

**ПЛАСТМАССЫ** (пластические массы, пластики). Большой класс полимерных органических легко формуемых материалов, из которых можно изготавливать легкие, жесткие, прочные, коррозионностойкие изделия.

Эти вещества состоят в основном из углерода (С), водорода (Н), кислорода (О) и азота (N). Все полимеры имеют высокую молекулярную массу, от 10 000 до 500 000 и более; для сравнения, кислород (O<sub>2</sub>) имеет молекулярную массу 32. Таким образом, одна молекула полимера содержит очень большое число атомов.

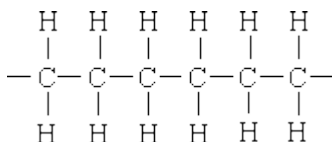
Некоторые органические пластические материалы встречаются в природе, например асфальт, битум, шеллак, смола хвойных деревьев и копал (твердая ископаемая природная смола). Обычно такие природные органические формуемые вещества называют смолами. В ряде случаев в качестве сырья применяются природные полимеры – целлюлоза, каучук или канифоль; чтобы достичь желаемой эластичности, их подвергают различным химическим реакциям. Например, целлюлозу посредством разнообразных реакций можно превратить в бумагу, моющие средства и другие ценные материалы; из каучука можно получить резину и изолирующие материалы, используемые как покрытия; канифоль после химической модификации становится более прочной и устойчивой к действию растворителей.

Хотя модифицированные природные полимеры и находят промышленное применение, большинство используемых пластмасс являются синтетическими. Органическое вещество с небольшой молекулярной массой (мономер) сначала превращают в полимер, который затем прядут, отливают, прессуют или формуют в готовое изделие. Сырьем обычно являются простые, легко доступные побочные продукты угольной и нефтяной промышленности или производства удобрений.

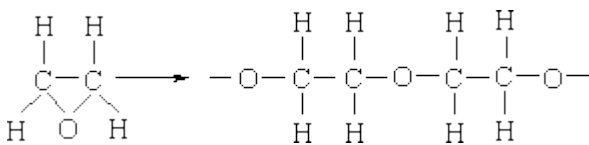
**Полимеризация.** Слово «полимер» – греческого происхождения. Буквально, полимер – это молекула, состоящая из многих (*поли-*) частей (*мерос*), каждая из которых представляет собой мономерное, т.е. состоящее из одной (*монос*) части, звено полимерной цепи. Реакция получения полимера из мономера называется полимеризацией. Полимерные молекулы обычно представляют собой очень длинные цепи, линейные или разветвленные. Образование этих молекул возможно благодаря тому, что атомы углерода легко и прочно соединяются друг с другом и со многими другими атомами.

Известно много типов полимеризации, однако наиболее распространены два из них: присоединительная (аддиционная) полимеризация и поликонденсация.

В *присоединительной полимеризации* мономеры присоединяются друг к другу непосредственно, без изменения состава. Например, молекулы этилена H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>, состоящие из 6 атомов каждая, соединяются, образуя полиэтилен. Фрагмент полиэтиленовой цепи выглядит следующим образом:



Вся цепь содержит более 6000 атомов. Углеродные атомы цепи соединены простыми (одинарными), а не двойными связями (рис. 1). Эту реакцию можно записать как  $n\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ , где  $n$  (число составных звеньев) может достигать 1000 и более, т.е. структура в скобках должна повторяться 1000 и более раз. Сходным образом этиленоксид C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O превращается в полиэтиленоксид согласно схеме:



Эти структуры возможны, поскольку углеродный атом образует четыре связи с другими атомами, кислород – две, а водород – одну связь (см. также [УГЛЕРОД](#); [ХИМИЯ](#)).

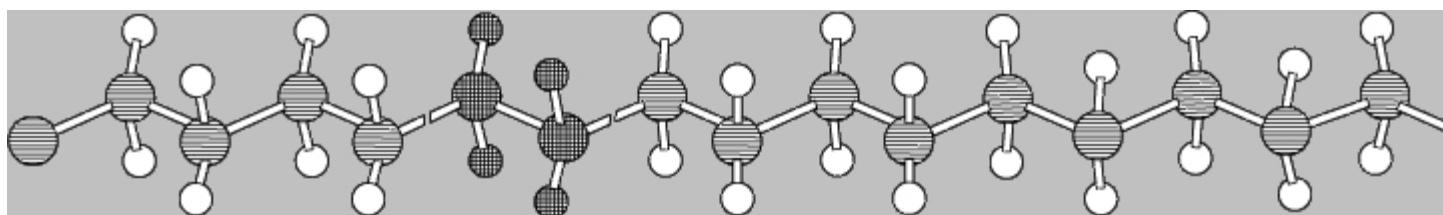
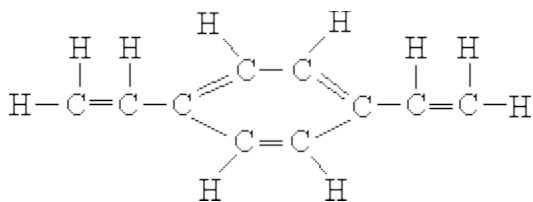


Рис. 1. ПОЛИЭТИЛЕНОВАЯ ЦЕПЬ, представленная шаро-стержневой моделью, в которых стержни изображают химические связи (в данном случае все связи простые), большие шары - атомы углерода, малые - водорода. Темный фрагмент слева от центра представляет мономерную единицу из 2 атомов углерода и 4 атомов водорода. Каждая молекула этилена (исходного мономера) перед тем, как она вошла в цепь, содержала двойную связь.



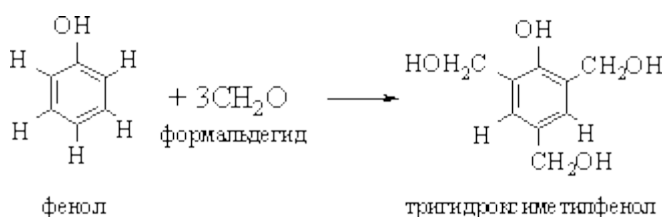
**Реактопласты** (термореактивные, или термоотверждающиеся, пластмассы). Если процесс полимеризации протекает более чем в двух направлениях, то возникают молекулы, образующие не линейные цепи, а трехмерную сетку. Эти полимеры можно размягчить нагреванием, но при охлаждении они превращаются в твердые неплавящиеся тела, которые невозможно снова размягчить без химического разложения. Материалы такого рода называют реактопластами. Необратимое затвердевание вызывается химической реакцией сшивки цепей.

Важным процессом этого типа является присоединительная полимеризация дивинилбензола:

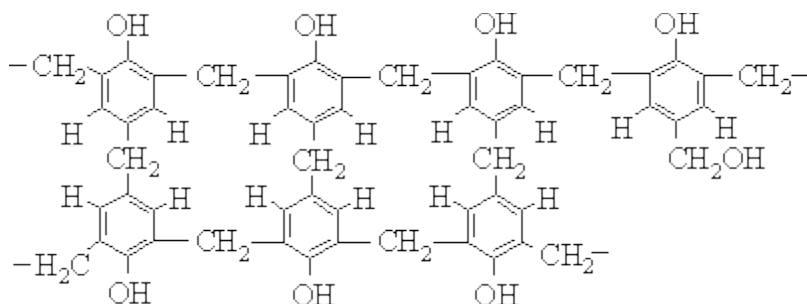


В дивинилбензоле две двойные винильные связи. В ходе полимеризации они образуют трехмерную сетчатую структуру. При нагревании полученный полимер медленно разлагается.

Хорошо известный реактопласт – феноло-формальдегидную смолу – получают поликонденсацией фенола с формальдегидом. Первая стадия выглядит следующим образом:



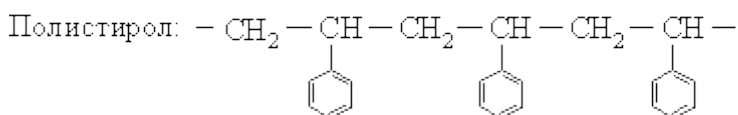
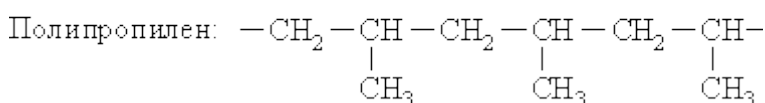
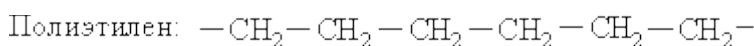
Тригидрокси метил фенол, реагируя с фенолом, способен отщеплять воду и образовывать трехмерную сетчатую структуру:



Из вышесказанного следует простой и логичный вывод: все линейные полимеры термопластичны, а все сшитые сетчатые полимеры реактопластичны (термореактивны). Очевидно, структура мономерных единиц и их функциональных групп позволяют предсказать тип пластмассы, получаемой при полимеризации.

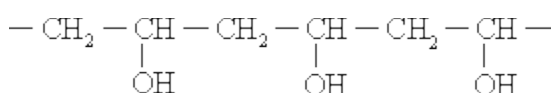
### Основные свойства пластмасс.

**Химические свойства.** С точки зрения химического поведения полимер похож на мономер (или мономеры), из которого (или которых) он получен. Углеводороды этилен  $H_2C=CH_2$ , пропилен  $H_2C=CH-CH_3$  и стирол  $H_2C=CH-C_6H_5$  претерпевают присоединительную полимеризацию, образуя полиэтилен, полипропилен и полистирол со следующими структурами:



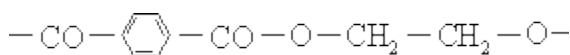
Эти полимеры ведут себя как углеводороды. Они, например, растворимы в углеводородах, не смачиваются водой, не реагируют с кислотами и основаниями, горят, подобно углеводородам, могут хлорироваться, бромироваться и – в случае полистирола – нитроваться и сульфироваться.

Виниловый спирт  $\text{CH}_2=\text{CHOH}$  полимеризуется в поливиниловый спирт



проявляющий свойства спирта: он растворим в воде, не смачивается маслами, устойчив к действию кислот и щелочей, подвергается этерификации, с альдегидами и  $\alpha$ -оксидами реагирует подобно другим спиртам.

Полиэфиры, например, состава



растворимы в некоторых высококипящих растворителях. Они не набухают в воде, но постепенно гидролизуются и разрушаются кислотами и щелочами, особенно при повышенных температурах. Эти реакции и свойства характерны для всех эфиров.

Полиамиды (например, *наилон-6,6*; см. *выше*) ведут себя подобно амидам. Они еще более труднорастворимы, чем полиэфиры, не набухают в воде и гидролизуются под воздействием кислот и оснований при повышенных температурах, но гораздо медленнее, чем полиэфиры.

Из изложенного ясно, что все главные химические свойства полимеров можно предсказать на основе их формул, рассматриваемых с точки зрения классической органической химии.

*Физические свойства* полимера, напротив, зависят не только от характера мономера, но в большей степени от среднего количества мономерных звеньев в цепи и от того, как цепи расположены в конечной макромолекуле.

Все синтетические и используемые в промышленности природные полимеры содержат цепи с различным числом мономерных единиц. Это число называют степенью полимеризации (СП) и обычно пользуются его средним значением, поскольку цепи не одинаковы по длине. Средняя длина цепи и СП может быть определена экспериментально несколькими методами (например, осмометрией – измерением осмотического давления различных растворов; вискозиметрией – измерением вязкости; оптическими методами – измерением светорассеяния различными растворами; ультрацентрифугированием, при котором вещества разделяются по их плотности). СП особенно важна при определении механических свойств полимера, поскольку при прочих равных условиях более длинные цепи налагаются друг на друга более эффективно и порождают большие силы сцепления. Можно сказать, что заметная механическая прочность наблюдается уже при СП 50–100, достигая максимума при СП выше 1000.

*Термические и механические свойства* в сильной мере зависят от расположения мономерных звеньев в полимерных цепях, поскольку полимеры могут кристаллизоваться, если цепи имеют регулярное строение и расположены параллельно друг другу, что достигается процессом, называемым ориентационным вытягиванием с отжигом. Чем выше степень кристалличности, тем тверже продукт, тем выше его температура размягчения и больше устойчивость к набуханию и растворению; низкой степенью кристалличности характеризуются более мягкие продукты с более низкими температурами тепловой деформации и более легкой растворимостью (рис. 2).

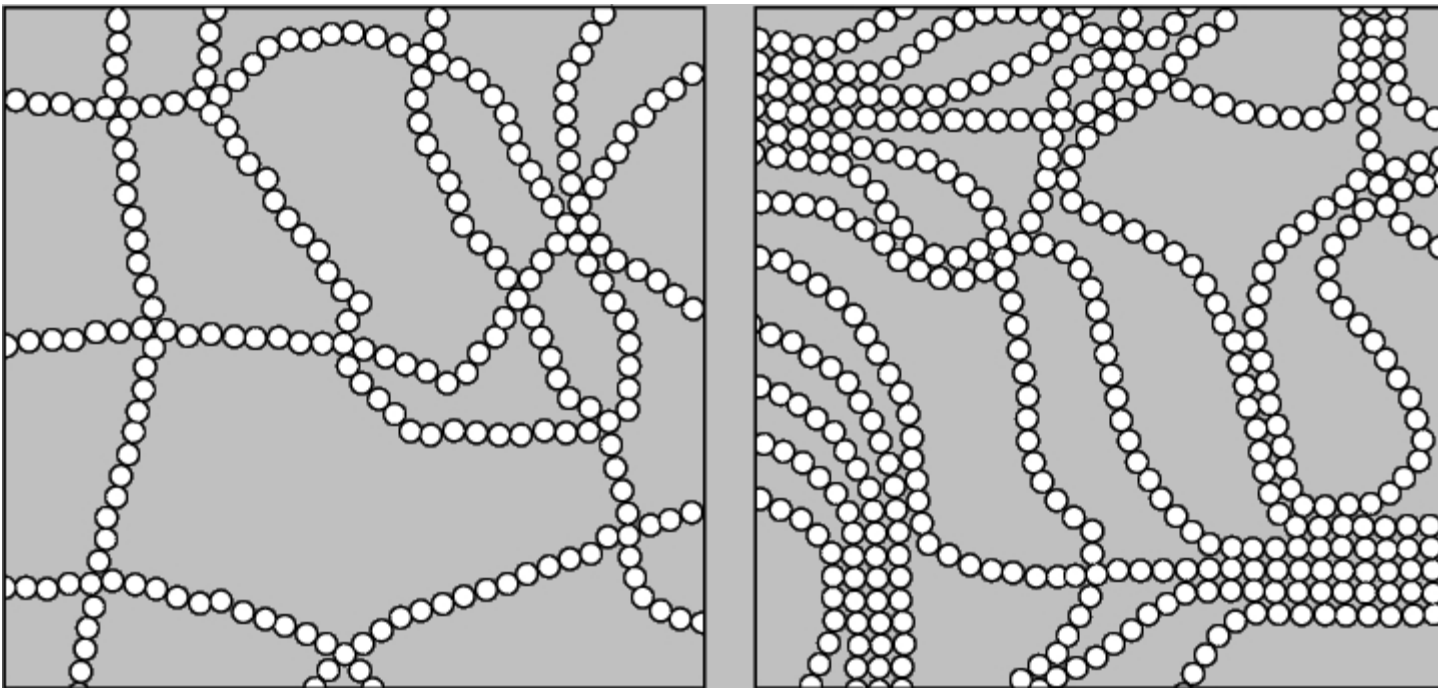


Рис. 2. **ХАРАКТЕР** РАСПОЛОЖЕНИЯ ЦЕПЕЙ сильно влияет на физические свойства полимера. В аморфном полимере цепи расположены случайным образом, как показано слева. Полимер, изображенный справа, содержит области кристалличности с упорядоченным расположением цепей. Чем больше и многочисленнее области кристалличности, тем тверже вещество. Повышение температуры, т.е. усиление хаотического молекулярного движения, приводит к уменьшению размеров и числа областей кристалличности и снижению твердости.

Молекулярному движению в полимерах подвержена не вся цепь. Движение происходит в отдельных сегментах, которые колеблются, вращаются и изгибаются независимо друг от друга. Это движение зависит от температуры. При низких температурах движение происходит медленно или почти отсутствует, так что некристаллический или аморфный полимер при низких температурах хрупок и тверд, как стекло. Если материал содержит области кристалличности, они в целом действуют как армирующие элементы, и при низких температурах образец жесткий, твердый и труднорастворимый. Нагревание аморфного полимера ускоряет движение сегментов; по мере повышения температуры это движение становится столь сильным, что материал из твердого и хрупкого (стеклообразного) превращается в достаточно мягкий и пластичный. Температура такого перехода называется температурой стеклования  $T_{ст}$ . В случае частично-кристаллического полимера это размягчение происходит только в некоторых местах структуры материала; кристаллические области остаются незатронутыми. Выше точки стеклования такие образцы становятся более гибкими и податливыми, но еще сохраняют свои армирующие кристаллические области, усиливающие жесткость. При дальнейшем нагревании достигается температура, когда плавятся кристаллические области; эта температура,  $T_{пл}$ , называется температурой плавления. Выше нее система ведет себя как очень вязкая жидкость. Такое поведение характерно для термопластов, у реактопластов подобных точек перехода нет.

В табл. 1 показаны критические температуры  $T_{ст}$  и  $T_{пл}$  ряда важных промышленных термопластов. Все реактопласты после того, как произошла сшивка цепей, становятся твердыми и жесткими.

Таблица 1. ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ $T_{ст}$ И ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ $T_{пл}$ НЕКОТОРЫХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ*		
Полимер	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
Полиэтилен	-80	135
Полипропилен	-10	180
Полистирол	100	-

Поливинилхлорид	80	270
Поливинилиденхлорид	-20	190
Полиметилметакрилат	105	-
Полиакрилонитрил	105	310
Найлон-6 (капрон)	50	223
Найлон-6,6	57	270
Полиэтилентерефталат	69	265
Полиформальдегид (полиоксиметилен, параформ)	-85	180
Полиэтиленоксид (полиоксиэтилен)	-67	70
Триацетат целлюлозы	130	300
Тефлон (политетрафторэтилен)	-113	325
<sup>a</sup> Ниже $T_{ст}$ пластмассы хрупки и тверды, между $T_{ст}$ и $T_{пл}$ – гибки и податливы, выше $T_{пл}$ они являются вязкими расплавами.		

**Оптические свойства.** Пластические материалы бывают различной степени прозрачности – от совершенно прозрачных до матовых. Все аморфные полимеры прозрачны, тогда как в частично-кристаллических полимерах появляется некоторая мутность из-за различий в показателях преломления кристаллических и аморфных областей, которые неодинаково отклоняют световые лучи; при этом свет рассеивается и материал выглядит мутным. Если степень кристалличности низка и средний размер кристаллических областей мал, менее  $500 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ ), тонкая пленка материала еще прозрачна (например, майлар, саран, профакс). Высокая же степень кристалличности и более крупные кристаллические области придают дымчатость даже тонким пленкам (например, полиэтилен, найлон-6, найлон-6,6).

**Электрические свойства.** Все органические пластмассы являются изоляторами, а потому находят применение в электротехнике и электронике. В табл. 2 приведены некоторые важные электрические свойства ряда промышленных пластмасс.

Свойства пластмасс зависят от их основных характеристик: а) природы мономеров; б) средней СП; в) степени кристалличности системы.

Таблица 2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ

ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЛАСТМАСС				
Полимер	Диэлектрическая проницаемость при 60 Гц	Электрическая прочность, В/см	Коэффициент потери мощности при 60 Гц	Удельное сопротивление, Ом·см
Полиэтилен	2,32	6·10 <sup>6</sup>	5·10 <sup>-4</sup>	10 <sup>19</sup>
Полипропилен	2,5	2·10 <sup>6</sup>	7·10 <sup>-4</sup>	10 <sup>18</sup>
Полистирол	2,55	7·10 <sup>6</sup>	8·10 <sup>-4</sup>	10 <sup>20</sup>
Полиакрилонитрил	6,5	–	0,08	10 <sup>14</sup>
Найлон-6,6	7,0	3·10 <sup>3</sup>	1,8	10 <sup>14</sup>
Полиэтилен-терефталат	3,25	7·10 <sup>3</sup>	0,002	10 <sup>18</sup>

### Термопластические материалы.

*Полиэтилен* (ПЭ)  $[-CH_2-CH_2-]_n$  существует в двух модификациях, отличающихся по структуре, а значит, и по свойствам. Обе модификации получаются из этилена  $CH_2=CH_2$ . В одной из форм мономеры связаны в линейные цепи (см. рис. 1) с СП обычно 5000 и более; в другой – разветвления из 4–6 углеродных атомов присоединены к основной цепи случайным способом. Линейные полиэтилены производятся с использованием особых катализаторов, полимеризация протекает при умеренных температурах (до 150° С) и давлениях (до 20 атм). См. также [КАТАЛИЗ](#).

Линейные полиэтилены образуют области кристалличности (рис. 2), которые сильно влияют на физические свойства образцов. Этот тип полиэтилена (см. таблицу) обычно называют полиэтиленом высокой плотности; он представляет собой очень твердый, прочный и жесткий термопласт, широко применяемый для литьевого и выдувного формования (см. ниже) емкостей, используемых в домашнем хозяйстве и промышленности. Полиэтилен высокой плотности прочнее полиэтилена низкой плотности.

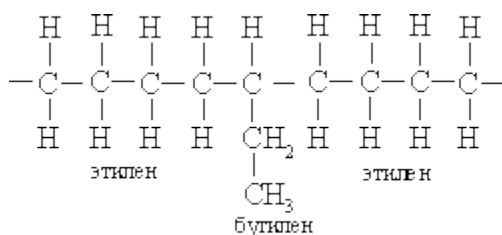
СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ	
СП	от 1000 до 50 000
$T_{пл}$	129–135° С
$T_{ст}$	ок. –60° С
Плотность	0,95–0,96 г/см <sup>3</sup>
Кристалличность	высокая
Растворимость	растворим в ароматических углеводородах только при температурах выше 120° С

Разветвленные полиэтилены первоначально получали нагреванием этилена (со следами кислорода в качестве инициатора) до температур порядка 200° С при очень высоких давлениях (свыше 1500 атм). Разветвления уменьшают способность полиэтилена к кристаллизации, в результате эта разновидность полиэтилена имеет следующие свойства:

### СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

СП	от 800 до 80 000
$T_{пл}$	108–115° С
$T_{ст}$	ниже –60° С
Плотность	0,92–0,94 г/см <sup>3</sup>
Кристалличность	низкая
Растворимость	растворим в ароматических углеводородах только при температурах выше 80° С

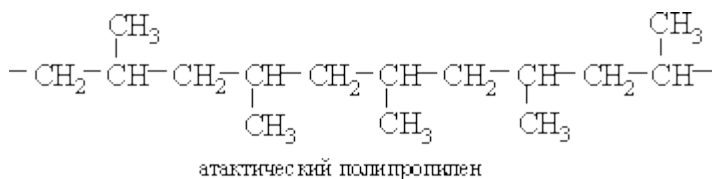
Этот полиэтилен обычно называют полиэтиленом низкой плотности. Разработаны методы получения полиэтилена низкой плотности при низком давлении и умеренных температурах сополимеризацией этилена с другим олефином, например бутиленом  $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ . Там, где в цепь встраивается бутиленовая единица, образуется короткая боковая цепь:



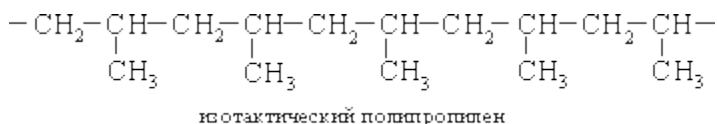
В этом случае упаковка цепей не может быть столь же плотной, как для «чистого» полиэтилена. Полиэтилен низкой плотности представляет собой прочный, очень гибкий и слегка упругий термопласт, несколько более мягкий, легче формуемый и выдавливаемый, чем полиэтилен высокой плотности; полиэтилен низкой плотности находит широкое применение в производстве покрытий, упаковочных материалов и изделий, изготовляемых методом литьевого формования.

Полиэтилен – один из наиболее полезных и важных пластических материалов. Детали электронных устройств, покрытие картонных молочных пакетов, упаковочные пленки и игрушки – вот далеко не полный перечень того, что делают из полиэтилена.

**Полипропилен** (ПП)  $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$  получают из пропилена  $C_3H_6$ . В 1954 Дж.Натта (Италия) определил его молекулярную структуру, открыв важный класс стереорегулярных полимеров. Боковые метильные группы  $CH_3$  могут располагаться в цепи полипропилена случайным образом



или регулярно



Натта назвал полимеры первого типа атактическими, а второго – тактическими, в данном специфическом случае – изотактическими (что значит «на одной стороне»).

В атактическом полипропилене беспорядочное расположение метильных групп препятствует кристаллизации, в результате получается мягкий, резиноподобный материал, который легко растворим в органических растворителях и размягчается при невысоких температурах. Он используется для получения различных изделий методом экструзии, а также в качестве клея для пластмасс.

В тактическом полипропилене метильные группы расположены регулярно вдоль цепи. Вследствие этого из тактического полипропилена получают прочные жесткие термопласты с высокими температурами плавления и отличной устойчивостью к растворителям. Изотактический полипропилен – важный промышленный продукт. Он



широко используется для получения волокон и пленок и как материал для литьевого и выдувного формования емкостей.

СВОЙСТВА ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА	
СП	от 1000 до 6000
$T_{пл}$	174–178° С
$T_{ст}$	ок. 0° С
Плотность	0,90 г/см <sup>3</sup>
Кристалличность	высокая
Растворимость	растворим в ароматических углеводородах только при температурах выше 120° С

*Полистирол* (ПС)  $[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$  синтезируют из стирола  $C_8H_8$  с пероксидными или азоинициаторами при температурах 60–150° С в жидкой фазе (в растворе, суспензии или эмульсии). Расположение бензольных колец по бокам линейной цепи препятствует кристаллизации настолько, что термопластический полимер получается аморфным, прозрачным, жестким и несколько хрупким.

СВОЙСТВА ПОЛИСТИРОЛА	
СП	от 500 до 5000
$T_{пл}$	аморфен и не имеет точки плавления
$T_{ст}$	ок. 90° С
Плотность	1,08 г/см <sup>3</sup>
Кристалличность	Отсутствует
Растворимость	легко растворим в ароматических углеводородах и кетонах при комнатной температуре

Несмотря на чувствительность к воздействию растворителей и некристаллический характер, полистирол – один из наиболее важных термопластов, благодаря своей прозрачности, легкой формовкости и прекрасным электроизолирующим свойствам. Полистирол широко используется в электрическом оборудовании, предметах обихода, игрушках и особенно как теплоизоляционный пенопласт. В последние годы получен полистирол с более высокой ударпрочностью благодаря добавкам эластических компонентов; новые сорта расширили сферу применения этого полимера.

*Полиметилметакрилат* (ПММА)  $[-CH_2-C(COOCH_3)(CH_3)-]_n$  – аморфный прозрачный термопласт, имеющий важное промышленное значение. Его синтезируют из метилметакрилата  $C_5H_8O_2$  так же, как полистирол получают из стирола. Он тверд (несколько тверже полистирола), абсолютно бесцветен и кристалльно прозрачен,  $T_{ст}$  ок. 100° С. Полиметилметакрилат широко используют для изготовления украшений, оптики и других товаров, где желательное высокое качество.

*Поливинилхлорид* (ПВХ)  $[-CH_2-CHCl-]_n$  получают из его мономера, винилхлорида  $CH_2=CHCl$  при температурах от 20° С до 100° С с пероксидными инициаторами (синтез аналогичен синтезу полистирола). Поливинилхлорид состоит из линейных цепей и является атактическим полимером, а следовательно, аморфным, твердым, жестким, устойчивым к воздействию растворителей термопластом.

СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА	
СП	от 500 до 5000
$T_{пл}$	аморфен и не имеет точки плавления
$T_{ст}$	ок. 20° С
Плотность	1,60 г/см <sup>3</sup>
Кристалличность	очень низкая
Растворимость	растворим при комнатной температуре в небольшом числе растворителей

Особенно важное свойство поливинилхлорида – огнестойкость, связанная с присутствием хлора в его молекуле (ок. 55%). Хлор придает поливинилхлориду жесткость, полимер размягчается лишь при высоких температурах; по этой причине в некоторых случаях приходится вводить пластификаторы (10–40%), чтобы сделать его более легко формуемым, выдавливаемым и выдуваемым. Поливинилхлорид используется в больших количествах в производстве волокон, пленок, труб, резины, формованных изделий, искусственной кожи и покрытий.

Родственным термопластом является *поливинилиденхлорид*  $[-CH_2-CCl_2-]_n$ . Это кристаллический, высокоплавкий, устойчивый к воздействию растворителей материал, из него изготавливают пленки и грубые ткани.

*Полиакрилонитрил* (ПАН)  $[-CH_2-CH(CN)-]_n$  синтезируют из акрилонитрила  $C_3H_3N$  аналогично получению полистирола и поливинилхлорида. Он состоит из линейных цепей, аморфен и имеет такую высокую температуру стеклования, что с трудом поддается формованию. Однако включение других мономеров в цепь полимеров на основе акрилонитрила делает их более пластичными и понижает  $T_{ст}$ . Получаемые сополимеры легко обрабатываются и сочетают твердость и прозрачность с высокой устойчивостью к воздействию растворителей. Полиакрилонитрил и сополимеры широко используются в производстве синтетических волокон (орлон, динел, акрилан), пленок, резин, формованных изделий (из акрилонитрил-бутадиен-стирольных смол) и покрытий.

*Поливинилацетат* (ПВА)  $[-CH_2-CH(OCOCH_3)-]_n$  синтезируют из соответствующего мономера аналогично получению полистирола и поливинилхлорида. Этот относительно дешевый термопласт находит широкое применение. Он аморфен, имеет низкую температуру размягчения, легко растворим и используется главным образом для покрытий и как клей.

*Политетрафторэтилен*  $[-CF_2-CF_2-]_n$ , более известен как тефлон. Его получают газофазной полимеризацией тетрафторэтилена  $CF_2=CF_2$ . Это высококристаллический, линейный термопласт с очень низкой  $T_{ст}$  (ок.  $-110^\circ C$ ); очень высокая  $T_{пл}$  (ок.  $330^\circ C$ , много выше, чем у большинства пластмасс) позволяет использовать тефлон при относительно высоких температурах. Тефлон инертен по отношению к химическим и физическим воздействиям; это прекрасный электроизолятор, кроме того, он обладает наибольшей стойкостью к растворителям среди известных полимеров. К тефлону ничего не прилипает; у него наименьший коэффициент трения из всех твердых материалов. По этим причинам он широко используется в производстве электронного оборудования, прокладок и подшипников.

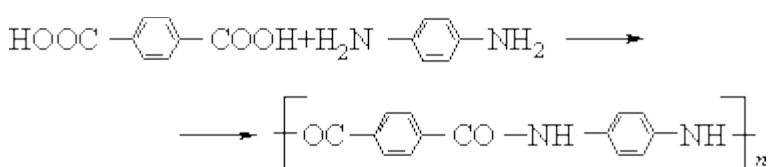
*Полиоксиметилен* (ПОМ, полиформальдегид)  $[-CH_2-O-]_n$  получают газофазной полимеризацией формальдегида  $CH_2O$ . Это твердый, жесткий, высококристаллический, линейный термопласт с  $T_{пл}$  ок.  $180^\circ C$  и  $T_{ст}$   $-85^\circ C$ . Он не отличается высокой термической и химической стабильностью, но благодаря своей твердости, высокой температуре плавления и стойкости по отношению к органическим растворителям широко применяется для литьевого формования.

*Полиоксиэтилен* (ПОЭ, полиэтиленоксид)  $[-CH_2-CH_2-O-]_n$  получают каталитической полимеризацией этиленоксида  $C_2H_4O$ . Это мягкий, кристаллический, линейный термопласт с  $T_{пл}$  ок.  $70^\circ C$ . Полиоксиэтилен легко растворим в воде и поэтому широко используется как загуститель в клеях для текстиля, в лосьюнах и шампунях.

*Полиамиды* больше известны как нейлоны. Их получение обсуждалось выше при описании поликонденсации. Создатель нейлона американский химик У.Карозерс предложил числовые обозначения для полиамидов, в которых первая цифра соответствует числу углеродных атомов в диамине, а вторая – числу углеродных атомов в дикарбоновой кислоте. Эти цифры определяют структуру углеродной цепи и положение амидных групп.

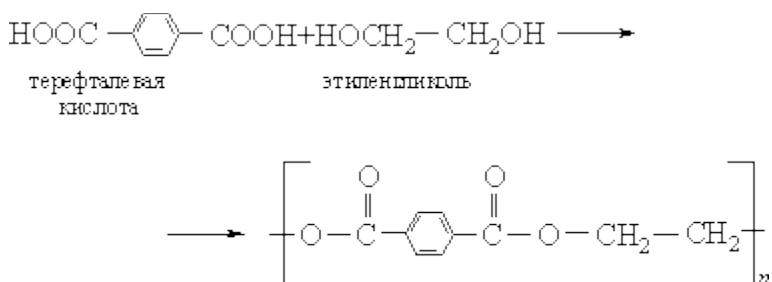
Самые важные представители этого класса линейных термопластов – *нейлон-6* (поликапролактама, получаемый из  $\epsilon$ -капролактама; в России его называют *капроном*), *нейлон-6,6* и *нейлон-6,10*. Все они – твердые, прочные, высококристаллические и высокоплавкие материалы с высокой устойчивостью к воздействию растворителей, химически инертные. Наиболее важными для получения синтетических волокон являются нейлон-6 (капрон) и нейлон-6,6. Некоторые их количества используются также для производства пленок и формованных изделий, хотя здесь предпочтительнее нейлон-6,10 благодаря его более низкой точке плавления (ок.  $200^\circ C$ ) и меньшей склонности поглощать влагу. Получен также полиамид, состоящий из изофталевой кислоты и *мета*-фенилендиамин. Это очень твердый и прочный линейный термопласт с температурой плавления ок.  $400^\circ C$ , используемый для производства таких специальных изделий, как парашюты, буксирные канаты и ремни безопасности на транспорте.

Поли-*пара*-фенилентерефталамид, ароматический нейлон (арамил), является продуктом поликонденсации *пара*-фенилендиамин и терефталевой кислоты:



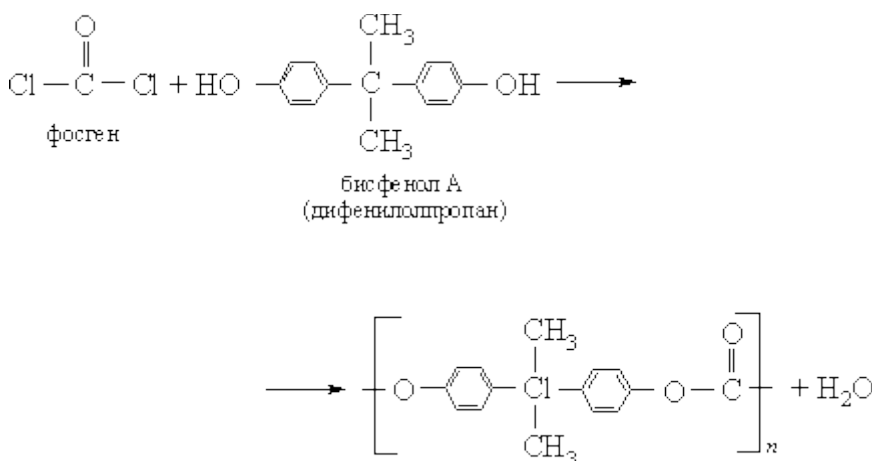
Он выпускается компанией «Дюпон» под названием «кевлар». Этот кристаллический термопласт с исключительно высокой  $T_{пл}$  (выше  $500^{\circ}\text{C}$ ) используется для изготовления крученых волокон, усиливающих такие реактопласты, как эпоксидные смолы (бисмалеимиды). Композитные материалы этого типа перспективны для применения в конструкциях авиакосмической промышленности.

**Полиэфиры** получают из органических кислот и спиртов, обычно полифункциональных мономеров; линейные полиэфиры – из двухосновных кислот и гликолей. Наиболее важный линейный полиэфир – полиэтилентерефталат (или полиэтиленгликольтерефталат) с высокой СП – получается по реакции терефталевой кислоты с этиленгликолем в присутствии катализатора при повышенной температуре в вакууме:



Продукт представляет собой белый высококристаллический материал, плавящийся ок.  $260^{\circ}\text{C}$ , очень устойчивый по отношению ко всем обычным органическим растворителям даже при нагревании. Из него производятся прочные волокна (терилон, дакрон) и жесткие, прозрачные пленки (майлар) экструзией расплава с последующей ориентацией вытягиванием. Очень тонкий, прочный майлар с магнитным покрытием применяют для изготовления пленки для аудио- и видеоманитонов.

**Поликарбонаты** – еще одна группа линейных полиэфиров, получаемых в промышленных масштабах. Их производят реакцией фосгена  $\text{COCl}_2$  с бифункциональными фенолами. Поликарбонат лексан синтезируют согласно следующей схеме:



Это белый, в основном аморфный, очень прочный и жесткий материал с хорошей термостойкостью до  $150^{\circ}\text{C}$ . Путем литьевого формования из него делают пластины, стержни, шестерни и другие предметы сложной конфигурации, которые успешно заменяют литые металлические детали.

**Полисилоксаны** рассматриваются в статье [КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ](#).

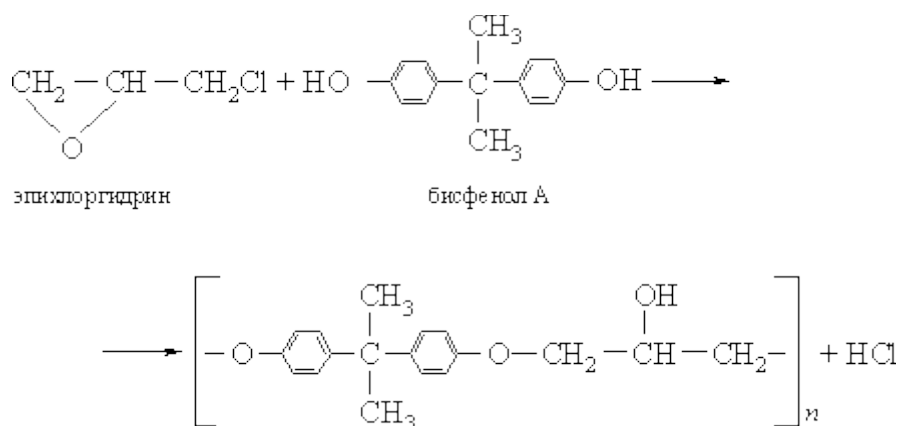
Растет спрос на термопластические материалы с достаточно высокой жесткостью (более  $14\,000\text{ МПа}$ ) и высокой температурой размягчения (выше  $500^{\circ}\text{C}$ ), чтобы заменить металлы в производстве двигателей, а также космических кораблей, самолетов, автомобилей, железнодорожных вагонов и судов. От новых материалов требуется легкость (низкая плотность), относительная простота обработки и повышенная коррозионная стойкость. Этим требованиям лучше всего удовлетворяют линейные макромолекулы со многими ароматическими звеньями в цепи. Примерами могут служить:





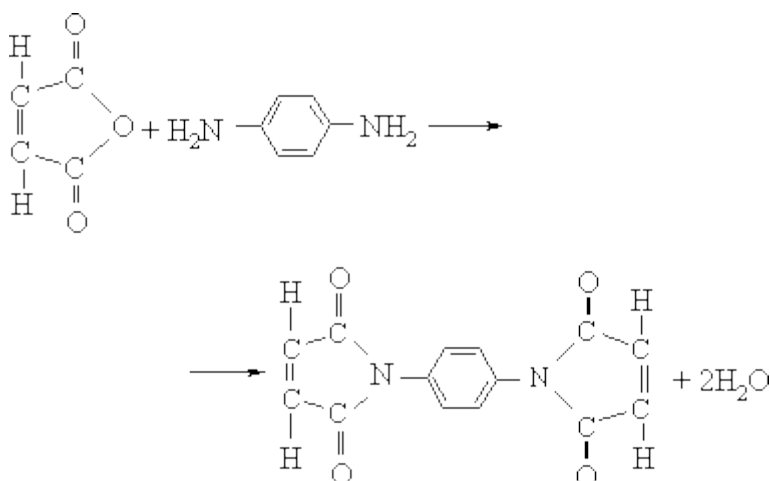
производстве корпусов парусных и моторных лодок, которые теперь делают исключительно из термореактивных полиэфиров, армированных стекловолокном.

Другими термореактивными полимерами, широко применяемыми для литья, инкапсулирования, а также в качестве покрытий, связующих для слоистых материалов (ламинатов) и клеев, являются эпоксидные смолы. Эти пластмассы образуются при взаимодействии эпихлоргидрина и бисфенола А:



Каждая линейная цепь этого полимера представляет собой многоатомный спирт. Поэтому полимер можно легко вулканизировать при помощи ангидридов дикарбоновых кислот или их комбинации с многофункциональными аминами. Получающиеся в результате перекрестносшитые материалы бесцветны, тверды, тугоплавки и нерастворимы; они обладают отличной клейкостью, гибкостью и химической устойчивостью.

Для получения термостойких высококачественных композитов, используемых в космической технике, ракетных двигателях и авиации, разработан другой класс термореактивных смол. Они известны под названием полималеимидов. Первая стадия их синтеза состоит в реакции малеинового ангидрида с диамином:



Образующиеся бисмалеимиды содержат две двойные связи, способные образовывать трехмерные сетчатые структуры путем присоединительной полимеризации.

### Пластмассы на основе природных полимеров.

*Нитроцеллюлоза* (или нитрат целлюлозы) была, вероятно, самым первым пластическим материалом, производство которого принесло коммерческий успех. Ее получают обработкой хлопковой или древесной целлюлозы смесью азотной и серной кислот. Целлюлоза – природный полимер, состоящий из глюкозных единиц, каждая из которых содержит три гидроксильные группы; последние реагируют с азотной кислотой, причем каждая из гидроксильных групп реагирует независимо от других. Если в среднем нитруется больше чем 2,5 гидроксильные группы на 1 глюкозное звено, получают пироксилин, используемый для изготовления бездымных порохов и ракетных топлив. При более низких степенях нитрования получается слегка желтый, прозрачный, твердый, упругий формуемый пластик, известный под названием целлулоида, который обычно комбинируют с наполнителями, пигментами, пластификаторами и стабилизаторами для приготовления очень полезного материала для литьевого и выдувного формования и для производства листов и покрытий. Большим недостатком целлулоида является его легкая воспламеняемость. Если вместо азотной кислоты для реакции с гидроксильными группами целлюлозных цепей используют органические кислоты (обычно это уксусная, пропионовая или масляная кислоты), то получают соответственно ацетат, пропионат или бутират целлюлозы, в которых от двух до трех гидроксильных групп замещены остатками органической кислоты. Получаемый при этом линейный термопласт аморфен, бесцветен,

прозрачен, прочен и тверд, он используется для производства волокон, пленок, листов, изделий, изготовляемых литьевым формованием, а также покрытий и лаков.

Все три гидроксильные группы в каждом глюкозном звене целлюлозы могут быть проэтерифицированы алкильными группами. Реакция с алкилгалогенидами, например этилхлоридом, протекает в присутствии щелочей. Наиболее важными продуктами этого типа являются этилцеллюлоза и бензилцеллюлоза – линейные термопласты, представляющие собой прозрачные твердые материалы, пригодные для литьевого формования и изготовления листов, волокон и покрытий.

Производные целлюлозы могут использоваться в различных производствах, тем не менее они уступают синтетическим термопластам, более дешевым и имеющим более широкий диапазон свойств и возможностей применения. То же относится к немногим производным натурального каучука из гевеи, получаемым циклизацией или хлорированием. Эти производные применялись одно время в качестве формуемых материалов и покрытий, но были вытеснены более дешевыми поливинилами и полиакрилатами, обладающими лучшими качествами.

**Технические свойства пластмасс.** Механические и физические свойства пластмасс можно изменять в широких пределах смешиванием полимеров, добавлением пластификаторов и наполнителей, подбором условий формования и конструкции формуемых изделий.

**Наполнители.** Наилучшие результаты получены рациональным подбором наполнителей. Термореактивные смолы по своей природе хрупки и, за исключением фенольных, редко используются без волокнистых наполнителей. Чаще всего применяются древесные опилки, хлопковые очесы, целлюлозные волокна и ткани, асбест и стекловолокно. Последнее позволяет получать слоистые структуры со значительно большей прочностью, чем целлюлозные или органические волокна.

**Плотность** большинства пластмасс лежит в пределах 0,92–1,54 г/см<sup>3</sup>, что много ниже плотности легких металлов. Введение хлора в молекулу повышает плотность – например, у поливинилхлорида она равна 1,7 г/см<sup>3</sup>. У полипропилена наименьшая плотность среди пластиков; полистирол лишь чуть тяжелее воды. У пластиков с минеральными наполнителями плотность возрастает пропорционально содержанию наполнителя. Пенопласты и сотовые структуры, сделанные из бумаги и тканей, пропитанных пластиками, открывают возможность получения легких материалов высокой прочности.

**Прозрачность.** Аморфные полимеры – светлые и прозрачные. Степень прозрачности оценивается по пропусканию света. У полиметилметакрилатов она наибольшая (свыше 90% светопропускания); полистирол и органические простые и сложные эфиры целлюлозы также обладают хорошей светопрозрачностью.

**Электрическое сопротивление** некоторых пластиков велико, и они находят разнообразные применения в электронном оборудовании. Полистирол, полиэтилен, полиметилметакрилат, полипропилен и тефлон (политетрафторэтилен) обладают прекрасными диэлектрическими и изолирующими свойствами.

**Термостойкость.** Некоторые пластические материалы, особенно полиимиды, кремнийорганические полимеры и тефлон, проявляют исключительную термостойкость, но с трудом поддаются прямому прессованию или литьевому формованию. Силиконовые каучуки можно формовать как резину, но процесс вулканизации продолжительный, а продукты непрочны. Тефлон можно медленно выдавливать при высоких температурах; получающиеся изделия тверды и устойчивы (без деструкции и разложения) при температурах до 260° С в течение длительного времени. Несмотря на несколько большую термостойкость, термоотверждающиеся пластики (реактопласты) не выдерживают продолжительного нагрева до 200° С; этот предел можно повысить примерно до 250° С добавлением минеральных наполнителей.

**Хладостойкость** существенна для гибких элементов, используемых на открытом воздухе или в холодильниках. Сополимеризация и использование пластификаторов позволяет пластмассам удовлетворительно выдерживать низкие температуры.

**Хемостойкость.** Некоторые пластические материалы обладают исключительной устойчивостью к кислотам, щелочам и растворителям. Термореактивные смолы в общем не поддаются воздействию обычных растворителей. Щелочи и кислоты мало влияют на фенольные пластмассы, хотя их наполнители в некоторых случаях могут набухать. Пластмассы на основе мочевины слегка набухают в водных растворах, пластмассы на основе меламина несколько более устойчивы.

Некоторые растворители влияют на большинство термопластов. Углеводородные смолы обычно растворимы в ароматических углеводородах, но вода и низшие спирты не влияют на них. Полистирол чрезвычайно устойчив к сильным минеральным кислотам и щелочам. Поливиниловый спирт устойчив практически ко всем органическим растворителям, но растворим в воде. Ацетат целлюлозы проявляет хорошую устойчивость почти ко всем

растворителям, кроме кетонов, однако поглощает некоторое количество воды. Ацетат-, пропионат-, бутират- и этилцеллюлозы не подвержены воздействию влаги.

**Прочность на растяжение.** Предел прочности на растяжение есть максимальное растягивающее усилие, которое материал может выдержать без разрыва. Большинство пластмасс имеют предел прочности на растяжение в диапазоне 48–83 МПа; в некоторых случаях волокнистые наполнители увеличивают прочность на растяжение. Линейные кристаллические материалы, подобные нейлону, после ориентации вытягиванием значительно повышают свою прочность на растяжение (до 276–414 МПа).

**Прочность на сжатие.** Предел прочности на сжатие есть максимальное давление, которое материал может выдержать без изменения (уменьшения) объема. Армированные пластики обладают более высокими пределами прочности на сжатие (более 200 МПа), чем ненаполненные винильные полимеры (ок. 70 МПа).

**Ударопрочность.** Наполнители, особенно волокнистые, повышают ударопрочность и обычно используются в терморезактивных смолах. Некоторые линейные термопласты, например нейлон, полиформальдегид и поликарбонаты, обладают исключительной ударопрочностью.

**Переработка и использование пластмасс.** Методы обработки термопластов для получения изделий из них часто отличаются от методов обработки терморезактивных материалов; ниже описаны наиболее важные из этих процессов.

**Термопласты** любого химического состава – полиолефины, полистиролы, поливинилы, полиэфиры, полиамиды и другие – обрабатываются несколькими методами.

**Экструзия** используется для производства волокон, пленок, листов, труб, стержней и т.п. Она сравнима с экструзией таких легких металлов, как алюминий. Пластмасса, загружаемая в экструдер в виде порошка или гранул, поступает в камеру, нагреваемую электричеством или паром. Вращающийся винт (шнек) выдавливает ее из обогреваемой камеры через отверстие желаемой формы. В потоке воздуха около отверстия или в охлаждающей емкости материал застывает по мере того, как он выходит из экструдера. По валкам формованная пластмасса попадает на ленточный конвейер, где товар скатывают в рулоны или разрезают на отрезки подходящей длины. Обрабатывать таким способом можно как твердые, так и мягкие, каучукоподобные материалы, например, полиэтилен, поливинилхлорид и его сополимеры, эфиры целлюлозы, синтетические и природные каучуки. Электрические провода и кабели обычно покрывают изоляцией посредством экструзии.

**Выдувное формование** используют для изготовления бутылок и других емкостей или пленок. Отмеренное количество материала формуют в виде трубы посредством литьевого формования (литья под давлением) или экструзии. Один конец трубы заплывают и помещают ее в разборную форму. Подавая воздух в горячую пластмассовую трубу, ее раздувают так, что она заполняет полость формы и превращается таким образом в готовое изделие.

**Метод заливки.** Жидкий материал (пластизоль) заливают в полую форму, где путем вращения его распределяют по стенкам с последующим удалением избытка пластизоля. На внутренней поверхности формы остается слой материала, который при нагревании превращается в эластомер. После охлаждения готовое изделие извлекают из формы. Точность изготовления, возможность получения деталей сложной конфигурации и низкие производственные затраты – главные преимущества этого процесса.

**Литьевое формование** может быть использовано для любых термопластов от полипропилена до тефлона. Это наиболее практичный и быстрый метод изготовления предметов со сложным профилем. Материал обычно в виде небольших гранул нагревают в камере в отсутствие воздуха. Когда пластмасса разжижается, плунжер выдавливает ее через отверстие в холодную форму. Материал быстро охлаждается и после затвердевания автоматически выбрасывается при открывании формы.

**Вакуум-формование.** Лист термопласта толщиной до 6,5 мм и шириной до 1–2 м осторожно нагревают до размягчения. Затем его помещают поверх формы так, что вакуум засасывает пластик в полости и выемки формы. После этого лист охлаждают, и он затвердевает. Этот метод позволяет делать большие секции стен, которые было бы невозможно отформовать стандартным литьевым формованием. Дополнительным преимуществом является использование недорогих штампов и оборудования.

**Формование в матрицу.** В этом методе используются формы с мелкими углублениями и полостями. Лист термопласта зажимают над формой и нагревают. После достижения температуры формования между формой и листом создают вакуум. Атмосферное давление вдавливает размягченный лист во все углубления формы. После остывания листа зажимы отпускают и готовое изделие снимают. Процесс используется для получения детального неглубокого рельефа на поверхности изделия.



*«Драпировочное» формование (из листов вытяжкой из пуансона).* В этом методе используются выпуклые формы. Лист термопластика поддерживается зажимами формы над ее самой высокой точкой. По мере нагревания и размягчения лист постепенно оседает и как бы драпирует наиболее выпуклые части формы. Когда лист нагреется до температуры формования, края листа плотно прижимают к наружному краю формы и создают между листом и поверхностью формы вакуум для завершения процесса. Этот метод дает возможность создать более глубокий рельеф, поскольку до подачи вакуума лист естественным путем растягивается.

Для приготовления пенопластов требуется либо использование газовыделяющего агента, равномерно распределенного в массе, либо растворение газа в мягкой пластической массе под давлением с последующим вспениванием массы, когда давление снимается. Варианты метода зависят от используемого пластика. Ацетат целлюлозы, поливинилы, полиэтилен, фенольные смолы, полистирол и полиэпоксиды можно легко вспенить. Пенопласты используют как флотационный материал, теплоизолятор и ударопрочную арматуру. В авиапромышленности они используются как легкие армирующие элементы для крыльев, причем материал обычно вспенивают на месте – в крыле.

**Реактопласты.** Термореактивные материалы всякого рода, например, феноло-формальдегидные и мочевино-формальдегидные смолы, эпоксидные смолы и бисмалеимиды, обрабатывают следующими методами.

*Прямое прессование.* Этот способ используется в производстве твердых, термостойких, устойчивых к деформации предметов – гребней, оправ для очков, ручек кастрюль, телефонных трубок, пепельниц, корпусов и панелей радиоприемников и телевизоров, холодильников, стиральных машин и кондиционеров.

Порошкообразную пластмассу обычно предварительно спрессовывают в заготовки, имеющие чуть больший объем и вес, чем готовое изделие. Часто желательно, особенно в случае больших размеров детали и вязких материалов, предварительно нагреть заготовку, поместив ее между электродами высокочастотной печи. Время и температуру предварительного нагревания следует контролировать, не допуская преждевременной вулканизации. После введения заготовки в нагреваемую полость пресс-форма закрывается и подается давление; материал переходит в полужидкое состояние и заполняет пресс-форму. Его выдерживают в форме, пока он не заполимеризуется и станет неплавким. Время вулканизации зависит от толщины формируемого изделия. С помощью многогнездных пресс-форм за один цикл формовки можно получить несколько изделий, при этом число гнезд ограничено размерами и мощностью пресса. Пресс-формы бывают поршневые и полупоршневые, а также с отжимным рантом (последние – наиболее употребительные). После окончания вулканизации давление снимают, форму открывают и изделия выталкиваются. Все части формы делают из закаленной стали и частично хромируют, чтобы они выдерживали высокое давление.

*Литьевое прессование* применяется, когда изделие имеет металлические включения и его профиль сложен, а в остальном похоже на прямое формование. Прессуемое соединение загружают в отдельную камеру и, когда форма закрывается, тесно прилегающий плунжер выдавливает вещество из камеры в полость формы.

*Получение слоистых материалов (ламинирование).* Слоистые материалы (ламинаты) получают из бумаги или ткани, пропитанной термореактивной смолой. В качестве наполнителей применяются текстиль, бумага и глина, обычно в форме листов; так формуют простые предметы – листы, стержни или трубы. Под воздействием температуры и давления слои спекаются. Толщина слоистого материала определяется числом листов, помещаемым между пластинами пресса.

Декоративные ламинаты, имитирующие различные породы дерева, мрамор и цветные плиты широко применяются для изготовления столешниц и облицовки стен. В производстве слоистых материалов для промышленного использования в качестве пропитки используются формальдегидные смолы, а в производстве светлоокрашенных декоративных материалов – меламиновые, полиэфирные и эпоксидные смолы.

Разработаны смолы, которые можно формовать при атмосферном давлении. Армированные пластики включают полиэфирные, усиленные стекловолокном. Многие полиэфирные слоистые материалы можно изготовить контактным прессованием, формируя насыщенный волокном материал в открытых формах и вулканизируя их нагревом, светом или каталитически. Применяется также вакуумное формование. Для достижения требуемой точности обработки и гладкости поверхности используют чистовые металлические штампы.

*Литье.* Термореактивные материалы (мочевино-формальдегидные и феноло-формальдегидные смолы) и термопласты (полистирол и полиакрилаты) часто формуют литьем. Применение давления необязательно, формы используются недорогие. Поскольку материалы для литья не содержат наполнителей, они обладают прекрасными оптическими свойствами. Феноло-формальдегидные материалы заливаются в свинцовые формы в виде сиропобразной густой смолы. Вулканизация нагреванием требует нескольких суток. С катализаторами время вулканизации можно сократить до нескольких часов. Акрилатные смолы для получения листов вулканизируют в формах из зеркального стекла и в простых стальных формах. Метод литья можно использовать для инкапсуляции мелкого электрического или магнитного оборудования: генераторов, моторов, сопротивлений, конденсаторов.

*Реакционное литьеое формование* – формование с отвердителем, ускоряющим реакцию образования сшивок. Метод, в котором физический процесс формования соединен с химическим процессом сшивки в термореактивных системах: два компонента смолы, например эпокси-олигомер и ангидрид (как вулканизирующий агент), быстро и тщательно смешивают и вводят в форму, где материал затвердевает. При помощи этого процесса изготавливают довольно крупные пластмассовые изделия, обладающие значительной твердостью, жесткостью и деформационной стойкостью, например, капоты, крылья, двери и крыши автомобилей.

#### ЛИТЕРАТУРА

*Энциклопедия полимеров*, тт. 1–3. М., 1972–1977

*Пластики конструкционного назначения (реактопласты)*. М., 1974

*Термопласты конструкционного назначения*. М., 1975

*Промышленные полимерные композиционные материалы*. М., 1980

Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. *Полимерные материалы*. Л., 1982