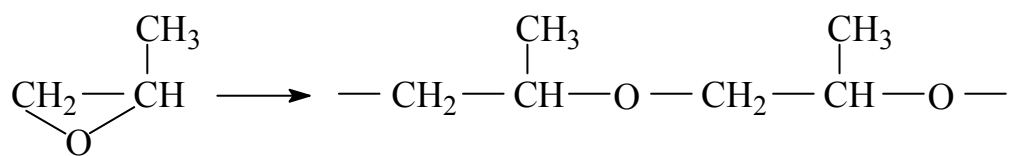
в соответствии с пространственным расположением четырех разных заместителей при одном атоме углерода в молекуле органического соединения. Эти четыре разных заместителя у каждого атома углерода в цепи - водород, группа X (или Y), два разных по длине участка цепи макромолекулы влево и вправо от выбранного атома углерода. Однако в обычных углеводородных полимерах эта изомерия не доходит до способности вращать плоскость поляризации, как это имеет место у индивидуальных *d*- и *l*-изомеров простых органических соединений (например, молочные кислоты и др.). Существование же изо- и синдиотактических структур у однозамещенных этиленовых углеводородов или дитактических у двузамещенных приводит к существенным различиям их физических и механических свойств. Еще более ярко эти различия выражены у *цис*- и *транс*- 1,4-полидиенов.

4.3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛОВ

Одним из перспективных направлений использования ионной и ионно-координационной полимеризации является полимеризация циклических мономеров за счет разрыва σ -связи в цикле и образования полимера линейной природы.

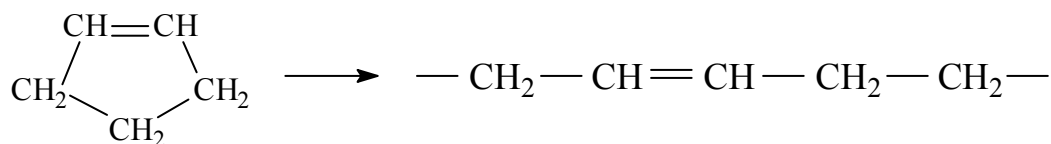
Циклические момеры могут полимеризоваться по ионному механизму (например, оксид этилена, триоксан, ϵ -капролактам с металлическим натрием, оксид пропилена). При разрыве кольца происходит восстановление тех же типов связей за счет соединения двух, трех и т.д. разорванных колец в цепь:





полипропиленоксид

В такие реакции легко вступают некоторые циклоолефины, например циклопентен:



Получающийся полипентенамер содержит в каждом мономерном звене одну двойную связь, разделенную тремя метиленовыми группами в случае регулярного соединения звеньев по типу «голова к хвосту». Различия в свойствах между *цис*- и *транс*-изомерами у этого полимера не столь существенны, как у изомеров полибутадиена или полиизопрена. В частности, *транс*-1,5-полипентенамер является хорошим эластомером.

Применяемые для синтеза катализаторы Циглера - Натта определяют структуру получающегося полимера: с производными молибдена формируется *цис*-структура; титана, вольфрама - *транс*-.

В заключение отметим, что ионно-координационная полимеризация лучше, чем рассмотренные выше виды полимеризации, обеспечивает возможность получения полимеров заданной регулярной структуры и молекулярно-массового распределения. Это определяется координирующим действием комплексных каталитических систем в элементарном акте синтеза: каждая молекула мономера внедряется в структуру каталитического комплекса, а растущая цепь удаляется от него. Наиболее распространенными каталитическими системами в этом виде цепной полимеризации являются комплексы галогенидов металлов переменной валентности с алкилпроизводными алюминия, π -аллильные комплексы металлов переменной валентности, оксидно-хромовые катализаторы. Они обеспечивают регулярное построение каждой макромолекулы полимера, а

часто и формирование кристаллических структур из нескольких макромолекул. У полимеров α -замещенных этиленовых углеводородов образуются изо- и синдиотактические структуры, у полимеров диенов - *цис*- и *транс*-изомеры. Особым видом ионной и ионно-координационной полимеризации является полимеризация циклических мономеров, проходящая за счет разрыва σ -связи в цикле мономера с образованием линейных макромолекул.

5. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

При полимеризации смеси двух мономеров в структуре каждой макромолекулы содержатся звенья одного и другого мономера. Такой полимер называют *сополимером*, а процесс его синтеза - *сополимеризацией*. Закономерности сополимеризации значительно сложнее, чем гомополимеризации, так как практически нельзя найти два мономера, которые обладали бы одинаковой реакционной способностью по отношению к инициаторам или катализаторам полимеризации. Так, например, при фракционировании сополимера винилхлорида с винилацетатом, полученного из эквимолярной смеси мономеров, было обнаружено, что ни одна из фракций не содержала сополимер такого же состава, а большинство было обогащено винилхлоридом. Малеиновый ангидрид один почти не полимеризуется, но легко сополимеризуется со стиролом и винилхлоридом.

5.1. СТРУКТУРА СОПОЛИМЕРОВ

В соответствии с характеристиками трех различных случаев сополимеризации мономеров со стиролом по свободнорадикальному механизму получающийся сополимер имеет структуру статистического (1), чередующегося (2) или не образуется (3), а винилацетат и стирол дают свои гомополимеры.

Таким образом, при сополимеризации можно ввести в структуру сополимера звенья мономера, который вообще не способен к гомо-

полимеризации (малеиновый ангидрид), но нельзя получить сополимер из двух мономеров, каждый из которых способен полимеризоваться, но реакционноспособности их так сильно различаются, что они образуют отдельно гомополимеры из каждого мономера (стирол и винилацетат).

Другие примеры радикальной сополимеризации различных пар широко распространенных мономеров для производства сополимеров приведены в таблице 2.

Таблица 2. Примеры значений констант сополимеризации некоторых пар мономеров

Мономер M_1	Мономер M_2	Константы сополимеризации		
		r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
Стирол	Метилметакрилат	0,52	0,46	0,24
Стирол	Бутадиен	0,78	1,39	1,08
Этилен	Винилацетат	1,08	1,07	1,16
Винилацетат	Винилхлорид	0,23	1,68	0,39
Акрилонитрил	Бутадиен	0,05	0,35	0,02

В приведенном примере сополимеризации этилена с винилацетатом сополимер получить удастся, так как значения r_1 и r_2 лишь незначительно превышают 1. Состав сополимера в этом случае близок к составу исходной смеси мономеров.

Произведение констант сополимеризации $r_1 \cdot r_2$ также является важной характеристикой процесса сополимеризации, так как позволяет сравнивать между собой разные сополимеризующиеся системы по их относительной активности.

В случаях свободнорадикальной сополимеризации значения констант сополимеризации определяются практически целиком реакционной способностью мономеров и не зависят от типа иницирующей системы. Если же сополимеризация осуществляется по ионному механизму, то тип каталитической системы, полярность среды существенно влияют на значения

констант сополимеризации, а следовательно, на состав, структуру и свойства образующегося сополимера. Это иллюстрируется на рисунке 1 для уже упоминавшейся смеси мономеров стирола и метилметакрилата, способной сополимеризоваться по трем различным механизмам (радикальному, катионному и анионному).

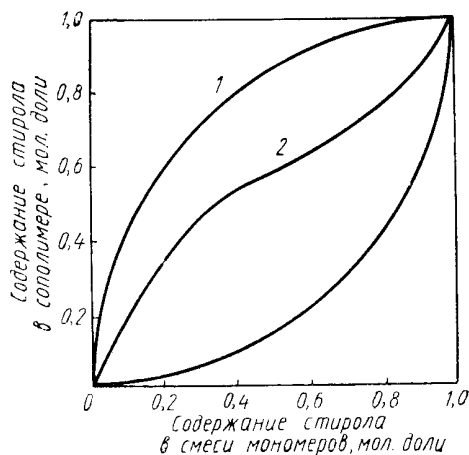


Рис 1. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров при сополимеризации стирола с метилметакрилатом различными способами: 1 - катионная (катализатор - тетрагидрид олова); 2 - свободнорадикальная (инициатор - пероксид бензоила); 3 - анионная (катализатор - металлический натрий)

Как видно, в соответствии с приведенными в таблице 2 значениями констант сополимеризации r_1 и r_2 для этой пары мономеров в случае свободнорадикальной сополимеризации образуется статистический сополимер, причем его состав близок к составу смеси мономеров ($r_1 < 1$ и $r_2 < 1$). При катионной сополимеризации с хлоридом олова в качестве катализатора состав сополимера обогащается стиролом ($r_1 > 1$, $r_2 < 1$) во всей области составов смеси мономеров. Следовательно, стирол более реакционноспособен при катионной сополимеризации. Наоборот, при анионной сополимеризации с металлическим натрием в качестве катализатора состав сополимера обогащен метилметакрилатом ($r_1 < 1$, $r_2 > 1$), т.е. последний более реакционноспособен в реакциях анионной сополимеризации.

Таким образом в зависимости от типа полимеризации (радикальная, катионная или анионная) из одного и того же состава исходной смеси мономеров - метилметакрилата и стирола - получится сополимер близкого состава (свободнорадикальная сополимеризация), с бóльшим содержанием

стирола (катионная полимеризация) или с бóльшим содержанием метилметакрилата (анионная полимеризация).

Рассмотрим еще один важный случай сополимеризации, приводящий к получению блок-сополимеров. Структура их резко отличается от структуры статистических и альтернантных сополимеров и представляет собой связанные химически большие по протяженности участки, состоящие из одного и другого мономеров. На протяжении одной макромолекулы таких участков может быть два или три, так что каждый из них по существу эквивалентен макромолекулам соответствующих гомополимеров.

В случае статистической сополимеризации участки макромолекулы, состоящие преимущественно из звеньев одного мономера, могут существовать только, если этот мономер в исходной смеси взят в большом избытке или если после полимеризации им обогащен полимер. Однако получение сополимеров, содержащих участки большой протяженности звеньев одного и затем другого мономера, представляет отдельный практический интерес при разных соотношениях обоих мономеров в исходной смеси. Свойства таких сополимеров могут в одних условиях напоминать свойства гомополимера одного мономера, а в других - другого. В целом их свойства сильно отличаются от свойств каждого гомополимера или сополимера со статистическим распределением звеньев мономера. В блок-сополимере протяженные участки (блоки) каждого мономера расположены вдоль цепи макромолекулы, а в *привитом сополимере* блоки являются боковыми ответвлениями цепей одного мономера от основной цепи из звеньев другого мономера.

Блок-сополимеры получают различными методами, но все они основаны на образовании реакционноспособных центров или функциональных групп на концах макромолекул одного мономера в присутствии полимеризующегося второго мономера. Один из методов их получения - синтез «живых» полимеров при анионной полимеризации с последующим добавлением второго мономера. Так, например, получают

термоэластопласты - блок-сополимеры изопрена или бутадиена со стиролом. После полимеризации стирола с образованием на конце цепи макроаниона добавляют бутадиен, который сополимеризуется с таким блоком полистирола, а на конце цепи остается макроанион. При добавлении новой порции стирола происходит образование третьего блока в пределах одной макромолекулы. Полученные блок-сополимеры (в описанном случае типа СБС: стирол - бутадиен - стирол) обладают ценными свойствами: они прочны и эластичны при комнатной температуре и термопластичны при повышенной (80-100°C). Из них готовят изделия для медицинской промышленности, подошвы для обуви и другие изделия, где не требуется высокая термостойкость, но нужны прочность и высокоэластичность при комнатной и более низких температурах.

Другим способом получения блок-сополимеров является разрыв цепи гомополимера с помощью излучений или механических воздействий с образованием свободных радикалов в месте разрыва цепи. Затем вводится мономер, который полимеризуется на этих радикалах с образованием больших блоков макромолекул, химически связанных с остатками макромолекул исходного полимера.

Наибольшее практическое распространение получил метод синтеза блок-сополимеров типа термоэластопластов путем анионной полимеризации. При этом образуются «живые» блоки каждого из мономеров, и таким образом можно регулировать их длину и порядок чередования в цепи сополимера.

Структурно термоэластопласты типа стирол - бутадиен - стирол содержат концевые полистирольные блоки с молекулярной массой 15-20 тыс. и центральный полибутадиеновый блок с молекулярной массой 50-70 тыс. Таким образом одна макромолекула представляет собой сочетание жестких и гибких участков (рисунок 2).

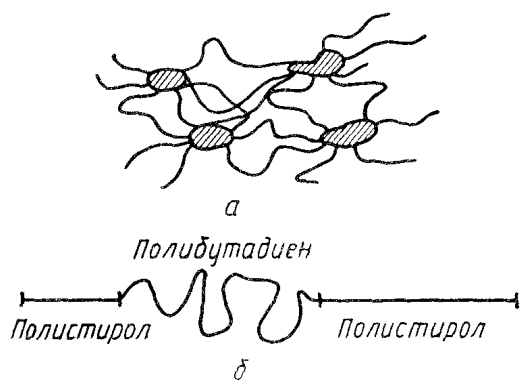


Рис. 2. Схематическое изображение структуры блок-сополимера (а) и его макромолекулы (б)

Жесткие полистирольные участки разных макромолекул образуют плотно упакованные структуры в матрице эластичных полибутадиеновых блоков (обычное молярное соотношение бутадиен – стирол в сополимере 7:3). Эти жесткие участки, называемые *доменами* полистирола, существенно упрочняют всю систему, играя роль *активного наполнителя*. Схематично надмолекулярная структура такого блок-сополимера показана на рисунке 2, а.

Примером статистической сополимеризации, протекающей по катионному механизму, является сополимеризация изобутилена с малым количеством изопрена (до 3 мол. долей в %) для получения бутилкаучука. Она осуществляется в условиях катионной полимеризации изобутилена; звенья изопрена распределяются в молекулярных цепях статистически. Их присутствие обеспечивает возможность вулканизации бутилкаучука, так как гомополимер изобутилена, не содержащий двойных связей в макромолекулах, вулканизоваться не может.

Сополимеризация двух простейших мономеров - этилена и пропилена - осуществляется на катализаторах Циглера - Натта, которые применяются и для получения гомополимеров из каждого из этих мономеров. Интересной особенностью этой сополимеризации является ее статистический характер: в сополимере этилена и пропилена отсутствует регулярность чередования звеньев мономеров и цепях, и расположение групп CH_3 в звеньях пропилена атактичное. Этот сополимер характеризуется высокоэластическими

свойствами в широком температурном интервале, тогда как гомополимеры пропилена и этилена, полученные на подобных каталитических системах, высококристалличны, имеют строго регулярное чередование звеньев в цепи (изо- или синдиотактический полипропилен; линейный полиэтилен) и являются жесткими пластиками. Нарушение регулярности строения, беспорядочное чередование звеньев этих двух мономеров в полимерной цепи обуславливают гибкость макромолекул и их высокоэластичность.

Более сложными по технологическому оформлению, воспроизводству структуры макромолекул, а следовательно, и свойств полимеров являются процессы сополимеризации трех и более мономеров. Таким процессом, например, является получивший широкое промышленное применение процесс получения ударопрочных пластиков АБС - тройных сополимеров акрилонитрила, бутадиена и стирола. Присутствие бутадиеновых звеньев в них обеспечивает высокую ударопрочность по сравнению, например, с полистиролом. Эти сополимеры получают методами свободнорадикальной полимеризации, и они характеризуются статистическим распределением звеньев мономеров в цепях.

Другой пример тройного сополимера - сополимеризация этилена, пропилена и небольшого количества какого-то третьего мономера с двумя двойными связями (например, этилиденнорборнен), который, распределяясь по цепи статистически (подобно изопрену в бутылкаучуке), обеспечивает возможность вулканизации получаемого эластомера обычными способами благодаря присутствию в макромолекулах двойных связей.

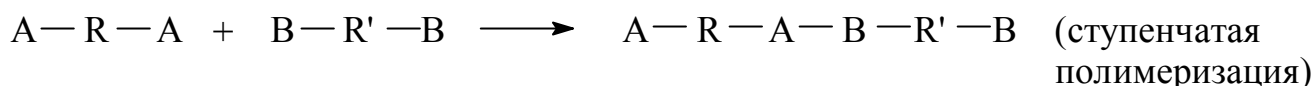
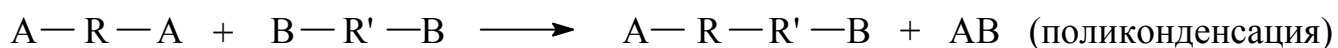
Итак, сополимеризация позволяет резко расширить ассортимент полимеров и широко варьировать их свойства. Чаще она проводится по свободнорадикальному механизму, реже - по ионному. Существенное значение имеет относительная реакционная способность мономеров, оцениваемая по величинам констант сополимеризации. От нее зависит различие состава сополимера и исходной смеси мономеров, характер распределения звеньев каждого из мономеров в макромолекуле сополимера.

По последнему признаку сополимеры делятся на статистические, альтернантные, блок- и привитые. При одном и том же соотношении звеньев мономеров в макромолекулах сополимеров их свойства резко различаются в зависимости от указанного характера чередования этих мономерных звеньев.

6. СТУПЕНЧАТЫЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

Как уже указывалось, к ступенчатым процессам получения полимеров относятся поликонденсация и ступенчатая полимеризация.

Эти реакции получения полимеров протекают по концевым функциональным группам мономеров и схематично могут быть изображены следующим образом:



Здесь А и В - функциональные группы двух мономеров, способные реагировать друг с другом с выделением какого-либо простого низкомолекулярного продукта (поликонденсация) или без его выделения, с образованием новой функциональной группы АВ за счет перегруппировки атомов или функциональных групп А и В (ступенчатая полимеризация).

При ступенчатом синтезе полимера его растущая цепь после каждого акта присоединения остается устойчивым соединением, процесс образования полимера протекает ступенями, молекулярная масса нарастает постепенно.

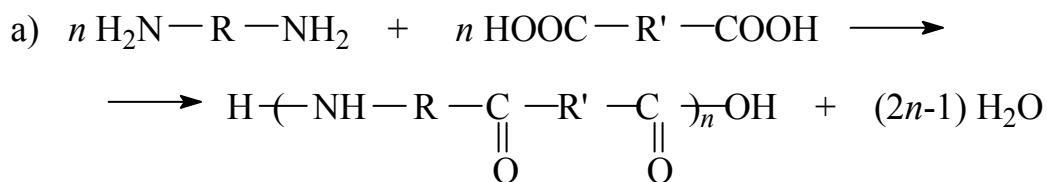
6.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ И ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ

При ступенчатой полимеризации и поликонденсации и в просе цепной полимеризации затрачивается разное время на получение высокомолекулярного продукта, т.е. для завершения роста цепи макромолекулы. Например, при поликонденсации, которая протекает по

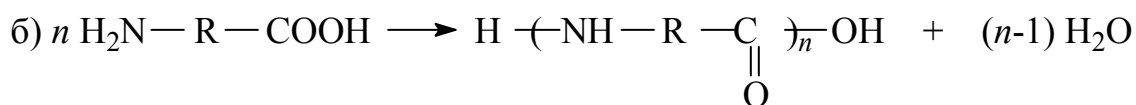
ступенчатой схеме, размер молекулы увеличивается с относительно низкой скоростью: сначала из мономеров образуется димер, затем тример, тетрамер и т.д., которые реагируют друг с другом до полимера. Образование полимера происходит на стадии очень высокой степени завершенности реакции (более 98%), и выход, и молекулярная масса полимера зависят от продолжительности реакции.

Исходные и полученные в результате поликонденсации молекулы устойчивы и могут быть выделены. Однако они содержат на концах реакционноспособные группы и могут участвовать в дальнейших реакциях конденсации друг с другом или с другими мономерами. Это используется в промышленности для получения олигомеров и синтеза из них различных полимеров, в том числе имеющих структуру пространственно-сшитых.

Поликонденсация, в которой участвуют только бифункциональные молекулы, приводит к образованию линейных молекул полимера и называется линейной. Например, образование полиамида:

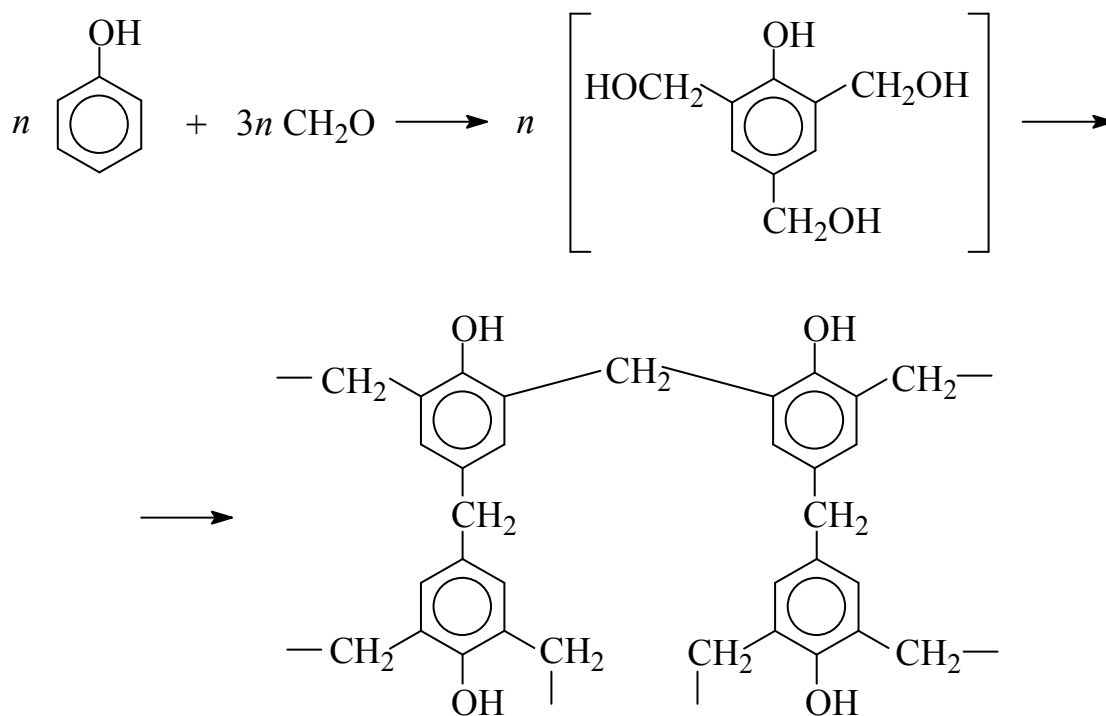


или

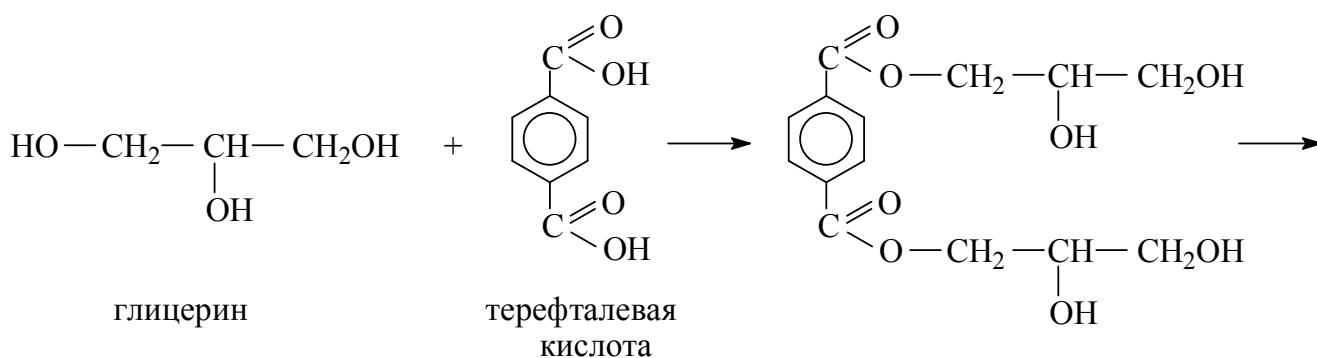


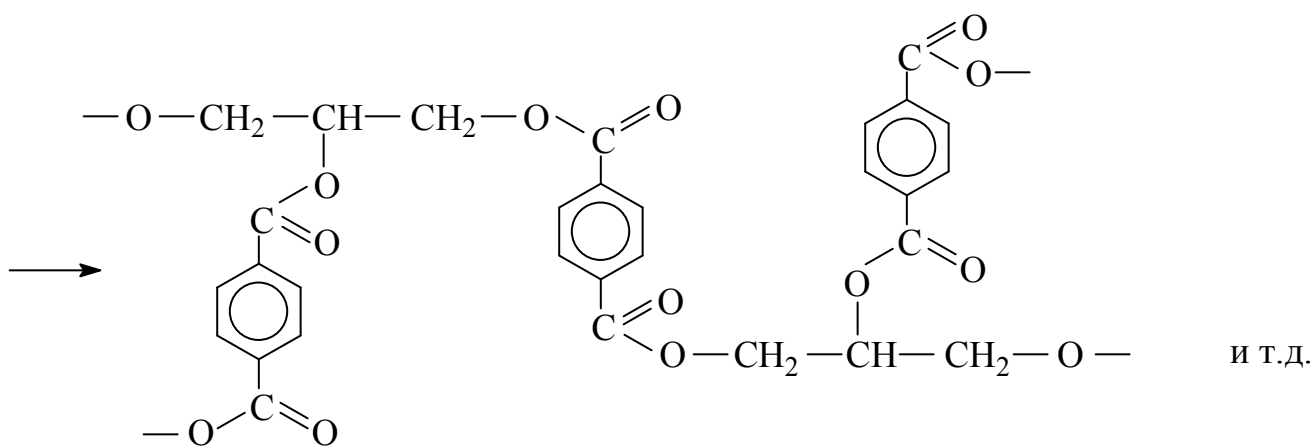
При этом один и тот же принцип построения макромолекул и может быть реализован как при реакции двух различных бифункциональных мономеров (а), каждый из которых содержит только один тип функциональных групп, так и из одного мономера (б), содержащего оба типа функциональных групп. Случай (а) отвечает процессу сополиконденсации, случай (б) - гомополиконденсации.

Процесс поликонденсации, в котором участвуют молекулы с тремя или большим числом функциональных групп, приводит к образованию разветвленных или трехмерных (сетчатых, сшитых) структур и называется *трехмерной* поликонденсацией. Например, образование фенолформальдегидных смол:

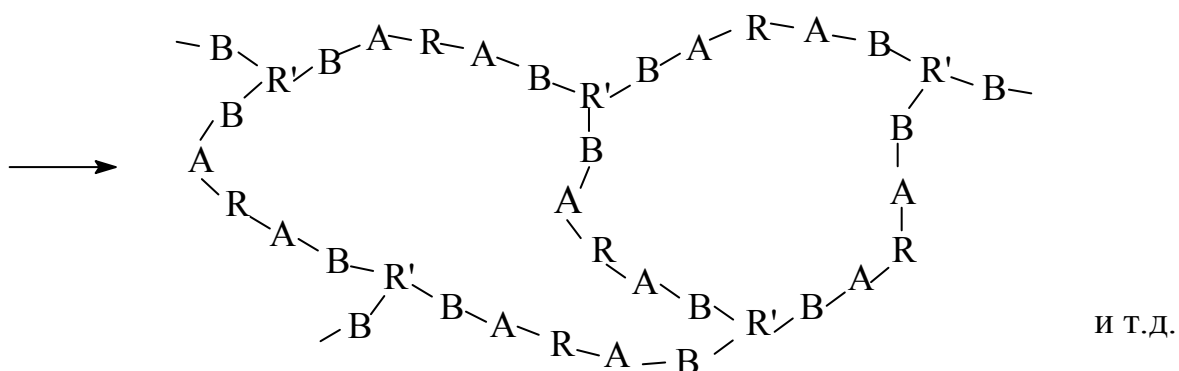
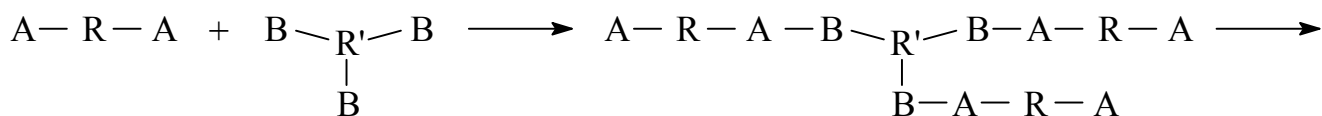


Аналогичным процессом является поликонденсация глицерина и фталевой кислоты (глифталевые смолы), силантриолов и др.

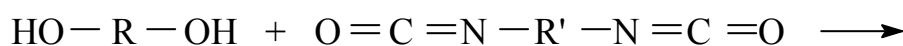


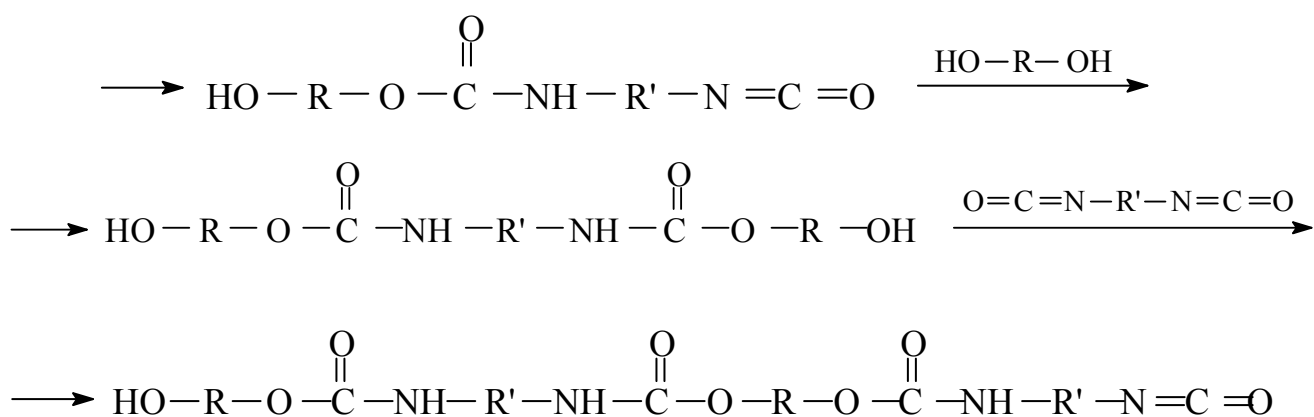


В этих реакциях вначале образуются разветвленные структуры полимерных макромолекул, которые затем соединяются в циклы, формируется сетчатая структура. Трехмерную реакцию ступенчатого синтеза можно представить следующей схемой:

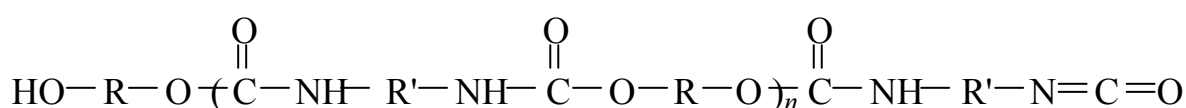


Ступенчатая (или миграционная) полимеризация (полиприсоединение) по своим закономерностям и структуре образующегося полимера сходна с поликонденсацией. Присоединение каждого последующего мономера к растущей цепи, которая тоже является устойчивой частицей, осуществляется путем перемещения (миграции) водорода. Такой процесс имеет место при синтезе полиуретанов из изоцианатов и гликолей:



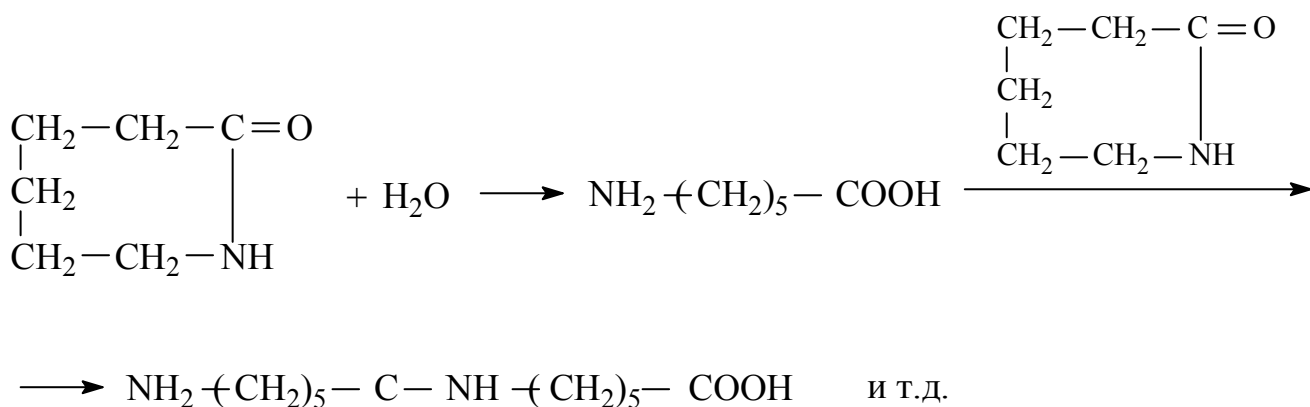


и т. д. до образования полимера структуры



В отличие от поликонденсации при ступенчатой полимеризации не происходит выделения низкомолекулярного побочного продукта реакции. Если заменить гликоль многоатомным спиртом (глицерин, пентаэритрит и др.) или диизоцианат триизоцианатом, то получают пространственные полимеры; реакция их образования аналогична реакции трехмерной поликонденсации.

Полимеризация за счет раскрытия циклов мономерных молекул также часто протекает по механизму ступенчатых реакций (например, полимеризация ϵ -капролактама). Активируют этот процесс небольшие количества воды, кислоты, основания:

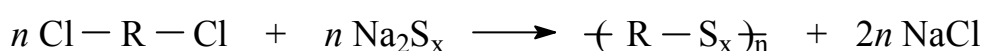


Как видно, активатор присоединяется только к первой молекуле мономера, а в процессе роста цепи происходит перемещение функциональных групп к концу цепи, т.е. идет *миграционная полимеризация*.

Ступенчатые процессы синтеза полимеров разделяются на *равновесные* и *неравновесные реакции*. Пример равновесной реакции - указанный выше синтез полиамида из диамина и двухосновной кислоты или из аминокислоты. Выделяющийся низкомолекулярный продукт - вода - может реагировать с амидными группами и в результате гидролиза образуются исходные структуры или выделяются низкомолекулярные фрагменты из макромолекул.

Реакция формирования фенолформальдегидных смол сетчатого строения представляет собой пример неравновесной реакции. Выделяющиеся вода и формальдегид не могут вновь реагировать соответственно с простыми эфирными связями или метиленовыми группами между фенольными ядрами и равновесие реакции практически полностью сдвинуто в сторону образования сетчатого полимера. Кроме того, сама сетчатая структура полимера способствует сдвигу реакции вправо, так как система становится нерастворимой и неплавкой. Поэтому ее функциональные группы, даже в тех случаях, когда они могут реагировать с низкомолекулярными компонентами, недоступны для них, и обратная реакция практически не имеет места.

Выделяющийся низкомолекулярный продукт реакции линейной поликонденсации, не способный к реакции с образовавшимися функциональными группами в макромолекулах полимера, является также причиной неравновесности реакции синтеза полимера, даже если система не теряет своей растворимости и плавкости. Такой случай наблюдается при синтезе полисульфидных эластомеров из α , ω -дигалогенпроизводных углеводов и полисульфида натрия:



Наконец, если выделяющийся низкомолекулярный компонент находится в газообразном состоянии и выделяется при реакции

функциональных групп двух мономеров, не смешивающихся друг с другом на границе раздела фаз этих компонентов, то таким образом тоже обеспечивается неравновесность реакции. Такое явление наблюдается, например, при синтезе полиамидов дихлорангидридов кислот и диаминов:

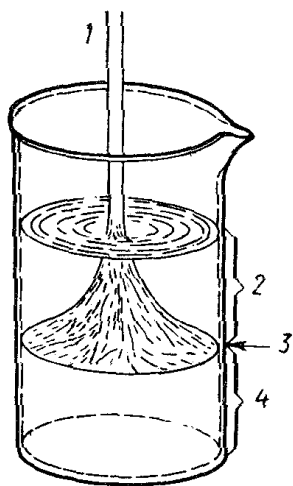
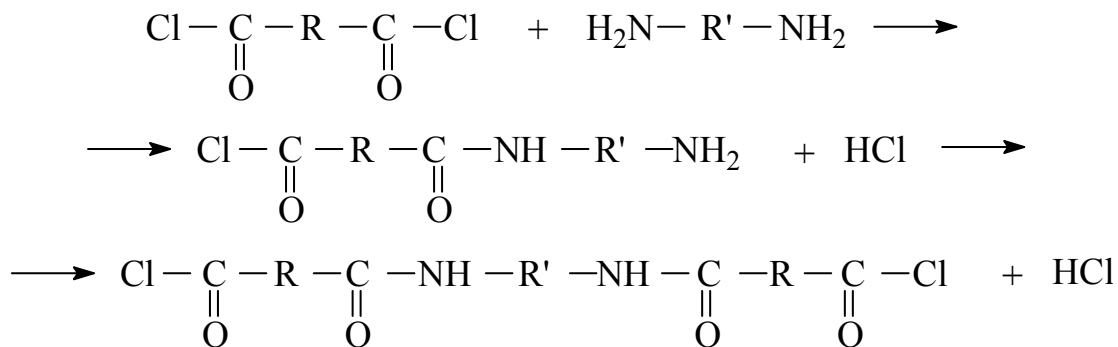


Рис. 3. Межфазная поликонденсация с образованием полиамидной пленки на границе раздела фаз растворов мономеров:
 1 - сплюснутая пленка; 2 - раствор диамин в воде; 3 - полимерная пленка, образующаяся на границе раздела фаз; 4 - раствор дихлорангидрида дикарбоновой кислоты в органическом растворителе

Реакция образования полимера в этом случае проходит в узкой области - на границе раздела фаз двух несмешивающихся растворов мономеров. Образующийся в виде тонкой пленки полиамида полимер можно непрерывно удалять механическим путем, что позволит провести реакцию в практически неравновесных условиях до полного исчерпания мономеров (рисунок 3).

Обратимые (равновесные) и необратимые (неравновесные) реакции синтеза полимеров по ступенчатому механизму количественно характеризуются значениями констант равновесия, которые представляют собой отношение константы скорости прямой реакции к константе скорости обратной реакции:

$$K_p = \frac{K_{\text{прям}}}{K_{\text{обратн}}}$$

Обычно принято считать реакцию синтеза полимера равновесной, если $K_p \leq 10^2$, и неравновесной, если $K_p > 10^3$. При промежуточных значениях K_p равновесность оценивается по условиям проведения реакции.

Обратимые (равновесные) реакции синтеза полимеров характеризуются малыми скоростями и большими значениями энергии активации (80-170 кДж/моль). Необратимые (неравновесные) реакции имеют высокие скорости и малые значения энергии активации (8-42 кДж/моль).

В определении закономерностей равновесных, неравновесных, трехмерных реакций синтеза полимеров по типу ступенчатой полимеризации и поликонденсации внесли большой вклад труды советских ученых – В.В. Коршака, Н.С. Ениколопова и их школ.

7. ПЛАСТМАССЫ. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА.

ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ. КЛЕИ

Каждому из трех состояний полимеров - стеклообразному, высокоэластическому и вязкотекучему - соответствует своя область применения. Так, использование каучуков основано на их высокоэластичности, температурный диапазон которой стараются расширить всеми возможными средствами.

Большое место среди синтетических материалов занимают такие вещества, применение которых требует пребывания их в стеклообразном состоянии. Особенно многочисленны среди них синтетические пластические массы. Пластическими массами называют индивидуальные высокополимерные материалы и композиции на их основе, способные под влиянием воздействий переходить в пластическое состояние и при устранении воздействий сохранять заданную им форму. Далек не каждое полимерное вещество является пластмассой. Это название сохраняется за теми из них, которые перерабатываются в изделия без введения

дополнительных компонентов. К таким относятся: политетрафторэтилен, полистирол, полиамиды и др. Однако переработка полимеров зачастую заключается не только в придании материалу определенной формы, но и в создании нового качества. Поэтому чаще пластмассы представляют собой многокомпонентные системы.

Основу синтетических пластмасс образуют высокополимерные соединения, которые за их аморфный характер называют смолами. Они играют роль связующего материала. Для повышения эластичности пластмассы и уменьшения ее жесткости вводят пластификаторы. Обычно это высококипящие низкомолекулярные жидкости, растворяющие полимер (например, эфиры фосфорной и фталевой кислот). Прибавление пластификатора к полимеру снижает T_c и T_m , а значит, придает материалу морозостойкость и облегчает его переработку. Действие его основано на ослаблении межмолекулярных связей в полимере. Например, добавка 30-10% дибутилфталата к поливинилхлориду, у которого эластичность обнаруживается при $+70^\circ\text{C}$, делает его эластичным при обычной температуре.

Важная составная часть композиционных пластмасс - наполнитель. Применение наполнителей снижает стоимость пластмасс и повышает механические свойства изделий из них. В зависимости от характера наполнителя различают слоистые и волокнистые пластмассы. Наполнители волокнистых пластмасс: стекловолокно, хлопковые очесы, древесная крошка, асбест и др. Пластмассы со слоистыми наполнителями прессуют в виде пластин различной толщины, например текстолит, стеклотекстолит, гетинакс (фенолформальдегидные пластмассы, в которых наполнителями служат хлопчатобумажная ткань, стеклоткань и бумага).

Для окраски в пластмассы вводят красители. Иногда добавляют небольшие количества специальных веществ, сообщающих изделиям особые свойства - гидрофобность (водостойкость), стойкость к действию микроорганизмов, плесени и т.д. В производстве пенопластов на основе

полистирола, поливинилхлорида и других в пластмассу вводят порофоры - специальные вещества, способные разлагаться при 100-150°C с выделением большого количества CO₂ или N₂. В результате получается чрезвычайно пористый легкий термо- и звукоизоляционный материал.

В пластмассах сочетаются малая плотность и химическая стойкость с высокими механическими, а также термо- и электроизоляционными свойствами. Они легко обрабатываются. Все это обеспечило пластмассам широкое применение в технике и быту.

Наряду с пластмассами синтетические полимеры применяют для изготовления волокон. Из огромного многообразия полимерных веществ только немногие удовлетворяют условиям, предъявляемым к этой группе материалов. Главные из них: линейная, нитевидная структура молекул полимеров, применяемых для изготовления волокна. Кроме того, волокнообразующие полимеры должны отличаться довольно высокой степенью полимеризации, обуславливающей эластичность волокон. Наконец, полимеры должны плавиться при достаточно высокой температуре без разложения или образовывать концентрированные прядильные растворы. Наиболее распространенные полиамидные волокна: капрон (СССР), нейлон (США), перлон (ГДР), силон (Чехословакия); полиэфирные волокна: лавсан (СССР), терилен (Англия); полиакрилонитрильные волокна: нитрон (СССР), кашмилон (Япония); поливинилхлоридные волокна: хлорин (СССР). Благодаря высокой прочности, эластичности, большому сопротивлению к истиранию, стойкости к гниению из синтетических волокон изготавливают рыболовные сети, морские тросы, канаты, кордную ткань и т.д.

Уже отмечалось, что важнейшая особенность полимеров - способность к пленкообразованию. Это свойство используется в производстве лаков и клеев. Производство синтетических лаков и клеев основано на растворимости полимеров в органических растворителях. Высыхание пленки и образование блестящего эластичного покрытия (лаки) или прочного шва (клеи) происходит либо только в результате испарения растворителя, либо

может быть связано с превращением линейной структуры макромолекул в трехмерную. Последние превращения протекают при нагревании, под действием света, кислорода воздуха, а также в присутствии катализаторов. Выбор синтетических смол для покрытия и склеивания различных материалов определяется рядом свойств полимера: адгезией (прилипаемость к покрываемому или склеиваемому материалу), эластичностью, механической прочностью, нерастворимостью, термостойкостью и т.д.

В радиоэлектронной технике широко используют электротехнические лаки. Применение этих лаков обусловлено наличием у них определенного уровня электрических свойств. К электротехническим лакам относятся, например, пигментированные эмали (лаки, в состав которых вводится пигмент). Если в качестве пигмента используется углерод (сажа), то удельное поверхностное сопротивление высохшей пленки лака может понизиться до 10^4 Ом. Чаще электротехнические лаки применяют из-за их электроизоляционных свойств. Высокими электроизоляционными свойствами обладают, например, полистирольные лаки (растворитель - бензол), которые используют в производстве высокочастотной аппаратуры.

Поливинилхлоридные лаки стойки. Они служат для защиты изоляции в атмосфере, содержащей кислотные пары и другие агрессивные вещества.

Хорошей адгезией к металлам обладают эскапоновые лаки, представляющие собой растворы синтетических каучуков в органических растворителях с добавкой катализатора и других веществ.

Высокими диэлектрическими свойствами и стойкостью к нагреванию до 400°C отличаются кремнийорганические лаки - растворы полиорганосилоксановых смол чаще всего в толуоле.

Из клеев хорошими электроизоляционными свойствами и повышенной нагревостойкостью (180°C) обладают клеи БФ - смесь поливинилацеталей и фенолформальдегидных смол. Они морозостойки (-60°C) и стойки к вибрациям. Полиэфироуретановый клей ПУ-2 пригоден для склеивания металлов, пластмасс, силикатного и органического стекла, дерева, резины,

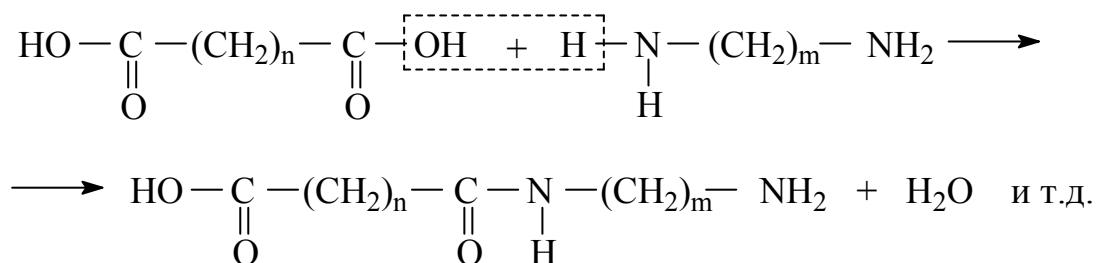
тканей и других материалов. К настоящему времени созданы клеи на основе почти всех видов полимерных материалов.

8. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ. ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Поликонденсацией называется реакция соединения молекул одного или разных мономеров, происходящая в результате взаимодействия их функциональных групп и сопровождающаяся выделением побочных низкомолекулярных веществ (H₂O, HCl, CO₂ и др.). Характер и количество функциональных групп исходных соединений оказывают большое влияние на строение и свойства полимеров. Вот некоторые из функциональных групп, обеспечивающие возможность участия веществ в процессе поликонденсации:

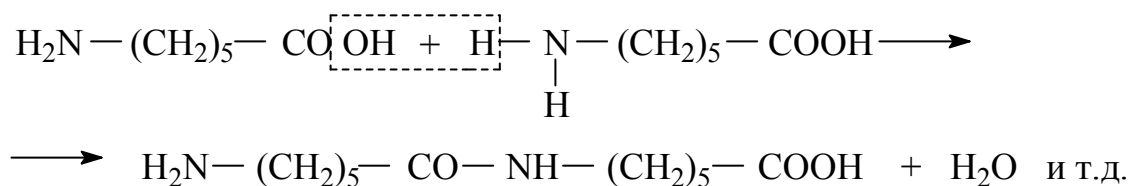
- 1) функциональная группа спиртов – гидроксил -ОН;
- 2) функциональная группа карбоновых кислот – карбоксил -СООН;
- 3) функциональная группа аминов – аминогруппа -NH₂;
- 4) функциональная группа галогенангидридов карбоновых кислот $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{Hal} \end{array}$
- 5) функциональная группа альдегидов $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{H} \end{array}$

При взаимодействии двух молекул мономера подвижные атомы их функциональных групп отщепляются, образуя низкомолекулярные соединения, а за счет образования свободных валентностей соединяются остатки молекул. Например, поликонденсация дикарбоновых кислот с диаминами приводит к образованию цепного строения полиамидов:

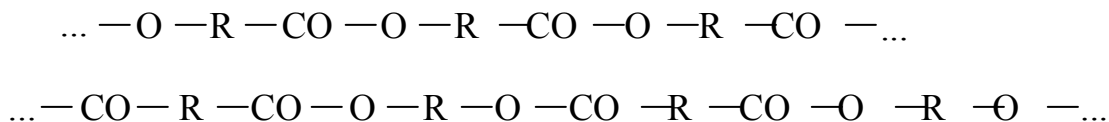


Цепочки полиамидов построены из метиленовых -CH₂- групп, чередующихся с амидными группировками $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{||} \\ \text{N} \\ | \\ \text{H} \end{array} -$. Полиамиды можно полу-

чать и поликонденсацией аминокислот, например аминокaproновой кислоты:



Поликонденсацией оксикислот HO-R-COOH , содержащих гидроксильную и карбоксильную группы на концах молекулы, а также поликонденсацией двухосновной кислоты HOOC-R-COOH и двухатомного спирта HO-R-OH получают полиэфиры:



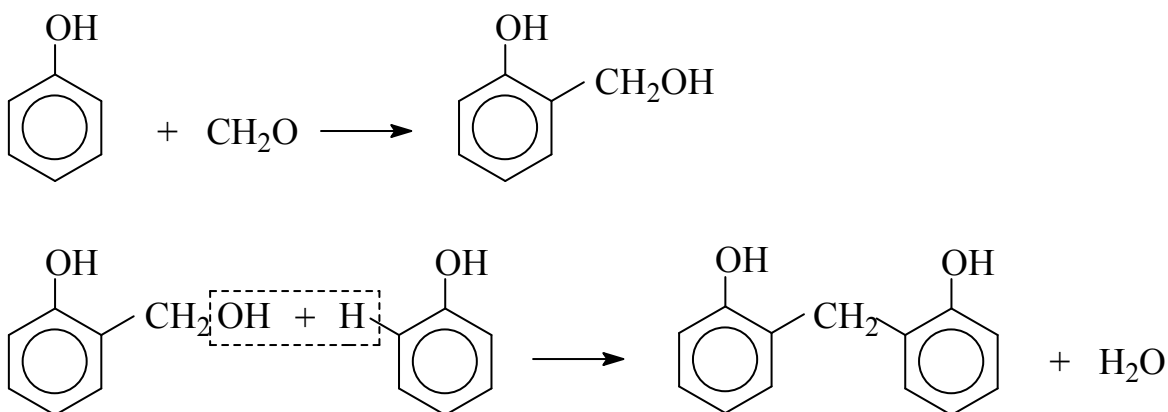
Образование их сопровождается выделением воды.

Из разобранных примеров видно, что линейные полимеры при поликонденсации получаются, если в молекулах мономера две функциональные группы. Процесс протекает по ступенчатому механизму с образованием устойчивых промежуточных соединений и требует затраты энергии активации в каждой его стадии. В течение реакции низкомолекулярные продукты удаляют во избежание протекания процесса в обратном направлении. Из-за выделения низкомолекулярных веществ состав полимера, полученного поликонденсацией, не совпадает с элементарным составом исходного мономера.

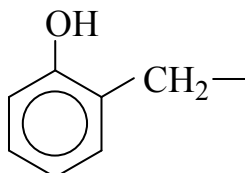
Если молекулы исходных мономеров содержат три функциональные группы и более, то при поликонденсации их образуется полимер пространственной структуры с множеством поперечных связей между цепными макромолекулами. Важнейшие из них фенолформальдегидные смолы. Их получают поликонденсацией фенола с формальдегидом. Возможность образования пространственного полимера в результате этого процесса обусловлена способностью атомов водорода, находящихся в *орто*-

и *para*-положениях по отношению к гидроксильной группе фенола, замещаться другими атомами.

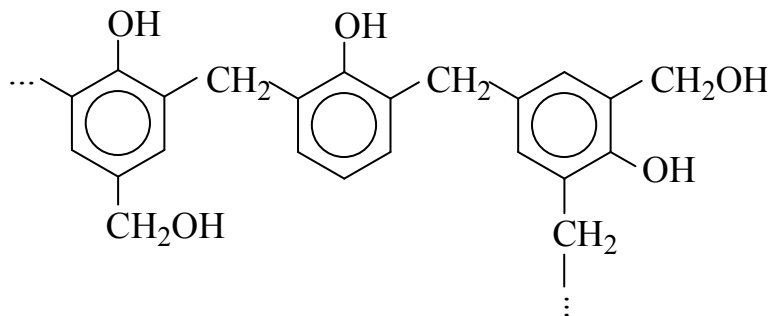
Таким образом, фенол - трифункциональное соединение. В зависимости от природы катализатора и от соотношения фенола и формальдегида продуктами реакции между ними могут быть различные вещества. При избытке фенола получается термопластичный полимер линейного строения, называемый новолачной смолой. Образование его протекает по схеме



Звеном новолачного полимера является группа



При избытке формальдегида на первой стадии процесса (стадия А) образуется смола линейной структуры с большим числом метилольных групп -CH₂OH, связанных с бензольным кольцом:



Смола в стадии А, называемая резолом, сохраняет способность растворяться в спиртах и плавиться при нагревании. Это смесь

низкомолекулярных продуктов. При дальнейшем течении процесса (в стадии В) структура полимера становится сетчатой. Пока пространственная сетка остается мало развитой, полимер сохраняет способность набухать в спиртах, но растворимость уже им утрачена. Продукт поликонденсации в стадии В называется резитолом. При дальнейшем нагревании резитол превращается в резит (стадия С) - твердый продукт, неплавкий и нерастворимый. Термореактивность резита связана с развитием пространственной структуры. Поэтому поликонденсацию фенолформальдегидной смолы проводят в два этапа. Вначале получают плавкие и растворимые резола, а превращение их в резиты совмещают с изготовлением изделий.

В электро- и радиотехнике фенолформальдегидные смолы используют как конструкционно-изоляционный материал. На их основе изготавливают высоковольтные гетинаксы и текстолиты, корпуса аппаратов и приборов и другие детали.

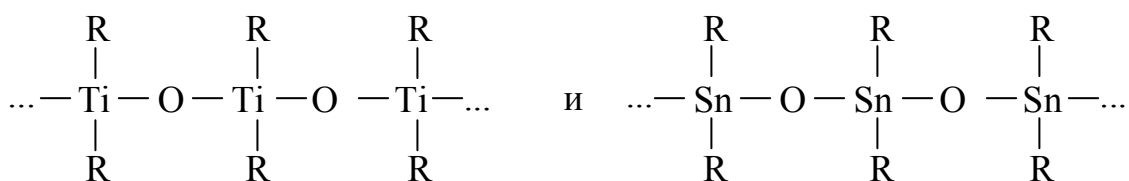
Фенолформальдегидные смолы - основа некоторых ионитов, в частности КУ-1, который получается в результате поликонденсации *para*-фенолсульфо кислоты $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ с формальдегидом в кислой среде. Катионит КУ-1 представляет собой продукт превращения фенолформальдегидной смолы, в бензольных кольцах которой находятся сульфогруппы $-\text{SO}_3\text{H}$ в *para*-положении относительно гидроксила.

Фенолформальдегидные смолы входят в состав клеев, эмалей, пропиточных электроизоляционных лаков. Например, хороший лак для производства стеклотекстолита и гетинакса готовят из смол фенолформальдегидной (30 мас. ч.) и эпоксидной (70 мас. ч), растворенных в спиртотолуольной смеси. Фенолформальдегидная смола в этой композиции является медленно действующим отвердителем.

Эпоксидными называются смолы, образующиеся при сочетании соединений, содержащих эпоксигруппу $\text{C}=\text{C}$

(например, эпихлорин $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$), с фенолами, спиртами, аминами и пр.

Методы поликонденсации широко используют для синтеза элементарноорганических полимеров. Этим названием объединяют полимеры, построенные из углеводородных звеньев в сочетании с гетероатомами (от греч. *гетерос* - иной), за исключением атомов азота, кислорода и серы. Примером металлоорганических полимеров могут служить

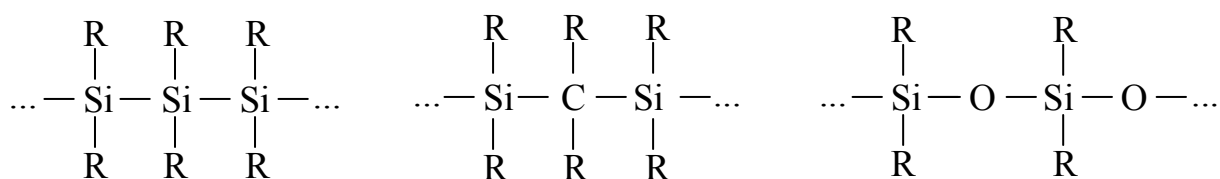


полититаноксан

полистананоксан

Чрезвычайно разнообразны кремнийорганические соединения (полимеры), сочетающие термическую устойчивость, характерную для неорганических веществ, с эластичностью и растворимостью органических высокомолекулярных соединений. Большой вклад в разработку методов получения кремнийорганических полимеров внесен советским ученым К.А. Андриановым, удостоенным Государственной премии за эти работы.

В зависимости от характера звеньев различают

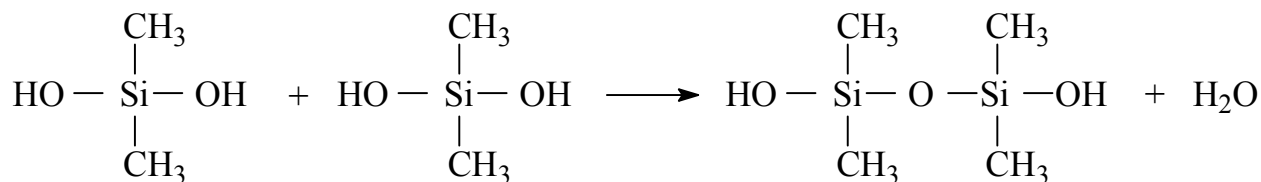
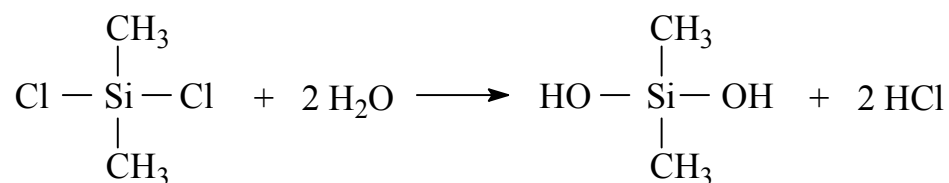


полисилан

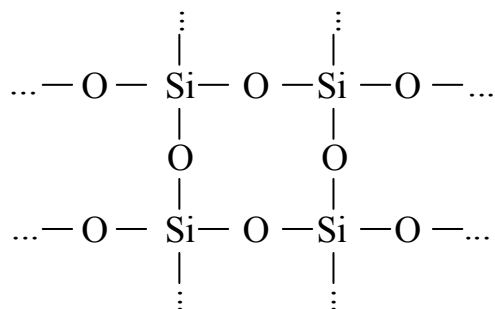
поликарбосилан

полисилоксан

Полисилоксаны можно получить из хлорпроизводных алкилсиланов методом гидролитической конденсации. Реакция протекает в две стадии:



При поликонденсации три- и тетрафункциональных мономеров образующийся полимер утрачивает эластичность, становится жестким вследствие образования пространственной структуры кварца:



Уменьшение числа способных окисляться алкильных групп повышает термическую стойкость полисилоксанов. Подбор мономеров дает возможность широко варьировать свойства получаемых продуктов, которые находят применение в качестве морозостойких и термостойких смазочных материалов, защитных покрытий, диэлектриков для пропитки конденсаторов, эластомеров для производства резины, эксплуатируемой в интервале от -90 до +250⁰С.

В условиях космоса (высокий вакуум) возникают очень большие трудности в работе подвижных металлических соединений (подшипники, трущиеся гладкие поверхности, кабельные разъемы). Из-за взаимной диффузии металлов друг в друга в условиях очень высокого вакуума происходит «сваривание» поверхностей. Для предотвращения этого применяют специальные силиконовые смолы.

9. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ.

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

9.1. КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

В отличие от низкомолекулярных веществ для полимеров характерны только конденсированные агрегатные состояния: жидкое и твердое. В газообразном состоянии они не могут существовать, так как при нагревании разлагаются или сгорают задолго до достижения температуры кипения. Переход полимеров из жидкого в твердое состояние осуществляется путем кристаллизации или стеклования, в результате чего образуются кристаллические или аморфные полимеры.

Далеко не многие полимеры способны кристаллизоваться. Кристаллическая структура полимера предусматривает наличие дальнего порядка в расположении как отдельных звеньев, так и самих цепей. Отсюда вытекает необходимость некоторых условий, обеспечивающих процесс кристаллизации.

Важнейшее условие - строение макромолекул полимера: цепная макромолекула должна быть регулярной, так как в этом случае дальний порядок в расположении звеньев вдоль оси цепи заложен в самой структуре ее. Нерегулярные полимеры не способны кристаллизоваться. Так как процесс кристаллизации связан с организацией структурных элементов макромолекул, то достаточная гибкость цепей - другое необходимое условие кристаллизации. Кристаллизация полимеров с жесткими цепями затруднена. Кроме того, гибкость макромолекул сильно зависит от температуры. Поэтому кристаллизация различных полимеров возможна при оптимальной для каждого из них температуре, когда тепловое движение звеньев достаточно и в то же время не препятствует их ориентации. Наконец, кристаллизация предусматривает возможность максимально плотной упаковки макромолекул.

Кристалличность полимеров обнаруживается электроно- и рентгенографическими исследованиями (полиэтилен, политетрафторэтилен, полиамиды, поливинилиденхлорид и др.). Оказалось, что закристаллизованные области в полимерах перемежаются с неупорядоченными участками. Например, степень кристалличности линейного полиэтилена достигает 80%. Степень кристалличности макромолекул в льняных волокнах сравнительно с хлопковыми заметно выше и равна 85%.

Кристаллизация полимеров - сложный многоступенчатый процесс. Этим объясняется многочисленность форм кристаллических структур в полимерах. Простейшие элементы структуры - пачки макромолекул. Они состоят из многих рядов цепных макромолекул, последовательно расположенных относительно друг друга. В пачках наблюдается высокая упорядоченность макромолекул, при которой индивидуальность отдельных частиц утрачивается. Дальнейшее упорядочение структуры сопровождается возникновением более сложных надмолекулярных образований. Таковы фибриллы - линейные пачки и их агрегаты, сохраняющие ярко выраженную продолговатую форму, и сферолиты - игольчатые кристаллические образования, радиально исходящие из одной точки. В особо благоприятных условиях пачки складываются в «ленты», а последние формируются в пластины. Так возникают единичные кристаллы полимеров, например полиэтилена. Единичные ограниченные монокристаллы - конечная форма кристаллических структур. Необходимо отметить, что у полимеров в отличие от низкомолекулярных веществ не получены монокристаллы достаточно больших размеров. Кристаллическое состояние полимеров придает материалам на их основе определенный комплекс физико-механических свойств, что важно практических целях.

9.2. СТЕКЛООБРАЗНОЕ, ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ И ВЯЗКОТЕКУЧЕЕ СОСТОЯНИЕ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

При быстром охлаждении все расплавленные полимеры, даже способные кристаллизоваться, отвердевают без образования кристаллической решетки (застекловываются). Это приводит к возникновению структур с относительно случайным расположением молекул полимера. Такое состояние полимера называют аморфным. Практическое использование аморфных полимеров основано на своеобразном комплексе их физико-механических свойств, важнейшее из которых - способность деформироваться.

Для характеристики деформационной способности аморфных полимеров прибегают к термомеханическому методу исследования. Метод заключается в нахождении зависимости деформации полимера от температуры, т.е. в снятии термомеханических кривых. Деформация низкомолекулярных кристаллов до достижения температуры плавления T_n лишь немного возрастает с повышением температуры. В этой области деформации малы и обратимы, а тело остается твердым. При температуре плавления свойства кристаллических тел изменяются скачком: они превращаются в жидкости, а деформации становятся большими и необратимыми. В области малых температур низкомолекулярное аморфное вещество ведет себя как твердое тело (до температуры стеклования T_c). Выше температуры текучести T_m оно обладает свойствами жидкости. В интервале $T_c - T_m$ происходит постепенное размягчение твердого аморфного тела и превращение его в жидкость. Малые и обратимые деформации в области низких температур сменяются большими и необратимыми деформациями выше T_m .

Термомеханическая кривая аморфных линейных полимеров имеет три участка, соответствующих, по В.А. Каргину, трем физическим состояниям полимеров: стеклообразному (от температуры хрупкости T_x до T_c), высокоэластическому (от T_c до T_m) и вязкотекучему (от T_m до температуры разложения T_p).

Любые полимеры можно получить при достаточно низкой температуре в стеклообразном состоянии. Механизм стеклования связан с повышением жесткости линейных цепей полимеров при охлаждении. Поэтому в стеклообразном состоянии гибкость макромолекул ограничена и полимеры обладают свойствами твердых тел. Ниже T_x полностью теряется подвижность звеньев, и полимер ведет себя как хрупкое тело (разрушается при малой деформации). При более высокой температуре некоторая подвижность звеньев полимерных цепей сохраняется. Именно она обуславливает возможность изменения форм макромолекул под действием значительных внешних напряжений, а следовательно, и изменение формы тела без нарушений. Такая деформация стеклообразных полимеров получила название вынужденной высокоэластической деформации. Этим стеклообразное состояние высокополимеров отличается от твердого состояния аморфных низкомолекулярных веществ (последние в твердом состоянии всегда хрупки).

Высокоэластическое состояние, свойственное только высокомолекулярным полимерным соединениям, характеризуется способностью тел к значительным обратимым, деформациям под влиянием сравнительно небольших приложенных напряжений. Обратимые деформации называются высокоэластическими. Высокоэластическое состояние полимеров осуществляется в определенном интервале $T_c - T_m$, называемом температурным интервалом стеклования. Выше T_c отдельные группы звеньев цепных молекул начинают перемещаться под влиянием теплового движения подобно тому, как перемещаются молекулы простых жидкостей. Однако, поскольку все звенья связаны в цепи, их тепловое перемещение не является необратимым. Наоборот, вследствие взаимных связей в полимере при деформации его возникают внутренние напряжения, приводящие к механической обратимости высоко-эластических деформаций.

Для проявления высокоэластичности необходимо соблюдение двух условий: достаточно большой гибкости макромолекул и высокой скорости

изменения их формы. Любое взаимное перемещение звеньев цепных молекул при растяжении, изгибе, кручении и т.д. протекает во времени, из-за чего высокоэластические деформации оказываются неравновесными и носят релаксационный характер. Релаксационными называются процессы, в которых равновесие устанавливается во времени.

Интервал стеклования $T_c - T_m$ сильно зависит от молекулярной массы полимера и от гибкости его макромолекул. Для олигомеров T_c и T_m почти совпадают, и они из стеклообразного состояния сразу переходят в вязкотекучее. Высокоэластическое состояние для олигомеров нехарактерно. При определенной степени полимеризации на термомеханической кривой появляется участок $T_c - T_m$, который увеличивается с ростом молекулярной массы этого полимера. Это объясняется тем, что температура стеклования практически не меняется с увеличением молекулярной массы, а температура текучести неуклонно повышается. С другой стороны, чем меньше гибкость линейных цепей полимера, тем выше T . Разность $T_m - T_c$ может стать настолько малой, что даже при повышенной температуре полимер не будет проявлять высокоэластических свойств.

Из высокоэластического состояния при достижении T_m полимер переходит в вязкотекучее, которое характеризуется необратимыми (пластическими) деформациями. Текучесть (пластичность) полимеров тем выше, чем ниже степень полимеризации, чем выше температура и чем больше введено в полимер низкомолекулярного вещества (пластификатора). Все эти факторы уменьшают вязкость полимера. На температуру текучести сильное влияние оказывает полярность макромолекул. Межмолекулярное взаимодействие повышает вязкость полярных полимеров иногда настолько, что у некоторых из них не осуществляется вязкотекучее состояние, так как температура их разложения оказывается более низкой, чем температура текучести.

Для высокомолекулярных полимеров закономерности вязкого течения сложны. Из-за большого размера молекул течение их осуществляется по

диффузионному механизму: в результате многократных элементарных актов перемещения отдельных сегментов цепной молекулы перемещается и макромолекула в целом. Течение сопровождается выпрямлением (растяжением) макромолекул полимера. Это увеличивает межмолекулярное взаимодействие между ними, и течение прекращается. Полимер становится жестким при температуре вязкотекучего состояния в результате так называемого механического стеклования. Это явление повышения вязкости при растяжении используется в формовании волокон и пленок в изотермическом процессе переработки полимерных материалов. В то время как более утолщенные места нитей и пленок продолжают течь, их тонкие (растянутые) участки сохраняются от разрушения. Ничего подобного не происходит с низкомолекулярными веществами.

Закономерности вязкого течения должны учитываться в процессах технической переработки полимеров в пластмассы, волокна и пленки, так как они связаны с предварительным переводом полимеров в вязкотекучее состояние. И здесь первостепенная задача - расширить температурный интервал текучести (область между плавлением и термическим разложением $T_m - T_p$) за счет повышения температуры разложения.

Итак, переход полимера при нагревании из стеклообразного состояния в высокоэластическое, а затем в вязкотекучее связан с различным характером внутримолекулярных движений. В стеклообразном состоянии атомы, образующие полимерную цепь, сохраняют колебательные движения около положений равновесия при отсутствии колебательных движений звеньев и перемещений самой цепи. Высокоэластическое состояние характеризуется способностью полимера изгибаться в силу колебательного движения звеньев при отсутствии перемещения молекул. Наконец, в вязкотекучем состоянии вся макромолекула приобретает подвижность и способность к перемещению.

9.3. ПОНЯТИЕ О РЕЛАКСАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЯХ В ПОЛИМЕРАХ

Полимеры отличаются от низкомолекулярных веществ значительным временем установления механического равновесия, т.е. большим временем релаксации (от лат. relaxatio - уменьшение напряжения, ослабление). Поэтому механические свойства полимеров зависят от продолжительности действия сил, вызывающих деформации. Деформация - это изменение формы тела под действием внешней силы (растяжение, сжатие, сдвиг, изгиб, кручение). При упругой (обратимой) деформации тело после прекращения действия внешних сил возвращается к исходной форме. При пластической деформации (необратимой) тело после прекращения действия внешних сил остается деформированным. Отношение силы F к площади S , на которую действует сила, называемая напряжением σ :

$$\sigma = \frac{F}{S}.$$

Допустим, к полимерному телу в форме стержня длиной L приложено растягивающее напряжение σ . Мгновенно возникающая деформация (при времени $t \sim 0$) будет $\varepsilon_0 = \Delta L/L$.

Так как в полимерах процессы протекают медленно, то при постоянно действующем неизменном напряжении σ деформация увеличивается и через некоторое время t_1 достигает равновесного постоянного значения ε_p .

Мерой скорости релаксации является время, в течение которого отклонение от равновесия уменьшается в e раз по сравнению с начальным значением. Можно записать, что временем релаксации для рассматриваемого случая будет время τ , когда

$$\varepsilon_p - \varepsilon = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_0}{e}$$

где e - основание натуральных логарифмов.

Очевидно, уравнением, описывающим этот процесс, будет

$$\varepsilon_p - \varepsilon = (\varepsilon_p - \varepsilon_0)e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Действительно, когда $\tau = t$, то $\varepsilon_p - \varepsilon = (\varepsilon_p - \varepsilon_0)e^{-1}$, и отклонение деформации от равновесной, в этот момент равное $\varepsilon_p - \varepsilon$, достигает значения в e раз меньше отклонения от равновесной деформации в начальный момент $(\varepsilon_p - \varepsilon_0)$. Если снять напряжение в момент t' , то ε резко упадет и будет затем дальше изменяться во времени до нуля при упругой деформации (по сплошной кривой) или до остаточной деформации $\varepsilon_{ост}$ при некоторой необратимости этого изменения пластического характера.

Рассмотрим другой случай релаксационных явлений. Если тело деформировать, а затем деформацию ε оставить постоянной, то напряжение σ уменьшается во времени по сплошной кривой в случае упругих деформаций и по пунктирной - в случае пластического характера изменений. Такого рода изменения можно приблизительно описать уравнением

$$\sigma - \sigma_p = (\sigma_0 - \sigma_p)e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Отсюда следует, что при $\tau = t$ отклонение от равновесного напряжения $(\sigma - \sigma_p)$ численно в e раз меньше отклонения от равновесного в начальный момент $(\sigma_0 - \sigma_p)$. Если $\sigma_p = 0$, то при $t = \tau$ $\sigma = \sigma_0/e$.

Время релаксации - важнейшая характеристика механических свойств полимера. Оно может изменяться в очень широких пределах, например для каучукообразных полимеров от 10^{-4} с до многих месяцев. Время релаксации увеличивается с повышением молекулярной массы полимера и уменьшается с ростом температуры и давления. Руководствуясь этим, можно выбрать оптимальный режим формирования изделий из пластмасс.

Характер релаксационных процессов должен учитываться и при эксплуатации полимерных материалов в различных условиях. Особенно важно предусмотреть возможность мгновенных деформаций (ударные напряжения) и многократных деформаций большой частоты. Для более полной оценки релаксационных свойств полимеров изучают зависимость деформации от температуры при воздействии переменных напряжений. Оказалось, что повышение частоты воздействия на деформацию

эквивалентно понижению температуры. Эта зависимость должна учитываться при оценке, например, морозостойкости каучуков и резиновых деталей в различных режимах эксплуатации: в случае динамических воздействий на материал его хрупкость может проявиться при более высокой температуре, чем она обнаруживается при статическом воздействии.

10. ХАРАКТЕРИСТИКА ОТДЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ - термопластичное полупрозрачное вещество, продукт полимеризации этилена. Полимеризацию ведут либо при высоком давлении (~ 200 МПа) и при 200°C , либо при атмосферном давлении с применением в качестве катализатора триэтилалюминия $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в смеси с TiCl_4 . Полиэтилен высокого давления - высококачественный диэлектрик, использование которого возможно в диапазоне высоких и сверхвысоких частот. Его удельное объемное сопротивление порядка 10^{15} Ом·м, удельное поверхностное сопротивление 10^{14} Ом, тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) при 10^6 Гц равен 0,0002-0,0004. Полиэтилен чрезвычайно устойчив к действию агрессивных сред (концентрированных кислот и щелочей). Влагонепроницаем, эластичен, легок ($\rho = 0,92-0,96$ г/см³), механически прочен. Полиэтилен способен набухать в углеводородах ароматического ряда и в галогенопроизводных ациклических углеводородов (хлороформ, тетрахлорид углерода). Он может эксплуатироваться в интервале от -20 до $+100^\circ\text{C}$; за этими пределами становится хрупким или размягчается. Чтобы повысить температурный интервал размягчения до $+200^\circ\text{C}$, полиэтилен облучают нейтронами. При этом атомы водорода отрываются от макромолекул и происходит поперечное сшивание образующихся макрорадикалов за счет образовавшихся свободных валентностей (работы С.С. Медведева, В.Л. Карпова и др.). Облученный полиэтилен оказывается более стойким к действию растворителей.

Из полиэтилена делают водопроводные трубы, емкости для хранения и транспортировки агрессивных жидкостей (например, плавиковой кислоты) и

другие изделия. Благодаря высоким электрическим свойствам его применяют в производстве различных деталей радиотехнической аппаратуры, высокочастотных кабелей и т.д.

Полиизобутилен $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-]_n$ - эластичный каучукоподобный полимер, обладающий высокими электроизоляционными свойствами. Механическая прочность его невелика. Кроме того, он имеет существенный недостаток: хладотекуч. Поэтому не применяется в чистом виде, а используется либо в виде композиций с наполнителями (до 50%), либо изобутилен сополимеризуют с изопреном и получают сополимер - бутилкаучук.

Полистирол $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$ - стеклообразный хрупкий продукт полимеризации стирола $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$. Чистый полистирол получают в результате высокотемпературной полимеризации (сначала при $\sim 80^\circ\text{C}$, затем при повышении температуры до 200°C) жидкого стирола без инициатора. Диэлектрические характеристики такого полимера близки к соответствующим характеристикам полиэтилена. Применяют его как высококачественный электроизоляционный материал в технике высоких и сверхвысоких частот (каркасы катушек, панели электронных ламп, изоляция высокочастотных кабелей и т.д.).

Для производства высокочастотных кабелей дальней связи необходим эластичный, гибкий материал. Хрупкость полистирола удается устранить вытяжкой его еще в горячем состоянии сразу же после получения. Гибкий полистирол с повышенными диэлектрическими свойствами, выпускаемый в виде пленки и нити, называется стирофлексом. Полистирол используют также в качестве полупродукта для получения некоторых ионообменных смол - ионитов.

Поливинилхлорид $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$ - жесткий, негибкий продукт полимеризации винилхлорида. Жесткость его обусловлена сильным межмолекулярным взаимодействием (водородным и ориентационным), возникающим из-за наличия в цепных макромолекулах атомов

электроотрицательного хлора. Полярный диэлектрик, эксплуатируемый в области низких частот, характеризуется высокими диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta = 0,15-0,05$) и меньшим по сравнению с полиэтиленом удельным объемным сопротивлением (10^{12} Ом·м). Диэлектрическая проницаемость 3,2-3,6. Используют его в производстве монтажных и телефонных проводов. Для придания полимеру эластичности его пластифицируют, т.е. вводят специальные добавки, чаще всего сложные эфиры и полиэфиры с низкой степенью полимеризации. Однако при этом ухудшаются электроизоляционные свойства материала.

Достоинство поливинилхлорида - высокая стойкость к действию кислот и щелочей. Это позволяет применять его в качестве химически стойкого конструкционного материала. Однако эксплуатировать его можно до $\sim 80^\circ\text{C}$, так как выше 120°C начинает выделяться хлористый водород. Набухает и растворяется в хлорзамещенных углеводородах (тетрахлорэтаноле, хлорбензоле и др.), в ацетоне.

Дополнительным хлорированием его получают перхлорвинил, используемый в производстве синтетического волокна «хлорин».

Политетрафторэтилен (фторопласт-4) $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ - упругий полимер белого цвета. Эксплуатируется в широком диапазоне температур - от -269° до $+250^\circ\text{C}$. При 320°C становится прозрачным и пластичным, а выше 400°C начинает разлагаться с выделением фтора (!). Получают его полимеризацией газообразного тетрафторэтилена в водной эмульсионной среде при $70-80^\circ\text{C}$ и 4-10 МПа. Политетрафторэтилен - лучший диэлектрик: удельное объемное сопротивление достигает 10^{18} Ом·м, диэлектрическая проницаемость 2,0-2,2, тангенс угла потерь 0,0002. Применяется в производстве радиочастотной аппаратуры.

Политетрафторэтилен не смачивается жидкостями, не растворяется в органических растворителях, имеет низкий коэффициент трения. По химической стойкости превосходит все металлы. Разрушают его только щелочные металлы в расплавленном состоянии. Поэтому

политетрафторэтилен широко применяют в химической промышленности. Например, из него делают вентили на линиях перекачки концентрированных азотной и серной кислот.

Синтетические каучуки (эластомеры) - мягкие массы желтовато-серого цвета, обладающие эластичностью в широком интервале температур. Со временем это важнейшее свойство утрачивается, каучук становится твердым и хрупким. Такой процесс называется старением и связан с окислением каучука, которое заключается в присоединении кислорода к макромолекулам полимера по месту двойных связей.

Разнообразие синтетических каучуков, отличающихся друг от друга рядом физико-химических свойств, обусловлено широким выбором исходных мономеров и возможностью их сочетания друг с другом. Каучуки получают полимеризацией диеновых углеводородов, а также сополимеризацией их со стиролом, акрилонитрилом и другими мономерами.

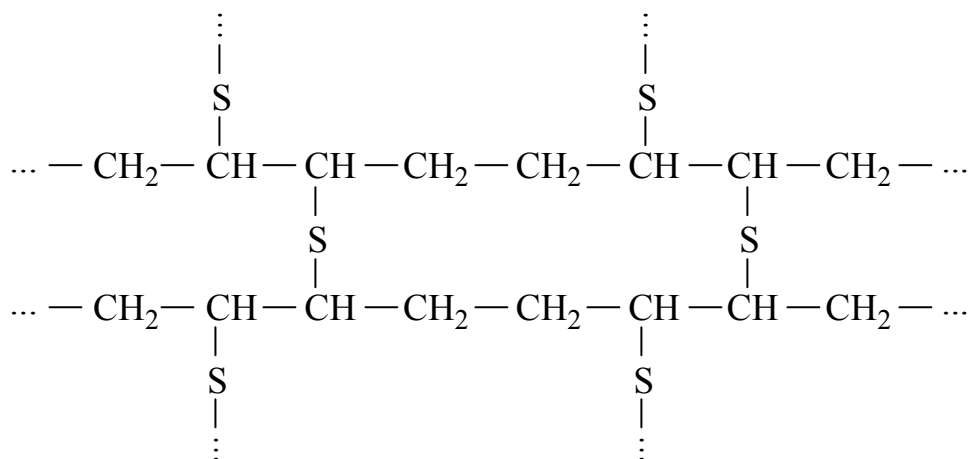
Наиболее приближаются к натуральному каучуку по прочности, морозостойкости (до -65°C) и другим показателям стереорегулярные полиизопреновый и полидивиниловый каучуки. Их получают полимеризацией изопрена $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH} = \text{CH}_2$ и дивинила (бутадиена) $\text{CH}_2 = \text{CH-CH} = \text{CH}_2$ в растворе с применением сложных катализаторов, компонентами которых являются TiCl_4 , CoCl_2 , триизобутилалюминий и др. Растворителями мономера служат толуол, изопентан и др. В конце процесса из раствора отгоняется растворитель, а полученный в виде крошки каучук сушится горячим воздухом и формуется.

Упомянутые каучуки являются каучуками общего назначения. К этой же группе относится и дивинилстирольный каучук. Он получается эмульсионной сополимеризацией дивинила и стирола, взятых в определенных соотношениях. Например, для получения СКС-30 это отношение 70:30. Дисперсионная среда - вода. Чтобы эмульсия не расслаивалась, в нее вводят стабилизирующие добавки - эмульгаторы (мыла). Инициатор - персульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Реакция протекает в микрокаплях

мономера - мицеллах. Конечный продукт реакции представляет собой так называемый латекс - коллоидную суспензию полимера в водной среде. Непрореагировавшие остатки мономера удаляют из латекса, обрабатывая его паром под вакуумом. Это способствует улучшению свойств каучука, так как задерживает его старение. Латекс коагулируют прибавлением электролитов. Частицы укрупняются, и полимер выпадает в виде крошки. Его отмывают от следов электролита и эмульгатора, ухудшающих электроизоляционные свойства каучука, одновременно формуют и сушат.

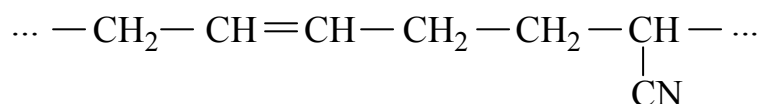
Дивинилстирольный каучук уступает рассмотренным каучукам по ряду показателей: он обладает меньшей эластичностью, клейкостью, морозостойкостью (до -50°C) и прочностью. Эластичность и морозостойкость ухудшаются с увеличением числа звеньев стирола в каучуке. Это же обстоятельство делает дивинилстирольный каучук более стойким против старения по сравнению с натуральным, так как уменьшается его неопределенность.

Синтетический каучук, как и натуральный, идет на изготовление резины и твердого электроизоляционного материала - эбонита. Важнейший момент в процессе переработки каучука в резину и эбонит - вулканизация. Горячая вулканизация заключается в нагревании каучука с серой или ее соединениями. При этом линейные макромолекулы сшиваются атомами серы по месту двойных связей - образуется пространственная трехмерная структура

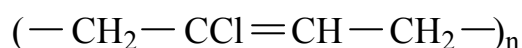


Вулканизированный каучук и отличие от невулканизированного более устойчив к действию растворителей (набухает в них, но не растворяется), менее подвержен старению, более эластичен.

Каучуками специального назначения являются дивинилнитрильный и полихлоропреновый. Первый представляет собой продукт сополимеризации дивинила и нитрилоакрила:



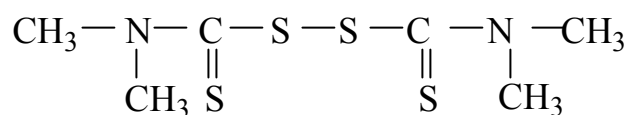
С увеличением числа полярных групп CN связано уменьшение растворимости сополимера в углеводородах, же самое относится и к полихлоропреновому каучуку - наириту:



На основе обоих каучуков изготавливают специальные сорта масло- и бензостойкой резины. Хлоропреновый каучук, содержащий большое количество хлора (до 40%), обладает и другим ценным свойством: негорюч. Негорючесть и высокая стойкость к озону делают его незаменимым при изготовлении защитной изоляции проводов системы зажигания (тракторных, автомобильных и других двигателей).

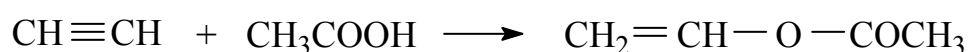
Резину применяют для изоляции, защитных оболочек кабелей и проводов, концевых и соединительных резиновых муфт. В разных случаях, подбирают наиболее пригодную резину для тех условий, в которых она эксплуатируется. Для изолирования проводов и кабелей часто применяют нагревостойкую тиурамовую резину. Она увеличивает срок службы изоляции и дает существенную экономию олова, так как тиурамовая резина обычно делает излишним лужение токоведущих жил. Объясняется это тем, что в тиурамовой резине после вулканизации практически не остается свободной серы, которая из-за большого сродства ее к меди разрушающе действует на медные провода (даже при обыкновенной температуре образует Cu_2S).

Тиурам (тетраметилтиурамдисульфид)

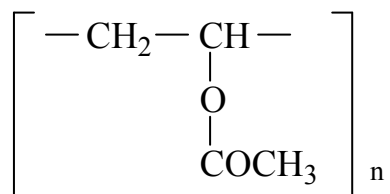


Им пользуются как агентом вулканизации при получении тиурамовой резины из каучука.

Поливинилацетат - полимер винилацетата - эфира уксусной кислоты и неизвестного в свободном состоянии винилового спирта. Винилацетат - низкокипящая (73°C) легкая жидкость, пл. 0,93 г/см³. Образуется при пропускании смеси паров уксусной кислоты и ацетилен над катализатором:

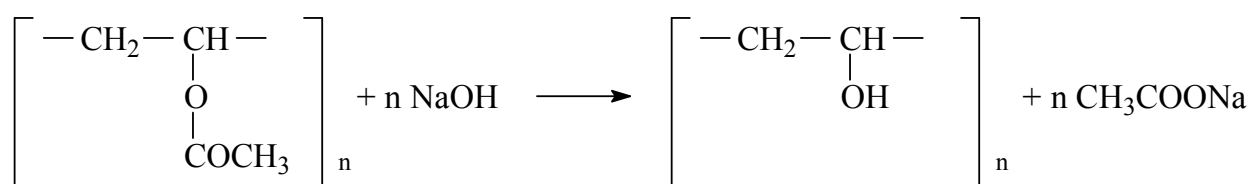


Легко полимеризуется, образуя поливинилацетат:



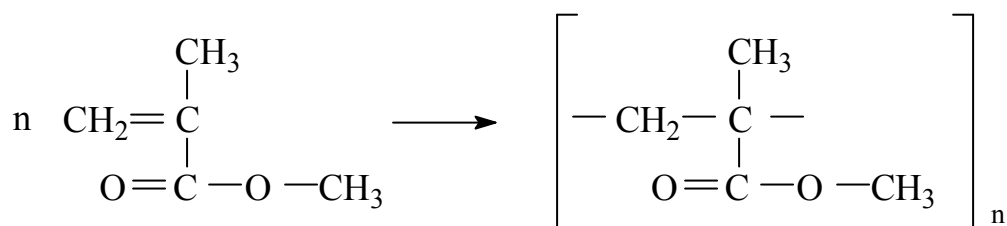
Поливинилацетат - прозрачное бесцветное вещество, которое размягчается при 30°C, а при 120°C обладает текучестью. Для изготовления изделий не применим. Благодаря большой клеящей способности и растворимости в спиртах, эфирах и ароматических углеводородах используется в производстве проводов с пленочной изоляцией, бескаркасных катушек различных форм и т.д., т.е. в качестве клеев, лаков и эмалей на его основе. Из поливинилацетата получают поливиниловый спирт.

Поливиниловый спирт [-CH₂-CH(OH)-]_n. Поливинилацетат не стоек к действию кислот и щелочей. В водном растворе щелочи происходит процесс его омыления, в результате образуется коллоидный раствор поливинилового спирта:



Поливиниловый спирт используется в фотолитографии: на его основе готовятся фоторезисты. Для поливинилового спирта характерны все свойства спиртов. В присутствии минеральных кислот он реагирует с альдегидами, образуя поливинилацетали. Спиртовые растворы поливинилацеталей используют как высококачественные клеи, например для изготовления бесосколочного стекла (триплекс) и в смеси с резольной фенолформальдегидной смолой (как клей БФ). На основе поливинилацеталей готовятся высококачественные электроизоляционные эмальлаки (винифлекс), которые используются для приготовления эмалированных (обмоточных) проводов. Винифлекс был впервые разработан Всесоюзным электротехническим институтом имени В.И. Ленина.

Полиметилметакрилат (плексиглас, органическое стекло) - продукт полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты - метилметакрилата (бесцветной жидкости, кипящей при 100,3°C):



Твердый, прозрачный, бесцветный, термопластичный материал. Для получения органического стекла в виде листов прибегают к блочному методу полимеризации (полимеризация в массе). Он заключается в том, что в жидкий мономер (метилметакрилат) добавляют пероксид бензоила (инициатор). Тщательно перемешанную смесь загружают в формы, где при нагревании происходит полимеризация. Чтобы избежать образования раковин и пузырей в полимере вследствие перегрева, прибегают к ступенчатому повышению температуры (от 50 до 120°C). Плексиглас легкий. Устойчив к действию кислот, щелочей, бензина, масел. Не задерживает ультрафиолетового излучения. Хорошо обрабатывается. Имеет хорошие диэлектрические характеристики. Успешно применяют в

авиапромышленности, в хирургии, в электро- и радиотехнике, в приборостроении в качестве конструкционного материала. В электротехнике метакриловые смолы используют для создания компаундов (заливочные составы) с целью герметизации электрических приборов и машин.

11. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

11.1. ПОЛИМЕРЫ В АВТОМОБИЛЕСТРОЕНИИ

Надежность работы автомобиля, его долговечность, комфорт при езде и безопасность движения могут быть обеспечены только при условии применения полимерных материалов - пластмасс, резин, лаков и красок и др.

Пластмассы. Потребление пластмасс в автомобилестроении непрерывно возрастает. Из пластмасс изготавливают кузова и кабины автомобилей и их отдельные крупногабаритные детали, разнообразные малогабаритные детали конструкционного и декоративного назначения, тепло- и звукоизоляционные детали и др. Благодаря применению пластмасс улучшается внешний вид автомобиля, уменьшается его масса, снижается шум при езде, совершенствуется конструктивное оформление деталей, увеличивается срок их службы и уменьшается трудоемкость изготовления. Замена металлов и других традиционных материалов пластмассами при изготовлении деталей сложной конфигурации дает значительный технико-экономический эффект, т.к. многие детали из пластмасс могут быть получены на автоматизированных установках с минимальными отходами перерабатываемого материала.

Особенно большую перспективу имеет применение пластмасс для изготовления кабин и кузовов и их крупногабаритных деталей, т.к. на долю кузова приходится около половины массы автомобиля и 40% стоимости. Кузова из коррозионностойких пластмасс более надежны и долговечны в эксплуатации, чем металлические (70% автомобилей с металлическими кузовами не выдерживают 10-летнего срока эксплуатации из-за коррозии металла), а их ремонт дешевле и проще.

При изготовлении кабин и кузовов автомобиля наиболее широкое применение находят полиэфирные *стеклопластики* и *слоистые пластики* на основе фенольных смол и тканей из растительных волокон (фенотекстолиты). Методом горячего прессования из стеклопластика изготовляют, например, кузов легкового автомобиля «Корвет» (США), который монтируют из отдельно формуемых панелей, а также капот и оперение грузового автомобиля «Форд» серии L. Стеклопластик используют также для изготовления кабины грузового автомобиля «Фаун» (Германия) и кузова легкового спортивного автомобиля «ВМС» модели 1100 (Великобритания) методом контактного формования. В ГДР выпускался легковой автомобиль «Трабант» с кузовом из фенотекстолита, который монтируют из панелей, получаемых прессованием. Как правило, отдельные детали кузова крепятся на металлическом каркасе. Ведутся также работы по созданию кабин и кузовов без такого каркаса.

Для изготовления кузовов применяют также сополимер АБС и жесткие пенополиуретаны. Например, кузов автомобиля «Диана-6-Мексари» (Франция) состоит из 11 деталей, получаемых вакуумформованием сополимера АБС. В Германии имеются опытные образцы легкового кабриолета «УАК» (масса 65 кг) из пенополиуретана.

Несмотря на отмеченные выше преимущества пластмасс перед металлами, они не нашли еще широкого распространения в производстве крупногабаритных деталей автомобиля, главным образом из-за недостаточной жесткости (низкого модуля Юнга) и сравнительно невысокой атмосферостойкости, например, у сополимера АБС.

Наиболее широко пластмассы применяют в производстве деталей внутренней отделки салона автомобиля, особенно его передней части. При изготовлении декоративных деталей пластмассы окрашивают в массу или металлизуют. На наружные видовые детали металл наносят трудоемким, но позволяющим получать более износостойкие покрытия гальваническим способом, на внутренние детали - вакуумным способом.

Из пластмасс изготавливают детали двигателя, трансмиссии, шасси. При использовании пластмасс в подшипниках скольжения уменьшается трудоемкость обслуживания автомобиля, т.к. подшипники с вкладышами из пластмассы и консистентной смазкой, которую закладывают во время сборки, не требуют периодической смазки при пробеге автомобиля до 80 - 100 тыс. км.

Ниже приведены примеры использования пластмасс в производстве малогабаритных комплектующих деталей автомобиля.

Из *поливинилхлорида* изготавливают шланги для омывателя ветрового стекла, сильфоны, изоляцию электропроводов, мягкие ручки, кнопки, канты, прошвы и др. Для звукоизоляции, защиты днища кузова от коррозии, герметизации сварных швов внутри кузова, препятствующей проникновению воды и пыли, уплотнения желобка водослива, склеивания фильтрующих элементов масляных фильтров с верхней и нижней картонными крышками, изготовления прокладок воздушного фильтра и др. широко используют поливинилхлоридные пластизоли. Поливинилхлоридными пленками отделывают потолок, сиденья, дверную и боковую обшивку салона.

Вследствие повышения требований к безопасности при езде большое внимание уделяют отделке салона эластичными *пенополиуретанами*. При замене традиционных пружинных сидений подушками из этого пенопласта повышается боковая устойчивость сиденья, комфорт, надежность опоры и благодаря этому уменьшается утомляемость водителя при длительных поездках. Производство подушек из пенополиуретана может быть автоматизировано. Из полужесткого пенополиуретана изготавливают стойки ветрового стекла, щитки приборов, подлокотники, внутренние дверные панели, противосолнечный козырек и др.; из монолитных полиуретанов - подшипники скольжения рулевого управления, подвески, ремни привода распределительного вала, амортизатор рулевого механизма.

Сополимер АБС используют в производстве вентиляционных решеток, картера системы охлаждения, колпаков колес, щитка приборов, дверных

карманов, чехлов для сидений, перчаточного ящика автомобиля «BMW». Этот сополимер используют также для облицовки радиатора, вентиляционных отверстий, эмблем.

Некоторые зарубежные фирмы («Дженерал моторс» - США, «Фиат» - Италия, «Тойота» - Япония) устанавливают на автомобилях решетки радиаторов из сополимера АБС, хорошо окрашиваемого в массу (эти детали изготавливают также из наполненных стекловолокном полиамидов и полипропилена). Трудоемкость их изготовления из пластмасс в 4-5 раз меньше, чем из металла. Решетки радиаторов из пластмассы, устанавливаемые на машинах США, металлизуют гальваническим способом, на европейских - окрашивают в массу; в последнем случае повышается безопасность при езде вследствие уменьшения бликов.

Полипропилен используют для изготовления вентиляционных трубопроводов, лопастей вентиляторов, педалей акселератора, а также для облицовки дверей; из этого полимера изготавливают ручки, крючки и др.

Полиметилметакрилат - основной полимер для изготовления деталей внутрисалонного освещения, защитных колпаков фонарей заднего света. Пластмассы на основе ацетобутирата целлюлозы используют для облицовки рулевого колеса, изготовления кнопок управления, а также разнообразных декоративных деталей. Из полиамидов изготавливают лопасти вентиляторов, подшипники, топливопроводы, направляющие сидений, детали дверных замков, из полиэтилена - топливные баки (емкостью до 100 л), уплотнительные прокладки, облицовку дверей, багажников, из поликарбонатов - крышку ступицы колеса, внутренние осветители, изоляторы и крышки, облицовку репродукторов, плафоны.

Политетрафторэтилен применяют для изготовления втулок подшипников скольжения, фенопласты - для электроизоляционных деталей системы зажигания и др. Из полиэфирного стеклопластика, помимо крупногабаритных деталей, изготавливают картер системы отопления и защитные трубы.

Резины. К важнейшим и наиболее материалоемким резиновым изделиям для автомобилестроения относятся шины. Большое значение в этой отрасли промышленности имеют также многочисленные резинотехнические изделия, от качества которых во многом зависит надежность работы автомобиля.

Наряду с резинами на основе натурального, бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного, хлоропренового, некоторых бутадиеновых каучуков, которые издавна используют в автомобилестроении, большое значение приобрели резины из новых каучуков специального назначения. Так, из фторсодержащих каучуков изготавливают уплотнители, эксплуатируемые при температурах до 200°C, из кремнийорганических каучуков - уплотнители и манжеты, работающие в контакте с консистентными смазками при температурах от -50 до 180°C, а также амортизирующие и теплоизоляционные материалы, например, пористые уплотнители.

Значительное распространение в автомобилестроении получили масло-, свето- и озоностойкие *акрилатные каучуки*, из которых изготавливают манжеты, диафрагмы, радиаторные рукава и др. Из атмосферо- и химически стойких этиленпропиленовых каучуков получают губчатые и монолитные оконные и дверные прокладки, манжеты для тормозных систем, шланги радиаторов, пневматические амортизаторы, детали рессор и др., из высокопрочных и износостойких уретановых каучуков – вкладыши рулевых тяг, крестовины карданных валов, подушки амортизаторов, диафрагмы тормозов и др. Весьма перспективны для применения в производстве уплотнительных автомобильных деталей эпихлоргидриновые каучуки, превосходящие бутадиен-нитрильные по маслостойкости, а акрилатные - также и по свето- и озоностойкости.

Помимо твердых каучуков, в производстве некоторых автомобильных деталей применяют латексы. Например, из бутадиен-стирольных латексов изготавливают губчатые подушки сидений. Малоответственные изделия,

например, коврики для салонов автомобиля, изготавливают из регенерата резины.

Получили распространение резинотканевые изделия, например приводные и вентиляторные ремни, с полиамидными и высокопрочными вискозными волокнами, применение которых позволило существенно повысить эксплуатационные свойства изделий.

Лакокрасочные материалы. Эти материалы, применяемые для грунтования и окончательной отделки металлических поверхностей, должны образовывать покрытия, которые надежно защищают металл от коррозии. Защитные лакокрасочные покрытия, обладают высокой твердостью, эластичностью, ударопрочностью, термо- и износостойкостью. Особенно большой интерес для автомобилестроения представляют полиакриловые эмали, в том числе пигментированные металлическими порошками различных цветов, придающими покрытиям красивый металлический блеск, а также полиуретановые эмали, образующие атмосферостойкие покрытия.

Для нанесения лакокрасочных материалов в автомобилестроении особенно широко используют метод пневматического распыления, а также окунание и обливание. Водорастворимые лакокрасочные материалы наносят методом электроосаждения.

Большую перспективу для автомобилестроения имеет получение защитных и декоративных покрытий методом напыления с применением порошковых красок.

11.2. ПОЛИМЕРЫ В МАШИНОСТРОЕНИИ

Полимеры занимают одно из ведущих мест среди конструкционных материалов для машиностроения. Так, потребление пластмасс в этой отрасли становится соизмеримым (в единицах объема) с потреблением стали. Непрерывно возрастает также применение лакокрасочных материалов, синтетических волокон, клеев, резины и др.

Целесообразность использования полимеров в машиностроении определяется, прежде всего, возможностью удешевления продукции. При

этом улучшаются важнейшие технико-экономические параметры машин - уменьшается масса, повышаются долговечность, надежность и др. В результате внедрения полимеров высвобождаются ресурсы металла, а благодаря уменьшению отходов при переработке существенно повышается коэффициент использования материалов (средние значения коэффициента использования пластмасс примерно в 2 раза выше, чем для металлов).

Основные достоинства полимерных конструкционных материалов - высокая уд. прочность (отношение прочности к плотности), хим- и износостойкость, хорошие диэлектрические характеристики. Свойства этих материалов можно варьировать в широких пределах модификацией полимеров или совмещением их с различными ингредиентами. В частности, при введении в полимеры соответствующих наполнителей можно получать фрикционные и антифрикционные материалы, а также материалы с токопроводящими, магнитными и др. специальными свойствами.

К недостаткам полимерных материалов относятся склонность к старению и деформированию под нагрузкой (ползучесть), зависимость прочностных характеристик от режимов нагружения (температура, время), сравнительно невысокая теплостойкость, относительно большой температурный коэффициент линейного расширения, изменение размеров при воздействии на материал влаги или агрессивных сред.

Из пластических масс изготавливают обширный ассортимент деталей и узлов машин, а также технологическую оснастку различного назначения (подшипники, зубчатые колеса, ремни, шкивы и др.).

Для изготовления подшипников скольжения используют разнообразные материалы, обладающие большой износостойкостью и низким коэффициентом трения, а также теплостойкостью, стабильностью размеров в условиях эксплуатации и длительным сроком службы при больших значениях несущей способности (произведения допустимых нагрузки и скорости скольжения). Износостойкость, несущая способность и другие свойства подшипниковых материалов резко повышаются при

введении в них наполнителей (при наполнении фторопласта-4 скрытокристаллическим графитом износостойкость возрастает в 1000 раз). Подшипники из графитонаполненного фторопласта-4 могут работать без смазки, а также в агрессивных средах.

Основные требования к пластмассам для зубчатых колес - высокие контактная прочность и сопротивление изгибу, износостойкость, демпфирующая способность, динамическая выносливость, стабильность размеров. При использовании пластмасс, удовлетворяющих этим требованиям, повышается долговечность колес, в среднем в 1,5 раза снижается уровень шума, уменьшается чувствительность передачи к наличию смазки, снижаются требования к точности изготовления колеса. Однако единичный зуб из полиамида со стандартным контуром по статической прочности уступает зубьям из алюминия, улучшенной или закаленной стали соответственно в 1,4, 3-5 и 7 раз. Деформация зубьев из пластмассы достигает десятых долей мм, а размеры контактной площадки становятся соизмеримыми с размером зуба. Все же благодаря новым технологическим и конструктивным решениям удалось расширить области применения зубчатых колес из пластмасс, увеличить их несущую способность, повысить кинематическую точность, износостойкость и др. Армирование колес из пластмасс металлом (из него изготавливают ступицы, диск, венец и другие элементы) позволяет наиболее эффективно использовать достоинства обоих материалов.

Пластмассы все более широко используют вместо нержавеющей сталей и других материалов в волновых передачах, отличающихся компактностью и большими передаточными отношениями (например, от 64 : 1 до 320 : 1), а также для изготовления звездочек в цепных передачах.

Плоские, клиновые и зубчатые ремни из пластмасс (полиамидов, поливинилхлорида), а также из резины могут быть использованы для передачи даже значительных мощностей. В отличие от ремней из традиционных материалов, ремни из полимерных материалов можно

эксплуатировать в агрессивных средах без применения натяжных роликов. Многослойные ремни шириной 10-1200 мм, армированные синтетическими волокнами, могут быть использованы для передачи мощностей до 3600 кВт при скоростях 50 - 80 м/сек.

Применение в ременных передачах прочных и износостойких шкивов из пластмасс, характеризующихся малой плотностью, высоким коэффициентом сцепления с ремнем, стабильностью размеров, позволяет уменьшить инерционные силы, увеличить срок службы ремней, сократить мощность, потребляемой станком, а в некоторых случаях повысить тяговую способность передачи. Использование полимерных материалов для футеровок блоков и барабанов подъемных устройств повышает коррозионную стойкость этих деталей и увеличивает долговечность канатов.

Использование труб из полимерных материалов вместо металлических приводит к упрощению их монтажа вследствие снижения массы, уменьшению гидравлических потерь и расхода мощности на транспортировку материалов, увеличению пропускной способности труб, повышению срока службы (особенно в агрессивных средах, в земле и воде) и стойкости к гидравлическому удару. Применение прозрачных труб позволяет, кроме того, визуально наблюдать за движением продукта.

Основным материалом для уплотнительных прокладок, которые, помимо высокой износо- и теплостойкости, должны обладать эластичностью, а также стойкостью в различных агрессивных средах, служат резины на основе хлоропренового, бутадиен-нитрильного, кремнийорганических, фторсодержащих и других каучуков специального назначения. Для уплотнения подвижных соединений или соединений, которые подвергаются действию высоких давлений, используют обычно уплотнители из пластмасс.

Полимерные материалы применяют для фиксации резьбовых соединений, осуществляемой различными способами: использованием гаек из пластмасс, нарезку на которых создают при ввинчивании в них металлических болтов, применением шайб и вкладышей из пластмасс, а

также с помощью быстроотверждающихся компаундов. Эти способы фиксации обеспечивают повышение срока службы резьбовых соединений, выполняющих одновременно функции уплотнительных элементов.

Эпоксидные и акрилатные компаунды применяют в качестве универсальных компенсаторов погрешностей при сборке узлов машин и приборов. Благодаря их использованию процесс сборки (например, редукторов) сводится к установке деталей с требуемой точностью и заливке компаундом пространства между сопрягаемыми деталями. Заполняя зазоры, компаунд компенсирует все погрешности обработки и сборки деталей. Применение компенсаторов позволяет на 2-3 класса расширить допуски на изготовление поверхностей, снизить себестоимость обработки деталей, уменьшить трудоемкость их сборки. Заданная точность замыкающего звена сборочных размерных цепей может быть обеспечена за одну выверку.

С помощью клеев удалось создать сборные зубчатые колеса из металлов и пластмасс, упростить сборку узлов подшипников, удешевить ремонт машин, повысить их надежность. Например, в результате применения направляющих с приклеенными накладками из антифрикционных материалов повысились эксплуатационные свойства станков, и упростился их ремонт. Использование синтетических клеев при изготовлении магнитных плит привело к улучшению их электроизоляционных свойств.

Технологическая оснастка из пластмасс (кондукторы для сверления деталей, шаблоны для контроля деталей сложной конфигурации, штампы, приспособления для разметки и др.) легче, дешевле, проще в изготовлении, чем аналогичная металлическая. Эксплуатационные свойства такой оснастки повышаются при ее армировании металлами, применением в качестве наполнителей металлических волокон или металлизацией рабочих поверхностей. Из пластмасс изготавливают различную литейную оснастку. Так, в промышленности широко используют метод литья деталей по выжигаемым моделям из пенополистирола; из фенопластов изготавливают формовочные смеси, оболочковые формы и стержни. Полимерные материалы служат также

связующим в абразивном инструменте (например, при изготовлении термо- и водостойких шлифовальных шкур).

Важное народнохозяйственное значение имеет применение лакокрасочных и др. полимерных материалов для антикоррозионной защиты металлических конструкций при их сооружении, транспортировке, консервации и эксплуатации, а также для декоративной отделки и придания специальных свойств (электроизоляционных, антифрикционных и др.). Объем потребления таких материалов составляет ~30% общего потребления полимерных материалов в машиностроении.

11.3. ПОЛИМЕРЫ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Полимерные материалы, используемые в пищевой промышленности, должны соответствовать комплексу определенных санитарно-гигиенических требований, обусловленных контактом этих материалов с продуктами питания: не изменять органолептических свойств продуктов (вкус, запах, цвет и др.), не содержать компонентов (в частности, токсичных), которые могут экстрагироваться пищевыми средами или реагировать с ними.

Обязательное условие применения полимерных материалов в пищевой промышленности - разрешение органов санитарного надзора, которое выдается на основании комплекса испытаний, включающих оценку органолептических свойств, а также санитарно-химические и токсикологические исследования полимеров и отдельных ингредиентов, входящих в состав композиционных материалов и изделий. При санитарно-химических исследованиях определяются концентрация и состав соединений, мигрирующих из материала в пищевую среду в условиях, приближающихся к эксплуатационным. При токсикологических исследованиях выявляется действие испытуемых материалов или вытяжек из них на организм теплокровных животных.

По степени пригодности для контакта с продуктами питания полимерные материалы делят обычно на следующие группы: 1) допущенные

без ограничений; 2) допущенные для контакта с некоторыми продуктами при определенных условиях; 3) не допущенные из-за токсичности или изменения состава при соприкосновении с пищевыми средами.

Конструкционные материалы и покрытия в пищевом машиностроении. Пищевое машиностроение относится к числу крупных потребителей полимерных материалов; их применение в этой отрасли промышленности обуславливает значительный технико-экономический эффект. Так, при транспортировке зерна вместо металлических шнеков используют шнеки с рабочей поверхностью, покрытой полиуретаном, поликапролактамом, политетрафторэтиленом (фторопластом-4). Благодаря уменьшению коэффициента трения зерна о поверхность шнека производительность при транспортировке повышается в среднем на 25% и, кроме того, зерно значительно меньше повреждается. В рыбоперерабатывающей, консервной, молочной промышленности и других широко распространены транспортерные ленты, звенья которых изготавливают из сравнительно легких и коррозионностойких полиамидов или полиэтилена высокой плотности, а также подшипники из фторопласта-4 и полиамидов. Смазкой таких подшипников может служить вода, благодаря чему удается сохранить вкусовые качества и питательную ценность пищевых продуктов.

Для контакта с наиболее агрессивными пищевыми средами перспективна аппаратура из стеклопластиков, плакированная химически стойкими термопластами, например, полиолефинами, винипластом, фторопластами.

Из «пищевых» резин изготавливают прокладки молочных пастеризаторов, аппаратов и машин винодельческой, пивоваренной, консервной промышленности, уплотнительные рукава, транспортерные ленты, приводные ремни; из теплостойких резин на основе кремнийорганических каучуков и бутадиев-нитрильных каучуков - прокладки для сушильных агрегатов, ультрапастеризаторов и других

аппаратов, в которых жидкие пищевые среды стерилизуют при 120-130°C и выше.

В узлах автоматов, предназначенных для изготовления бумажных пакетов с полиэтиленовым покрытием, заполнения их молоком и герметизации сваркой, устанавливают амортизаторы с прижимными роликами из резин на основе фторсодержащих каучуков или кремнийорганических каучуков, наполненных фторопластом-4. Продолжительность эксплуатации деталей из этих резин в 7-8 раз больше, чем, например, деталей из бутадиен-нитрильного каучука. Эффективно применение резин высокой твердости и износостойкости из композиций бутадиен-стирольного и натурального каучуков при изготовлении дек станков для шелушения зерна.

Использование клеев синтетических, например, поливинилацетатной дисперсии, вместо натуральных дает возможность изготавливать бумажную тару улучшенного качества на высокопроизводительных автоматах.

Важное значение в пищевой промышленности имеют полимерные антиадгезионные покрытия, которые наносят на металлические конструкции, чтобы предотвратить прилипание сырья и полуфабрикатов к поверхностям оборудования. Антиадгезионными свойствами обладают некоторые лакокрасочные покрытия, например, получаемые при нанесении суспензий фторопластов, феноло-формальдегидных лаков, модифицированных поливинилбутиралем и наполненных порошком фторопласта-4, кремнийорганических лаков, например, полиметилфенилсилоксановых, модифицированных эпоксидными смолами. Помимо лакокрасочных, распространены также антиадгезионные покрытия, получаемые при нанесении порошков модифицированных фторопластов, поливинилбутирала, полиэтилена высокой плотности методом напыления. Иногда металлические детали обкладывают листовыми или пленочными полимерными материалами, а ткани для транспортерных лент обрабатывают

кремнийорганическими жидкостями, главным образом полиэтилгидросилоксановыми.

Металлический инвентарь или оборудование с антиадгезионными покрытиями (например, транспортерные ленты, формы) используют в тесторазделочных линиях хлебопекарных предприятий, при транспортировке фарша, выпечке мясных хлебов и ветчины, замораживании пельменей, в механизированных линиях изготовления кулинарных изделий на рыбоконсервных предприятиях, выпечке пшеничного и ржаного хлеба и др. Антиадгезионные покрытия наносят также на внутреннюю поверхность бункеров, из которых сыпучие и пастообразные продукты поступают в расфасовочные и укупорочные автоматы. При этом повышаются срок службы и производительность оборудования. Кроме того, благодаря исключению операций очистки и смазки деталей сокращается расход пищевых жиров на смазку, улучшаются санитарное состояние цехов и качество продукции.

С целью антикоррозионной защиты емкостей для солевого и дрожжевого растворов в хлебопекарном производстве, ковшей вертикальных элеваторов и лотков зерновых сепараторов на мукомольных предприятиях и др. оборудования применяют порошкообразные полиолефины, которые наносят напылением. Поверхность оборудования, эксплуатируемого в наиболее агрессивных средах, защищают покрытиями из политрифторхлорэтилена (фторопласта-3) и сополимеров тетрафторэтилена. Хорошей адгезией к металлическим поверхностям, механической прочностью и химической стойкостью обладают антикоррозионные покрытия, получаемые при нанесении эпоксидной смолы, наполненной минеральными наполнителями. После отверждения и промывки кислотными и щелочными растворами покрытия могут контактировать со многими пищевыми средами. Их используют с целью защиты внутренних поверхностей больших емкостей для вина, спирта, плодовых соков, цистерн для молочных продуктов, аппаратов хлебопекарной промышленности и

дрожжевого производства, бункеров расфасовочных автоматов, силосов для бестарного хранения муки, деталей рыбоперерабатывающих машин, эксплуатируемых в морских условиях.

Декоративно-защитные покрытия пищевого оборудования получают с использованием поливинилбутиральных и полиэтиленовых порошковых красок, наносимых напылением, а также разнообразных лакокрасочных материалов. На пищевое оборудование не наносят, как правило, рельефных покрытий, т.к. их стерилизация вызывает затруднения.

Тароупаковочные материалы. Для упаковки пищевых продуктов используют одно- и многослойные пленки, комбинированные материалы на основе бумаги, пропитанной различными полимерными композициями, а также на основе алюминиевой фольги или бумаги с полимерными покрытиями; полужесткую и жесткую тару (бутыли, флаконы, стаканы, тубы). Такую тару изготавливают методами вакуумформования, пневмоформования, литья под давлением, экструзии с раздувом и др. и используют главным образом для упаковки жидких и пастообразных продуктов на высокопроизводительных линиях, объединяющих в одном потоке изготовление самой тары, заполнение ее продуктом, герметизацию и товарную отделку.

Особый вид упаковки, защищающей некоторые продукты от потери необходимой влаги (усушки) и действия микроорганизмов, - полимерные покрытия, получаемые из расплавов, содержащих парафин, полиэтилен и полиизобутилен, из водных растворов поливинилового спирта, спиртового раствора поливинилбутираля, водных дисперсий поливинилацетата, сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом и др.

Требования к упаковочным материалам определяются видом продуктов, условиями их обработки, хранения и транспортировки. Так, для обеспечения герметичности упаковки и ее стойкости к ударным нагрузкам необходимы материалы, обладающие достаточной механической прочностью и эластичностью; для упаковки гигроскопичных продуктов -

влагонепроницаемые материалы; для упаковки в вакууме или в атмосфере инертного газа - газонепроницаемые. В отдельных случаях, например при упаковке биологически активных продуктов, используют материалы с селективной газопроницаемостью. Некоторые материалы должны быть непроницаемы для пахучих веществ и жиров, обладать достаточной морозостойкостью и стойкостью к старению, обеспечивающими сохранность как самой упаковки, так и пищевых продуктов в различных условиях. Для использования на расфасовочных автоматах необходимы материалы, обладающие способностью свариваться, а в некоторых случаях также и достаточной жесткостью, чтобы сохранять форму упаковки после ее заполнения продуктом. Многие пленочные материалы должны усаживаться, плотно облекая продукты сложной конфигурации, быть пригодными для нанесения красочной печати, а также прозрачными для возможности визуального контроля содержимого.

Для упаковки охлажденного мяса, которое необходимо предохранять от изменения цвета (обусловленного разрушением миоглобина при отсутствии доступа кислорода) и других органолептических свойств, а также от действия бактерий наиболее пригоден целлофан с наружным лаковым покрытием. Для этой цели используют также нелакированный целлофан, пленки из поливинилхлорида, сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом (саран), полиэтилена, полистирола, гидрохлорида каучука. Срок хранения мяса в полимерной упаковке 2-3 сут при 0°C и 1,5 сут при 6°C. Соленое мясо, предназначенное для длительного хранения, расфасовывают и упаковывают (например, в США) на высокопроизводительных автоматах в вакууме или в атмосфере инертного газа. В качестве упаковочных материалов, которые должны защищать продукт от проникновения кислорода и влаги, а также от действия света применяют многослойные пленки целлофан - полиэтилен, полиэтилен-терефталат - полиэтилен, полиамид - полиэтилен, саран - поливинилхлорид - саран и целлофан - фольга - полиэтилен. Используют также пленки из

поликарбоната, полиуретана или поливинилового спирта в сочетании со сваривающейся (обычно полиэтиленовой) пленкой.

При упаковке мяса, прошедшего тепловую обработку (обычно после предварительного посола), используют те же пленки, что и для соленого мяса. Для мясных консервов, подлежащих стерилизации, особенно пригоден комбинированный материал полиэтилентерефталат - фольга - полиэтилен, а также другие комбинированные материалы со слоями фольги.

Наиболее компактный и удобный упаковочный материал для замороженной птицы - усадочные пленки типа саран, а также гидрохлоридкаучуковые и полиэтиленовые пленки. Иногда птицу перед упаковкой помещают для поглощения влаги на лотки из пенополистирола или пенополивинилхлорида. При получении колбасных и сосисочных оболочек используют преимущественно целлофан, а также длинноволокнистую изотропную бумагу, пропитанную вискозой, пленки типа саран и поливинилспиртовые.

При упаковке натурального сыра, который необходимо защищать от проникновения кислорода, бактерий, влаги, применяют целлофан с двухсторонним влагостойким покрытием, чаще всего из пленок типа саран или гидрохлоридкаучуковых. В такой упаковке сыр можно хранить до 3 суток. Более длительное хранение (5-8 суток) возможно в многослойных пленках целлофан - саран - полиэтилен (пригодны для упаковки в вакууме), полиэтилентерефталат - саран - полиэтилен, полиамид - саран - полиэтилен или полипропилен - полиэтилен - саран - полиэтилен.

Плавленный сыр (он более стабилен, чем натуральный, т.к. подвергается пастеризации при изготовлении) упаковывают в фольгу с лаковым покрытием на основе сополимера винилхлорида с винилацетатом, в комбинированный материал бумага - фольга - полиэтилен, в пленку из поливинилхлорида или типа саран. Сыр может быть также расфасован в целлофан, покрытый микровоском, в состав которого входят церезин и низкомолекулярный полиэтилен (в этом случае расплавленный сыр заливают

в пакеты, которые затем герметизируют сваркой). Широко распространена упаковка плавленого сыра и в жесткую тару, например, в стаканы из ударопрочного полистирола.

Свежую рыбу упаковывают в сетки или в пакеты из полиэтилена (иногда в пакеты вкладывают лотки из пенополистирола, поглощающие жидкость). Для упаковки мороженой рыбы используют обычно целлофан, полиэтилен или картонные коробки, покрытые изнутри слоем полиэтилена или сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом. Упаковка копченой рыбы должна обеспечивать сохранность запаха продукта, предохранять его от проникновения посторонних запахов, а также защищать от бактерий. Обычно такую рыбу упаковывают в вакууме в многослойные пленки целлофан - полиэтилен, полиэтилентерефталат - целлофан - полиэтилен, а также в пленку из полиамида-12 (в последнем случае рыбу можно разогревать, не снимая упаковки). Соленую рыбу часто упаковывают в деревянные бочки или ящики с вкладышами из полиэтилена или пластифицированного поливинилхлорида, которые герметизируют сваркой. Рыбу в рассоле расфасовывают также в банки из полиэтилена низкой плотности и герметизируют с помощью крышек из этого же полимера.

Гигроскопичные кондитерские изделия (например, карамель, ирисы) упаковывают во влагонепроницаемые пленки, главным образом полипропиленовые, а также в комбинированные материалы полиэтилен - фольга. Применение целлофана в этом случае ограничивается тем, что при контакте с гигроскопичным продуктом он становится хрупким. Использование некоторых пленок вызывает затруднения при упаковке на высокопроизводительных автоматах вследствие возникновения зарядов статического электричества.

Менее гигроскопичные кондитерские изделия (например, желейные конфеты, мармелад, марципаны) можно упаковывать в паропроницаемые пленки из нелакированного целлофана или ацетата целлюлозы. При необходимости длительного хранения практически негигроскопичных

шоколадных изделий используют комбинированный материал полиэтилентерефталат - фольга - полиэтилен. Такая упаковка предотвращает образование плесени, а также миграцию жира и сахара на поверхность шоколадного изделия при повышенных температурах.

Хлебобулочные изделия упаковывают главным образом в полиэтиленовые или полипропиленовые пленки с целью защиты от черствения, образования плесени, а также соблюдения правил гигиены. При необходимости упаковку герметизируют на специальных автоматах с помощью зажимов из пластмассы или металла. Особый интерес представляет применение пленки из полиамида-12, в которой можно хранить замороженное тесто, а также выпекать хлеб. После стерилизации хлеб может сохраняться в такой упаковке до 7 месяцев.

Для упаковки свежих овощей и фруктов большое значение имеют материалы с селективной газопроницаемостью (например, более проницаемые для CO_2 и менее - для O_2), обеспечивающие возможность длительного хранения этих продуктов. Наиболее пригодны для них пленки из кремнийорганических каучуков, а также гидрохлоридкаучуковые. Используют, кроме того, пленки из полиэтилена (в том числе перфорированные), из пластифицированного поливинилхлорида, ацетата целлюлозы.

Молоко, кисломолочные продукты, соки упаковывают в бумагу, покрытую изнутри полиэтиленом, а снаружи - парафином. Для стерилизуемых жидких продуктов используют также бумагу, покрытую полипропиленом, и комбинированный материал бумага - фольга - полипропилен.

Для упаковки полуфабрикатов и концентратов применяют обычно комбинированные материалы с промежуточным слоем фольги, например, полиэтилентерефталат - фольга - полиэтилен, бумага - фольга - полиэтилен. Используют также однослойные пленки, например, поливинилспиртовые или полиэтиленовые, многослойные пленки саран - целлофан - саран, а также

бумагу с нанесенным из водной дисперсии покрытием на основе сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом. Иногда, например, при упаковке кофе, в картонные коробки помещают вкладыши, например, из пленок типа саран. Полимерная упаковка надежно защищает концентраты и полуфабрикаты от проникновения влаги, измельчения и прогоркания. В некоторых случаях в пищевые концентраты для повышения их стабильности при хранении вводят микрокапсулированные (защищенные оболочкой, которая разрушается только при повышенных температурах или других воздействиях на продукт) жиры и душистые вещества.

Уплотнительные пасты. Эти материалы, представляющие собой 40-98%-ные дисперсии или растворы полимерных композиций, имеют важное значение при упаковке пищевых продуктов в металлическую, стеклянную или другую тару. Пасты наносят с помощью высокопроизводительных автоматов на металлические крышки, которые затем подвергают термообработке в течение 0,5 - 1 мин при 100-240°C (в зависимости от состава пасты и ее назначения). Основой паст могут служить синтетические латексы (например, бутадиен-стирольные, натуральный каучук, поливинилхлорид, композиции полиэтилена высокой плотности с полиизобутиленом). Они содержат обычно пластификаторы, наполнители, эмульгаторы, стабилизаторы и другие ингредиенты. Например, широко распространенная паста для герметизации металлических колпачков (кроненпробок), используемых при укупорке бутылок с безалкогольными напитками, состоит из примерно равных (по массе) количеств поливинилхлорида, диоктилфталата и сульфата бария. В пасты, которыми герметизируют стерилизуемую продукцию, вводят отвердители или вулканизирующие вещества. Отвержденные (вулканизированные) материалы можно использовать при ~ 125°C.

Консервные лаки и эмали. Назначение этих материалов - защита металлической консервной тары от коррозии. Важнейшие требования к покрытиям на их основе - высокая устойчивость к действию различных

консервных сред, сохранение свойств в условиях стерилизации, способность выдерживать механические воздействия при изготовлении тары и хорошая адгезия к ее поверхности. Наиболее перспективны эпоксифенольные консервные лаки, а также белковоустойчивые эмали, которые получают введением в эти лаки окиси цинка.

Иониты. При обработке свежего коровьего молока катионообменными смолами получают так называемое ионитное молоко, которое характеризуется уменьшенным содержанием кальция и более равномерным распределением частиц казеина. Такое молоко пригодно даже для кормления грудных детей. При использовании анионообменных смол в производстве сгущенного молока снижается его кислотность и в 3-4 раза ускоряется процесс сгущения. С помощью ионитов удаляют катионы железа, меди и марганца из промывной воды, применяемой в производстве сливочного масла; при этом уменьшается окисляемость молочного жира.

В производстве сахара иониты служат для осветления свеколовичного сока, ускорения операции очистки соков второй сатурации. Благодаря их использованию выход сахара повышается на 5-10%. В винодельческой промышленности с помощью ионитов очищают вино и сусло от солей кальция, калия, железа и тяжелых металлов, уменьшают кислотность вин, осветляют их и повышают стабильность. Некоторые катиониты, способствующие ускорению биохимических процессов, используют для сокращения сроков старения вин.

В консервной промышленности иониты применяют для стабилизации и уменьшения кислотности плодово-ягодных соков, очистки маточных растворов в производстве лимонной, молочной, винной кислот, а также для очистки уксусной, щавелевой и муравьиной кислот от катионов никеля, железа, кобальта, магния. В производстве кондитерских изделий и в хлебопечении иониты служат для очистки патоки и дрожжей, в пивоварении - для осветления пива, в производстве фруктовых вод - для удаления избытка кислоты.

Перспективы применения полимеров в пищевой промышленности связаны, в первую очередь, с увеличением объемов их использования для упаковки. Это обусловлено созданием высокопроизводительного расфасовочно-упаковочного оборудования и расширением сети магазинов самообслуживания, торгующих главным образом расфасованными продуктами. Большое значение в связи с этим приобретает создание полимерных материалов, дифференцированных применительно к свойствам определенных пищевых продуктов, характеру их потребления, способу реализации, особенностям хранения и транспортировки.

Важные направления в области усовершенствования оборудования для пищевой промышленности - разработка эффективных средств антикоррозионной защиты металлических поверхностей, а также применение в деталях оборудования тепло- и морозостойких полимеров с целью интенсификации технологических процессов и сохранения питательной ценности продуктов при их переработке.

11.4. ПОЛИМЕРЫ В СЕЛЬСКОМ И ВОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Применение полимерных материалов в производстве сельскохозяйственных продуктов, животноводстве, при орошении и осушении земель, водоснабжении и обводнении пастбищ - одно из важнейших направлений научно-технического прогресса в этих отраслях народного хозяйства. Тенденция ко все более широкому использованию полимерных материалов характерна для всех стран с развитым сельским хозяйством.

Растениеводство. В этой отрасли сельскохозяйственного производства полимерные материалы используют в строительстве культивационных сооружений, для мульчирования почвы, дражирования семян и др.

Применение полимеров в строительстве культивационных сооружений позволяет значительно уменьшить число несущих деталей и благодаря этому снизить капиталовложения. Из полимерных материалов могут быть

построены сооружения сферической формы с минимальным числом непрозрачных элементов, в т.ч. такие, которые с применением стекла построить невозможно (например, воздухоопорные конструкции).

В строительстве культивационных сооружений используют пленки из полиэтилена, пластифицированного поливинилхлорида, полиамидов, а также жесткие материалы из полиэфирных стеклопластиков, непластифицированного поливинилхлорида (винипласта) и др.

Значительная прозрачность полиэтиленовой пленки в ИК-области спектра (5-15 мкм) обуславливает понижение температуры внутри культивационного сооружения в ночное время (при конденсации влаги на внутренней поверхности пленки степень охлаждения резко уменьшается). Полиэтиленовые пленки больше, чем другие пленочные материалы, рассеивают проникающую радиацию.

Гидрофобность поверхности полиэтиленовой пленки (угол смачивания 83°) и накопление на ней значительного количества статического электричества приводят к ее необратимому запылению и, следовательно, к уменьшению прозрачности (на 20% и более в течение сезона). Этот недостаток устраняют при помощи антистатиков, которые вводят в полимер или наносят на поверхность пленки. Гидрофилизация поверхности полиэтиленовой пленки при одновременном улучшении ее атмосферостойкости достигается облучением пленки, содержащей фотосенсибилизаторы, УФ-лучами; проницаемость самой пленки для УФ-лучей при этом не изменяется. Для районов с высокими летними температурами перспективны металлизированные (например, алюминием) пленки с высокой отражательной способностью, благодаря чему уменьшается опасность перегрева растений в укрытии.

Поливинилхлоридные пленки более прозрачны, чем полиэтиленовые, в видимой области спектра. При запылении они могут быть легко очищены водой. Вследствие меньшей проницаемости для теплового излучения в укрытиях из этой пленки лучше сохраняется тепло. Стабилизированные

пленки могут эксплуатироваться не менее 8-10 месяцев, т.е. в течение 2-3 сезонов. В Японии используются также пленки из пластифицированного поливинилхлорида, покрытые специальными составами, препятствующими вымыванию пластификатора. Поверхность такой пленки длительно сохраняет гидрофильность и не запляется.

Высокая прозрачность полиамидных пленок в видимой части солнечного спектра, малая проницаемость для ИК-облучения и гидрофильность их поверхности создают благоприятные микроклиматические условия для развития растений. Урожайность растений и качество урожая в укрытиях из этих пленок обычно выше, чем в укрытиях из других пленочных материалов. Однако, несмотря на отмеченные достоинства, полиамидные пленки имеют в растениеводстве ограниченное применение из-за их склонности к значительному водопоглощению и изменению размеров при эксплуатации. Поэтому такие пленки используют главным образом при сооружении малогабаритных укрытий с подвижными натягивающими устройствами.

Перспективны для сельского хозяйства пленки из сополимера этилена с винилацетатом (евафильм, нипофлекс GF - Япония). Они атмосферостойки, мало запляются, имеют высокую прозрачность в видимой части солнечного спектра, мало проницаемы для УФ- и ИК-лучей, эластичны и морозостойки. Большой интерес как ограждающий материал могут представить пленки из ацетобутирата целлюлозы и прозрачные, прочные, химически и термостойкие полиэтилентерефталатные пленки, применение которых ограничено их относительно высокой стоимостью.

Проводятся работы по использованию цветных пленок, что может в ряде случаев оказывать благоприятное влияние на процессы обмена веществ в растениях. Например, салат, выращенный под цветными пленками, отличается от выращенного в укрытиях из прозрачной пленки повышенным содержанием углеводов и общего азота. Разрабатываются также пленки,

отражающие ИК-радиацию; в укрытиях из этих пленок создается более равномерный температурный режим.

Довольно значительное распространение в строительстве самонесущих культивационных сооружений (без опорных элементов) получили жесткие материалы на основе непластифицированного поливинилхлорида и полиэфирных стеклопластиков. Последний отличается хорошей прозрачностью для видимой части солнечного спектра и почти полной непроницаемостью для дальних ИК-лучей. Вследствие способности этого материала рассеивать солнечные лучи он может стать одним из эффективных средств борьбы с перегревом растений в культивационных сооружениях, эксплуатируемых в южных районах. Благодаря высокой атмосферостойкости стеклопластика срок его службы может достигать 3-5 лет.

Пленочные полимерные материалы широко используют для строительства обычных многоблочных теплиц (типа стеклянных). Получили также распространение теплицы арочной формы (крупногабаритные тоннели) шириной около 4 м, длиной 25-30 м и высотой 1,7- 2,0 м. Опорами для них служат прутковое железо, профилированный алюминий, стальные трубы, дерево. Используются блочные теплицы с арочной кровлей, а также теплицы башенного типа из жестких полимерных материалов. Южнее 60° северной широты теплицы из полимерных материалов могут эксплуатироваться круглый год.

Для создания малогабаритных укрытий (тоннелей высотой 0,7-1,2 м и шириной 1,0-1,5 м) применяют тонкие полимерные пленки (50-80 мкм). Опорами для них служат дуги из жестких полимерных прутков (например, поливинилхлоридных), деревянные планки или металлическая проволока диаметром 4-6 мм.

Для воздухоопорных теплиц, дешевизна сооружения и эксплуатации которых удачно сочетается с техническими возможностями оптимизации режимов выращивания растений, применяют пленки толщиной не менее 0,12-0,15 мм. Для поддержания формы внутри теплицы создают небольшое

избыточное давление путем постоянного поддува воздуха, подаваемого вентилятором. Разработана также блочная ветроустойчивая теплица с плоской кровлей, которая может работать и без поддува воздуха. Существуют надувные теплицы таких размеров, что в них можно применять обычные машины для обработки почвы.

Увеличение срока службы культивационных сооружений из полимерных материалов и повышение их ветроустойчивости достигаются при использовании пленок, армированных стекловолокном или синтетическими подокнами, например, полиэфирными.

Из-за большей герметичности культивационных сооружений (по сравнению со стеклянными теплицами) в них возможны сильные перегревы в дневные часы и резкое понижение температуры воздуха в ночные. Поэтому сооружения, эксплуатируемые в континентальном климате, должны иметь устройства для обогрева воздуха. Для борьбы с перегревами в малогабаритных тоннелях целесообразно при возделывании отдельных культур, например, земляники, применять перфорированные пленки. При возделывании некоторых культур, например, томатов, в теплицах или в малогабаритных тоннелях устраивают принудительное вентилирование.

На микроклимат в сооружениях из полимерных материалов влияет также характер конденсата на внутренней поверхности пленки. Например, на полиэтиленовой пленке, не содержащей антистатиков, образуется конденсат в виде мелких сферических капель, на поливинилхлоридной - плоские капли, имеющие тенденцию сливаться в один сплошной слой. В последнем случае в укрытие проникает больше солнечной радиации, в том числе и прямой.

В теплицах из полимерных материалов выращивают главным образом огурцы и томаты, которые созревают в них в среднем на 25-30 дней раньше, чем в открытом грунте. В таких укрытиях можно выращивать овощи, требующие для своего развития большого количества тепла, в тех районах, где их возделывание в открытом грунте вообще невозможно. В

ранневесенний период в теплицах выращивают также салат, редис, лук, в позднеосенний их часто используют для выращивания цветов.

Теплицы и малогабаритные туннели из полимерных материалов широко применяют при выращивании земляники. В условиях Ленинградской области эта культура созревает в пленочных теплицах на 35 дней раньше, чем в открытом грунте, а прибавка урожая составляет около 20%. Ягоды тепличных растений отличаются повышенным содержанием сахаров и уменьшенной кислотностью. Выращивание земляники в малогабаритных укрытиях из поливинилхлоридной пленки особенно распространено в Японии, где такими укрытиями занята 1/3 площадей под эту культуру. Эффективным оказалось использование перфорированной пленки с отверстиями диаметром 27-29 мм, через которые могут свободно пролетать пчелы.

В Германии под перфорированной пленкой выращивают салат, цветную капусту, кольраби, морковь, петрушку и другие овощи. Такую пленку используют и для кратковременного (на 10-20 дней) укрытия растений, что позволяет после высадки в открытый грунт обеспечить их ускоренное развитие (на 8-10 дней).

В полиэтиленовых теплицах и малогабаритных тоннелях создаются благоприятные условия (высокая влажность, рассеянная радиация) для укоренения черенков винограда. На Украине в пленочных теплицах выращивают бахчевые культуры (арбузы, дыни). В Великобритании, Франции, Германии дыни возделывают как в теплицах, так и в малогабаритных укрытиях. Наиболее пригодный материал для этой цели - пленка, мало рассеивающая солнечную радиацию, например, поливинилхлоридная или из сополимера этилена с винилацетатом. Важная проблема плодоводства - защита некоторых культур, например, цитрусовых, от неблагоприятных зимних условий - решается также применением укрытий из полимерных пленок, пропускающих около 30% видимого света и отражающих максимально возможное количество ИК-лучей. В таких

укрытиях температура растений в сильные морозы бывает на 10-12°C выше, чем в открытом грунте. Укрытия из черной полиэтиленовой пленки используют в Великобритании для выращивания шампиньонов, урожай которых достигает при этом 16 кг/м².

Пригодные для посадки сеянцы хвойных деревьев под укрытиями из полиэтиленовой пленки можно получить за 1 год вместо обычно необходимых 2 лет. При этом стоимость таких сеянцев в ~ 2 раза ниже тех, которые выращены в открытом грунте. В пленочных тоннелях некоторые сорта нарциссов начинают цвести на Черноморском побережье Кавказа на 19-30 дней раньше, чем в открытом грунте.

При возделывании растений как в открытом, так и в защищенном грунте почву покрывают различными материалами. Этот агротехнический прием, называемый мульчированием почвы, существенно улучшает гидротермические условия корнеобитаемого слоя почвы, способствует более раннему прогреванию ее весной, устраняет образование почвенной корки, приводит к значительной экономии труда на борьбу с сорняками. Наиболее распространенный полимерный материал для мульчирования - полиэтиленовые пленки.

Разрабатывается способ мульчирования почвы в теплицах заполненными водой пленочными рукавами (толщина водяного слоя около 0,2 м), которые укладывают между рядами растений. В дневное время вода в рукаве хорошо прогревается, а ночью отдает тепло. Мульчирование в открытом грунте с использованием главным образом прозрачных пленок толщиной 30-40 мкм распространено при выращивании дынь, спаржи, томатов, арбузов, огурцов и др. Для земляники применяют преимущественно черную пленку, толщина которой при однолетней культуре составляет 30 мкм, при двухлетней – 40-50 мкм и более. Мульчирование весьма эффективно и при выращивании винограда. Черная пленочная мульча на плодовых культурах улучшает не только водно-физические свойства почвы и подавляет прорастание сорняков. Она служит также хорошим средством

защиты корневой системы от первых сильных морозов (при отсутствии снегового покрова).

При использовании мульчирующих пленок ускоряется развитие многих цветочных культур, например, флоксов, гладиолусов; одновременно с этим заметно увеличивается количество соцветий.

Черной полиэтиленовой пленкой покрывают посадочные клубни раннего картофеля. Пленку расстилают специальными машинами и после прорастания ботвы делают на ней прорези. При этом молодые клубни образуются на две недели раньше, чем в случае неукрытых растений, а урожай повышается на 30-50%.

Ведутся работы по созданию мульчирующих пленок, разрушающихся при соприкосновении с почвенной влагой, а также под действием солнечной радиации. Для этой цели применяют, в частности, полиэтиленовую пленку, покрытую сверху слоем крафт-бумаги, а также пленку из полибутенов. Благодаря использованию таких материалов исключается операция уборки пленки, а почва не засоряется ее отходами.

Водорастворимые пленки на основе поливинилового спирта используют для посева семян. При этом семена закладывают между слоями пленки и помещают в почву. Скорость прорастания семян регулируется водорастворимостью пленки. При таком способе посева идеально соблюдаются глубина и равномерность распределения семян по площади.

С целью борьбы с сорняками в пленку, предназначенную для мульчирования, в отдельных случаях добавляют гербициды, растворяющиеся под действием влаги, которая конденсируется на поверхности пленки, обращенной к земле.

Дражирование семян (обволакивание их искусственной оболочкой с целью придания округлой формы и увеличения размеров) позволяет благодаря лучшей сыпучести семян высевать их на нужные глубину и расстояние друг от друга. Это способствует ускоренному развитию растений и повышению качества корнеплодов. Пленки широко используют для

обвязки прививок при вегетативном размножении плодовых растений. Благодаря этому значительно сокращаются затраты труда, улучшается приживаемость глазков, выход саженцев повышается на 30%. Для обвязки прививок наиболее пригодна пленка из нестабилизированного поливинилхлорида, которая быстро стареет и сама отпадает от прививок через 1,5-2 мес.

Стволы плодовых деревьев защищают поливинилхлоридными пленками, содержащими репелленты. За рубежом в полиэтиленовых пленках транспортируют лесопосадочный материал, что обеспечивает его хорошую сохранность. При хранении подвойной лозы широко применяют полиамидную пленку, которая позволяет избежать контакта лозы с песком, землей и опилками и исключить таким образом заражение черенков пятнистым некрозом. При этом повышается также выход саженцев.

Поливинилацетатная дисперсия служит ценным компонентом побелок стволов деревьев, которые защищают их от неблагоприятных климатических условий, например, солнечных ожогов. Для защиты растений от града и птиц применяют сети из тонких полиакрилонитрильных волокон.

Земледелние. Полимерные структурообразователи (гидролизированный полиакрилонитрил, полиакриламид, сополимер метакриловой кислоты с метакриламидом), применяемые в количестве 0,05-0,1% от массы сухой почвы, обуславливают слипание ее мельчайших частиц, что способствует восстановлению макроструктурного состава и резкому улучшению водно-воздушных условий в почве.

Хороший эффект достигается при внесении смеси полиакриламида с поверхностно-активными веществами (например, диметиламмонийхлоридом) в поверхностный слой почвы толщиной 2-3 см. Этот слой защищает почву от образования вредной для влаго- и газообмена поверхностной корки, аккумулирует осадки, уменьшает испарение влаги, благоприятно действует на биологические процессы в почве. При

использовании поверхностно-активного вещества резко сокращается расход структурообразователя.

Большой интерес представляет применение полимерных структурообразователей для защиты поверхности почвы от эрозии. С этой целью используют, в частности, бутадиен-стирольные латексы, образующие пленки, которые обладают хорошей адгезией к частицам почвы и стойкостью к старению. Применение латексов в количестве 100-150 кг/га обеспечивает устойчивость почвы к ветровой эрозии при скорости ветра до 25 м/сек.

Новые возможности для улучшения водно-воздушных свойств почвы открывает использование пенопластов, например, на основе мочевиноформальдегидных смол, которые могут быть получены непосредственно в полевых условиях одновременным распылением всех входящих в их состав компонентов. Эти материалы, отверждающиеся с образованием рыхлых хлопьев, используют как в открытом, так и в защищенном грунте. При выращивании растений они могут также служить заменителями корнеобитаемого слоя почвы. Мочевиноформальдегидные пенопласты содержат до 70% открытых пор, которые могут заполняться водой, почти полностью доступной для растений. Эти материалы могут служить также источником азота для растений. При орошении полей они способствуют более длительному удерживанию влаги в почве.

За рубежом в земледелии широко используют также пенополистирол с закрытыми порами, который особенно эффективен на переувлажненных глинистых почвах с плохим воздушным режимом. Этот пенопласт не поглощает воду, не подвержен воздействию микроорганизмов и может использоваться в течение нескольких лет.

Упаковка и хранение сельскохозяйственной продукции, химикалий и гербицидов. Для этой цели широко применяют гидрохлоридкаучуковые пленки, а также водорастворимые пленки на основе поливинилового спирта (последние - для хранения токсичных, пачкающих или пылевидных материалов).

Разработан способ длительного хранения корнеплодов, например моркови, в открытых или перфорированных полиэтиленовых мешках емкостью до 35 кг. При этом естественная убыль моркови в 1,5-2 раза меньше, чем при ее хранении в песке или в деревянных ящиках. В пленочных емкостях длительно сохраняются аромат, вкус и цвет продуктов соления и квашения. Свежие огурцы, упакованные под вакуумом в полиэтиленовую пленку толщиной 50 мкм, могут храниться при обычной температуре в течение 2 недель.

Для хранения яблок используют герметизированные надувные камеры, покрытые изнутри пенополиуретаном. В газовой среде, содержащей 92% азота, 3% кислорода и 5% углекислого газа, срок хранения достигает 10 мес. Мочевиноформальдегидные пенопласты применяют для хранения моркови непосредственно в поле. Пена толщиной 2,5 см, которая отверждается в течение 1 ч после нанесения ее на корнеплоды, обеспечивает хорошую защиту от морозов всю зиму.

Животноводство. Использование полимерных пленок, главным образом полиэтиленовых, для силосования кормов обеспечивает более высокое качество силосной массы. Пленки применяют как при наземном способе силосования, так и для перекрытия полубашен и траншей перед укрытием силоса слоями соломы и земли. При этом слой гниения силоса уменьшается от 15 до 2-3 см, создается лучшая герметичность при его закладке, снижаются затраты труда. Силосная масса, укрытая пленкой, может храниться в течение длительного времени. При использовании пленок для силосования сырья с влажностью не более 75% почти полностью устраняются отходы силоса, а скрытые потери сухого вещества вследствие угара составляют всего 4-10%. Качество силоса при этом улучшается: в нем увеличивается содержание молочной кислоты и уменьшается содержание масляной.

Полимеры успешно используют в ветеринарии в качестве компонентов лечебных препаратов и профилактических средств. Такие препараты, как

«синий иод» (иодный комплекс поливинилового спирта), поливинилпирролидон нетоксичны, обладают широким антимикробным спектром действия. Перспективно применение полимеров в качестве пролонгаторов действия некоторых лечебных средств; например, карбоксиметилцеллюлоза - эффективный пролонгатор действия акарицидных препаратов.

11.5. ПОЛИМЕРЫ В ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ

Введение. Полимеры являются основой или обязательными компонентами практически всех элементов изоляции электрических машин, аппаратов и кабельных изделий. Их широко применяют также для защиты изоляции от механических воздействий и агрессивных сред, для изготовления конструкционных и полупроводящих материалов, клеящих составов и др. Использование полимеров обуславливает возможность создания электрооборудования с высокими технико-экономическими характеристиками и повышенной эксплуатационной надежностью и создает предпосылки для комплексной механизации технологических процессов его производства.

Требования, предъявляемые к полимерным материалам электротехнического назначения, разнообразны. Так, материалы, применяемые в производстве электрических машин и аппаратов, должны иметь достаточно высокие электрическую прочность и удельное сопротивление во всем интервале рабочих температур, а материалы для высоковольтного оборудования, кроме того, - малые диэлектрические потери и стойкость к коронному разряду. Эти свойства должны сочетаться с удовлетворительными механическими характеристиками (прочностью, износостойкостью и др.), т.к. при изготовлении и эксплуатации электрических машин и аппаратов полимерные материалы могут подвергаться разрушающим воздействиям. Важное значение для электротехники имеют теплофизические свойства полимерных материалов:

они должны иметь высокие теплостойкость и теплопроводность, а также нагревостойкость, т.е. длительно, в течение нескольких лет, выдерживать воздействие повышенных температур без существенного изменения электрических и других практически важных характеристик. Электрические характеристики полимерных материалов не должны существенно ухудшаться в условиях высокой влажности, а в некоторых случаях и в агрессивных средах.

Электротехническая промышленность - один из крупнейших потребителей полимеров. Среди полимеров, которые используют в электротехнике, наиболее значительная доля в общем объеме их потребления принадлежит материалам, применяемым для изоляции проводов и кабелей - полиолефинам (37%) и поливинилхлориду (33%), а также фенольным смолам (10%). Однако научно-технический прогресс в этой отрасли промышленности определяют полимеры, объем потребления которых относительно невелик, - эпоксидные смолы, кремнийорганические полимеры, ароматические полиамиды, полиимиды, полиэфирные смолы и др. Благодаря применению этих полимеров существенно повышается нагревостойкость изоляции и уменьшается ее толщина, что отвечает главной тенденции развития электромашиностроения - увеличению удельной мощности при одновременном повышении надежности электрооборудования.

Низковольтные и тяговые машины. Применение синтетических полимеров в производстве асинхронных двигателей мощностью 0,6-100 кет позволило значительно уменьшить массу и габариты изделий, например, массу двигателей мощностью 1 кет - почти в 2 раза. Благодаря применению начиная с 50-х гг. пазовой изоляции на основе полиэтилентерефталатной пленки (вместо электрокартона и хлопчатобумажной лакоткани) толщина изоляции уменьшилась почти в два раза, а ее нагревостойкость повысилась от 105°C (класс А) до 120°C (класс Е). Разработанные в 60-е гг. пленочные и волокнистые материалы, лаки и пропиточные составы на основе таких

полимеров, как, например, ароматические полиамиды, полиэфирные и эпоксидные смолы, в которых повышенная нагрево- и влагостойкость сочетается с хорошими электрическими и механическими характеристиками, позволили создать системы изоляции с нагревостойкостью 130°C (класс В) и 155°C (класс F). Существенное достоинство этих полимерных материалов - возможность использования в механизированных процессах изготовления электродвигателей.

Для пазовой изоляции статоров электродвигателей, помимо полиэтилентерефталатной пленки толщиной 0,20-0,25 мм, применяют комбинированный материал на основе более тонкой полиэтилентерефталатной пленки с подложкой из бумаги на основе полиэфирного волокна. Выпускаемая в Японии пленка «Q-филм», не уступающая полиэтилентерефталатной по механическим свойствам, рассчитана на длительную работу при 150°C. Применение этой пленки для пазовой изоляции весьма перспективно, поскольку нагревостойкие полиимидные пленки дороги и изготавливаются в узком интервале толщин. Поэтому в асинхронных электродвигателях их используют лишь в сочетании с бумагой из ароматического полиамида или стеклянной тканью для систем изоляции, рассчитанных на рабочие температуры 180°C (класс Н) и выше (класс С).

В качестве материала для пазовой изоляции с нагревостойкостью, соответствующей классам F и H, широко применяют бумагу на основе волокна из ароматических полиамидов (номекс, США), в которой удачно сочетаются высокие механические, электрические и технологические характеристики. Однако в тех случаях, когда пазовая изоляция класса F должна вследствие особенностей технологического процесса обладать высоким сопротивлением надрыву, предпочитают применять комбинированный материал на основе бумаги номекс и полиэтилентерефталатной пленки. Пленочные и волокнистые материалы из

нагревостойких полимеров постепенно вытесняют традиционные материалы на основе шипаной слюды или слюдяной бумаги.

Применение в 50-е гг. стеклослюдяных изоляционных материалов на кремнийорганических связующих в электродвигателях, предназначенных для тяжелых условий эксплуатации (например, врубовых, морских, крановых), позволило почти на 20% повысить мощность машины при тех же габаритах и одновременно значительно увеличить сроки их службы. При замене кремнийорганической изоляции на полиимидные пленки или бумагу из ароматических полиамидов толщина изоляции уменьшается примерно на 30% и снижается трудоемкость обмоточно-изолировочных работ.

Для изоляции обмоток сердечников малогабаритных электродвигателей применяют высокопроизводительный способ напыления, порошкообразных композиций на основе эпоксидных смол. Преимущества изоляции, полученной таким способом, перед изоляцией обычного типа - большая однородность, и более высокая теплопроводность. Кроме того, при использовании: способа напыления могут быть уменьшены размеры электродвигателей и сокращен расход изоляционных материалов.

Трансформаторы и коммутационная аппаратура. В производстве высоковольтных силовых трансформаторов и коммутационной аппаратуры полимеры выполняют главным образом функции связующих для намоточных изделий (электроизоляционных цилиндров, несущих обмотки, и трубок). Детали, предназначенные для крепления токоведущих частей, изготавливают из слоистых пластиков. В масляных трансформаторах и др. аппаратах применяют главным образом гетинакс, текстолит и древесные пластики на основе феноло- и крезолоформальдегидных смол. В сухих высоковольтных трансформаторах с изоляцией класса В и в воздушных выключателях используют цилиндры из эпоксидных стеклопластиков. При изготовлении сухих трансформаторов, рассчитанных на рабочие температуры 180-200°C (классы Н и С), в качестве связующих для слоистых пластиков используют кремнийорганические полимеры. Некоторые зарубежные фирмы для

междукатушечной и междуслойной изоляции сухих трансформаторов класса Н применяют бумагу из волокна на основе ароматических полиамидов. Обмотки масляных и сухих трансформаторов с изоляцией класса В пропитывают меламиноалкидными, обмотки сухих трансформаторов с изоляцией класса Н - кремнийорганическими лаками.

Благодаря замене традиционной фарфоровой изоляции на литую изоляцию из эпоксидных смол масса опорных трансформаторов тока, эксплуатируемых при напряжении 10 кв, уменьшилась более чем в 3 раза, расход черных и цветных металлов - соответственно более чем в 5 и 2 раза. Для этой цели используют также наполненные пылевидным кварцем эпоксидные компаунды на основе диановой смолы ЭД-8, отверждаемые фталевым ангидридом. Такая изоляция непригодна для эксплуатации в условиях наружной установки из-за недостаточной трекинговой стойкости. Большей стойкостью в этих условиях характеризуются компаунды на основе циклоалифатических эпоксидных смол.

Широкое применение для изоляции катушек конструкционных и изоляционных деталей низковольтной аппаратуры (плат, каркасов, колодок и др.) находят прессматериалы на основе фенолокрезолоформальдегидных смол. В некоторых случаях конструкционные детали изготавливают из полиамидов, полифепиленоксида, поликарбоната. Для деталей, которые должны обладать повышенной дугостойкостью (например, камеры контакторов), используют прессматериалы на основе меламиноформальдегидной смолы, а также асбокаучуковые композиции. В тех случаях, когда дугостойкость должна сочетаться с высокой нагревостойкостью, применяют кремнийорганические прессматериалы.

Силовые конденсаторы. В качестве диэлектриков силовых конденсаторов, применяемых для повышения удельной мощности электроустановок и пропускной способности линий электропередач, эффективны тонкие полимерные пленки (8-20 мкм), обладающие высокими диэлектрическими характеристиками (тангенс угла диэлектрических потерь

не более $5 \cdot 10^{-4}$ в интервале температур от -50 до 100°C , электрическая прочность $100\text{-}150$ МВ/м, или кВ/мм). К механической прочности, а также к влагостойкости пленок не предъявляют высоких требований, поскольку конденсаторы герметизированы.

Характеристики конденсатора существенно улучшаются при использовании комбинированного диэлектрика, состоящего из полипропиленовой пленки и пропитанной жидким дифенилхлоридом конденсаторной бумаги, которая выполняет главным образом функции фитиля, обеспечивающего хорошую пропитку конденсаторов. Применение такого диэлектрика позволяет примерно в 1,5 раза повысить удельную мощность конденсаторов при одновременном снижении их перегревов. Благодаря этому оказалось возможным изготовление мощных конденсаторов, эксплуатируемых при частоте $500\text{-}20000$ Гц без водяного охлаждения.

Интересен также опыт применения полистирольных пленок с пропиткой нефтяным маслом при изготовлении конденсаторов для бесконтактных шахтных электровозов, а также комбинированного диэлектрика с полиэтилентерефталатной пленкой в импульсных силовых конденсаторах и конденсаторах постоянного тока. Еще более перспективно применение чисто пленочного диэлектрика, однако для этого необходима разработка специальных пропиточных составов, хорошо смачивающих полиэтилентерефталатную пленку.

Электрические провода и кабели. Специфические требования к изоляции обмоточных проводов - стойкость к истиранию, тепловым ударам, перегрузкам по току, к действию пропиточных лаков, эластичность и пригодность для механизированной намотки. В наибольшей степени перечисленным требованиям отвечают эмалированные провода.

Первое место по объему выпуска во всех странах занимают эмалированные обмоточные провода классов нагревостойкости В и F с изоляцией на основе полиэтилентерефталатных лаков и их модификаций, что обусловлено повышением температур эксплуатации электрооборудования.

Эта изоляция обладает достаточной механической прочностью, позволяющей использовать провода при механизированной намотке. Модификация полиэтилентерефталата полиамидами, полиимидами, циануратами способствует повышению нагревостойкости изоляции, ее стойкости к тепловым ударам и механической прочности.

Провода класса А изолируют поливинилацетальными лаками, пленки которых обладают высокой электрической и механической прочностью, стойкостью к тепловым ударам и очень высокой износостойкостью. Специфические свойства пленок на основе поливинилформалия - стойкость к действию горячего трансформаторного масла и фреона. Иногда поверх поливинилацетальной изоляции накладывают дополнительное термопластичное покрытие, например, на основе поливинилацетата. В этом случае стадия пропитки обмоток может быть исключена, что особенно важно при изготовлении катушек приборов и аппаратов.

Покрывают класс Е, для которых применяют полиуретановые лаки, обладают высокими изоляционными характеристиками, стойкостью к тепловым ударам и действию растворителей. Кроме того, провода с такой изоляцией можно лудить, погружая их в олово или в припой, без применения специальных флюсов и без предварительной механической зачистки. Износостойкость полиуретановой изоляции несколько ниже, чем поливинилацетальной. Выше 150°C полиуретановое покрытие размягчается. За рубежом используют также полиуретановую изоляцию, защищенную дополнительным термопластичным покрытием на основе поливинилацетата.

Для изоляции эмалированных проводов классов Н и С применяют полиимиды и их модификации. Такая изоляция может длительно работать при 220-240°C, обладает исключительной стойкостью к тепловым ударам. Износостойкость полиимидных покрытий ниже, чем полиэтилентерефталатных. Наилучшей износостойкостью, превосходящей износостойкость поливинилацетальных покрытий, обладают покрытия на

основе полиимидоамидов, пригодные для длительной эксплуатации при 200°C.

Для машин с особенно тяжелыми условиями эксплуатации или повышенной надежности применяют обмоточные провода со стекловолоконистой изоляцией, пропитанной алкидными, эпоксидными или кремнийорганическими лаками. Провода для высоковольтных электрических машин изолируют полиэтилентерефталатными пленками. Для нагревостойких систем изоляции большой интерес представляют полиимидные пленки.

В шахтных двигателях, тяговых двигателях магистральных электровозов, а также двигателях, работающих в условиях радиационного облучения, применяют провода с изоляцией из полиимидной пленки, покрытой сополимером тетрафторэтилена с гексафторпропиленом. При этом повышается коэффициент заполнения паза, а допустимая температура эксплуатации машин возрастает до 200-220°C. Изоляция обеспечивает также герметизацию обмоток вследствие прочного соединения слоев пленки при нагревании. Несмотря на то, что такая изоляция дороже стекловолоконистой, ее применение дает значительный экономический эффект благодаря увеличению срока эксплуатации машин.

При изготовлении обмоточных проводов для погружных электродвигателей насосов, применяемых при добыче нефти, руды, а также при выкачивании воды из артезианских скважин, используют главным образом пластикат повышенной твердости. Рабочая температура таких проводов 70°C. При использовании в качестве изоляционного материала полиэтилена высокой плотности рабочая температура двигателей, в частности водопогружных, составляет 90°C. Для рабочих температур 180-200°C могут быть использованы провода с ленточной изоляцией из фторопласта, а также из полиимидной пленки с покрытием из фторопласта.

Применение полимеров для изоляции силовых кабелей, предназначенных для передачи электроэнергии больших мощностей,

позволяет отказаться от использования металлических оболочек и облегчает их монтаж и эксплуатацию. Основным полимерным материалом для изоляции силовых кабелей, рассчитанных на напряжение переменного тока до 6 кв, - пластикат. Такие кабели стойки к перегрузкам, т.к. их рабочая температура 65-70°C, а температура размягчения пластиката 150-160°C. Пластикат самозатухает, имеет достаточно высокие электрическую прочность и светостойкость, однако большие диэлектрические потери и высокая диэлектрическая проницаемость не позволяют использовать его при напряжениях выше 6 кв (в отдельных случаях – выше 10 кв). Изоляционным материалом для кабелей, рассчитанных на напряжение 10-69 кв, служит полиэтилен, превосходящий поливинилхлорид по электрическим свойствам и влагостойкости.

При введении в полиэтилен антипиренов (например, хлорпарафина и трехоксида сурьмы) получают самозатухающий материал. Нагревостойкость изоляции повышается при сшивании полиэтилена, например, органическими перекисями: длительная рабочая температура кабелей с такой изоляцией 85-90°C, при токах короткого замыкания - до 220°C. Выпускаются опытные партии кабелей с полиэтиленовой изоляцией, рассчитанной на напряжение 110-138 кв; ведутся исследовательские работы с целью создания кабелей, пригодных для эксплуатации при напряжении 220-230 кв.

При монтаже силовых кабелей с изоляцией из пластмасс, а также с традиционной изоляцией из бумаги, пропитанной минеральным маслом или маслоканифольным составом, в качестве материала для заливки кожухов муфт используют эпоксидные компаунды, обладающие малой усадкой при отверждении.

Полиэтилен и пластикат - основные изоляционные материалы для кабелей связи. Целесообразность применения этих материалов вместо традиционной бумажной изоляции обусловлена их лучшими механическими свойствами, что особенно важно при скручивании в кабель большого числа жил, а также влагостойкостью, позволяющей отказаться от применения

оболочек из дефицитного свинца. Кабели с изоляцией из пластмасс технологичны, пригодны для прокладки в земле, воде, для подвески по стенам зданий и опорам. Температурный диапазон их эксплуатации от -40 до 60°C. Для кабелей местной связи широко применяют пористый полиэтилен, диэлектрическая проницаемость которого примерно в 1,5 раза меньше, чем у монолитного. При его использовании может быть снижена рабочая емкость цепей при сохранении габаритов или при той же емкости уменьшена толщина изоляции.

Применение пористой изоляции из полиэтилена, с одновременной заменой кабелей симметричной конструкции на коаксиальные перспективно для магистральных кабелей связи. Монолитный и пористый полиэтилен - наиболее распространенные материалы и для изоляции радиочастотных кабелей. В тех случаях, когда их рабочие температуры превышают 70°C, применяют фторсодержащие полимеры, в частности политетрафторэтилен, в виде лент. В радиочастотных кабелях некоторых конструкций используют колпачковую изоляцию, изготовляемую из полистирола, полиэтилена или фторопластов литьем под давлением. Защитные оболочки радиочастотных кабелей изготовляют, как правило, из пластиката. Изоляционным материалом для кабелей дальней связи чаще всего служит полистирол.

В установочных проводах, предназначенных для прокладки в осветительных и силовых сетях (обычно с напряжением 380 в), применявшаяся ранее резиновая изоляция почти полностью заменена на поливинилхлоридную. Провода с такой изоляцией не нуждаются в защитной оболочке, поскольку пластикат стоек к солнечной радиации и к механическим нагрузкам.

Для изоляции монтажных проводов и кабелей, используемых при соединении различной электрической аппаратуры и при монтаже схем, применяют пластикат, полиэтилен и, в некоторых случаях, резины на основе смеси бутадиенового или бутадиен-стирольного каучука с натуральным. Для монтажных проводов повышенной нагревостойкости используют изоляцию

на основе фторопластов. Гибкие провода для выводных концов электрических машин изолируют резинами на основе бутилкаучука, кремнийорганических каучуков (в т.ч. фторсилоксановых), а также политетрафторэтиленом.

Перспективный материал для монтажных проводов - полиэтилен, подвергнутый радиационному сшиванию. Рабочая температура такой изоляции достигает 150°C при продолжительности эксплуатации 10000 ч.

Во многих случаях монтаж аппаратуры существенно упрощается при использовании ленточных проводов и кабелей, в которых расположенные в одной плоскости токопроводящие жилы опрессовывают полиэтиленом или пластиком или обкладывают склеенными вдоль лентами из полиэтилентерефталата.

Наиболее распространенный изоляционный материал для кабелей специального назначения - резина. Например, шланговую оболочку кабелей, предназначенных для питания погружных электронасосов, добывающих нефть и рассчитанных на напряжения 1 и 1,5 кВ, рабочую температуру 90°C и давление пластовой жидкости до 10 Мн/м^2 (100 кгс/см^2), изготавливают из негорючей масло- и бензостойкой резины на основе бутадиен-нитрильного каучука.

Резиной изолируют также кабели для питания электробуров, рассчитанные на напряжения до 3 кВ. При эксплуатации кабелей в нефтяных скважинах с повышенным содержанием газов предпочитают изоляцию из полиэтилена, обладающего низкой газопроницаемостью.

В изоляции геофизических кабелей, используемых в геологоразведочных работах, поверх резиновой изоляции жил накладывают оболочку из резины на основе хлоропренового каучука. Иногда эти кабели изолируют также полиэтиленом или фторопластами.

Изоляцию и оболочку шланговых проводов и кабелей, используемых для присоединения передвижных механизмов и рассчитанных на напряжения до 3 кВ, изготавливают из резин на основе смесей бутадиенового или бутадиен-

стирольного каучука с натуральным или синтетическим изопреновым. Кабели, предназначенные для эксплуатации при более высоких напряжениях, изолируют резинами, которые наряду с высокими электроизоляционными свойствами должны обладать также стойкостью к озонному старению. Чаще всего для этого используют резины на основе бутилкаучука с малой непредельностью или этиленпропиленового каучука.

Библиография

1. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров: Учеб. для хим.-технол. вузов. – М.: Высшая школа, 1988. – 312 с.
2. Харин А.Н., Катаева Н.А., Харина Л.Т. Курс химии: Учеб. для приборостроит. спец. вузов / Под ред. А.Н. Харина. – М.: Высшая школа, 1983. – 511 с.
3. Энциклопедия полимеров. Т.2. – М, Советская энциклопедия, 1974. – 1032 с.