

35  
К 65.

В. В. КОПЫЛОВ  
**ШТУРМ  
ТЕПЛОВОГО  
БАРЬЕРА**



ИЗДАТЕЛЬСТВО НАУКА

35  
К 65

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
Серия «Наука и технический прогресс»

В. В. КОПЫЛОВ

**ШТУРМ  
ТЕПЛОВОГО  
БАРЬЕРА**

45866R

ADIB SO'P. TERMIZIY NOMIDAGI  
SURXONDARYO VILOYATI AXBOROT  
KUTUBXONA MARKAZI  
Kot. No. ~~26701~~  
995.854, 200 y.

~~Олександринская  
ОБЛЕБЛИОТЕКА  
им. Тогова~~



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1977

Достижения космической техники и машиностроения, радиоэлектроники и многих других отраслей народного хозяйства в значительной мере связаны с применением новых полимерных материалов и прежде всего — термостойких. О роли этих материалов в техническом прогрессе, о том, как они создаются, каково состояние данной области науки в наши дни и о путях ее дальнейшего развития рассказывается в этой книге.

Ответственный редактор  
академик *И. В. Петрянов-Соколов*

К  $\frac{20505-030}{054(02)-77}$  10-77Н П

© Издательство «Наука»,  
1977 г.

## ВВЕДЕНИЕ

Все наше господство над природой состоит в том, что мы, в отличие от всех других существ, умеем познавать ее законы и правильно их применять.

*Ф. Энгельс*

Одним из решающих факторов в процессе превращения обезьяны в человека было то, что наш древний предок научился пользоваться огнем, научился использовать химические превращения веществ. С точки зрения современной науки костер — это регулируемая химическая реакция окисления древесины кислородом воздуха; обугливание палки — термическая деструкция древесины с частичной карбонизацией; варка и поджаривание мяса — его термическая и гидролитическая деструкция. Интуитивное познание закономерностей протекания этих сложных физико-химических процессов позволило первобытному человеку сделать важный шаг на пути самосовершенствования.

Костер обеспечил защиту от холода и сырости. Обугливание концов палок повысило их твердость и прочность. Варка и поджаривание мяса сократили процесс пищеварения, способствовали увеличению физической силы человека.

Миллионы лет прошли с тех пор, и почти каждый новый шаг развития человечества был связан с освоением нового химического процесса. Именно химия давала в руки человека все новые и новые орудия и предметы труда. Такими процессами были обжиг глины и дубление кож, выплавка металлов из руд и засолка рыбы, мяса и овощей, крашение тканей и изготовление стекла, фарфора и т. д., вплоть до недавних времен, до создания веществ и материалов, не встречавшихся дотоле в природе, — синтетических полимеров.

Считается, что первым в истории человечества искусственным материалом типа современных пластических масс был целлулоид. Изобретен он был больше ста лет назад — в 1869 г. А первым пластмассовым изделием в современном смысле слова был бильярдный шар.

В середине прошлого века очень многие бытовые изделия изготавливались из слоновой кости. Хищническая охота на слонов привела к тому, что этот источник сырья стал иссякать. В 1863 г. одна американская фирма назначила премию в 10 000 долларов (огромные по тем временам деньги) тому, кто найдет заменитель слоновой кости. В 1869 г. эту премию получили братья Джон и Айзек Хайатт, сыновья кузнеца, печатники, не имевшие образования, но обладавшие большой работоспособностью и желанием «выбиться в люди». Как большинство изобретателей того времени, братья Хайатт пришли к своему изобретению эмпирическим путем, методом проб и ошибок, после сотен экспериментов, исходя из одного единственного факта — аптечный коллодий склеивает почти все.

Спустя три года, в 1872 г., начала действовать новая фабрика, вырабатывавшая из целлулоида не только миллиардные шары, но и пуговицы, детские игрушки, портсигары, и другие пластмассовые, как теперь говорят, товары широкого потребления. В 1878 г. появилась первая такая фабрика в Европе; в 1895 г. целлулоидная пленка сыграла важную роль в деле создания кинематографа; по сей день эта пластмасса используется довольно широко.

Больше ста лет прошло с момента изобретения первой пластмассы. За эти годы изобретено огромное количество новых пластмасс, открыты и изучены законы их получения, выявлены принципы, связывающие химическое строение и способ переработки полимерного материала с его свойствами. Принято считать, что развитие полимерной химии и технологии прошло три основных этапа. Чисто химические, научные подходы к проблемам получения, переработки и применения полимерных материалов менялись на каждом этапе, однако последовательность этапов можно охарактеризовать количественно: к концу первого — мировое производство этих материалов достигало 100 тыс. т, второго — приблизительно 1 млн. т, третьего — 10 млн. т. Естественно, появление и развитие производства и потребления полимерных пластических масс на всех трех этапах определялось общим развитием техники.

В 1835 г. французский химик Реньо обнаружил, что под действием солнечного света хлористый винил превращается из подвижной летучей жидкости в твердое ве-

пество. Долгие годы этот факт оставался непонятным и необъяснимым. В 1861 г. профессор Казанского университета А. М. Бутлеров на основе созданной им теории строения органических соединений дал правильное толкование этому факту. В развитие и подтверждение своей теории Бутлеровым и его учениками были предсказаны и получены первые по-настоящему синтетические полимерные материалы: полиметилен из дииодистого метилена, поливинилбромид, полимер метилвинилового эфира и другие. Бутлеров доказал, что терминами «полимер», «полимеризация» определяются вещества и явления, качественно новые в химии, и предсказал им большое будущее. Предсказание это сбылось настолько, что 60—70-е годы XX века, когда объем производства и применения полимерных материалов стал сравним с объемом производства металлов и других материалов, можно назвать началом нового века, века полимеров.

Таким образом, историю развития теории и практики получения и применения искусственных и синтетических полимерных материалов следует отсчитывать с 60-х гг. XIX в. Первоначально синтетические полимеры получали лишь в лабораториях, а практическое применение находили лишь природные полимеры, видоизмененные химическими средствами. Теория Бутлерова дала ключ к пониманию строения природных полимеров — целлюлозы, каучука, белков — и способствовала развитию методов получения новых синтетических материалов. Разнообразие их оказалось удивительным, но лишь некоторые представители класса синтетических полимеров были хорошо изучены и освоены в те годы.

В 1872 г. немецкий химик Бауман, развивая работы Бутлерова, детально изучил полимеризацию хлористого и бромистого винила и предложил использовать поливинилхлорид для изготовления изделий методом прессования. (Широкое применение этого полимера началось лишь в 30-х годах нашего века, когда были разработаны способы его пластификации.)

В том же году немецкий химик фон Байер, нагревая смеси фенола с формалином, обнаружил, что эта реакция приводит к образованию смолистых полимерных продуктов, но они не получили практического применения. В те годы мировая промышленность еще не испытывала острой потребности в электроизоляционных, конструкционных и



Г. С. ПЕТРОВ

клеющих полимерных материалах, какими впоследствии стали фенолформальдегидные смолы. В 1907 г. этот синтез вновь открыли в Бельгии — Бакеленд, и в России — Г. С. Петров и А. Н. Настюков. У себя на родине Бакеленд не смог реализовать свое изобретение и вынужден был эмигрировать в Америку; там довольно быстро наладили промышленное производство смол, носящих имя бакелит.

В России производство таких полимеров осваивалось одновременно и независимо от работ Бакеленда под руководством Г. С. Петрова на заводе «Карболит». Вначале это был не завод, а лаборатория шелкоткацкой фабрики в деревне Дубровка близ города Орехово-Зуево. В 1916 г. штат этого полукустарного предприятия достигал всего 100 человек. Оборудование было крайне примитивным: сушильный шкаф, три емкости для кипячения воды и три чана. Один из этих медных чанов, в которых получали первую русскую пластмассу, долго еще как реликвию показывали всем, посещавшим завод «Карболит».

Создателем первых русских пластмасс по праву считается Г. С. Петров. Талантливый химик, человек глубоких знаний и редкостных организаторских способностей, он сделал немало важных открытий в органической химии и технологии. Всему миру известен «контакт Петрова» — продукт обработки отходов перегонки нефти серной кислотой. Этот «контакт» оказался весьма активным катализатором реакции получения фенолформальдегидных смол, многих других полимеров, а также различных химических процессов. Вдобавок, «контакт» оказался отличным моющим средством. Можно сказать, что почти все нынешние стиральные порошки создаются либо из самого «контакта Петрова», либо из веществ, имеющих сходное с ним химическое строение.

Понимая всю важность сделанного им открытия, Петров своевременно запатентовал его во многих странах мира, а после Октябрьской революции передал свои патентные права молодому Советскому государству. Позже Г. С. Петров руководил многочисленными научными и прикладными работами по получению и применению новых полимеров, в том числе и работами, связанными с созданием материалов повышенной термостойкости.

Вернемся к первым синтезам органических полимеров. Полимеризация олефинов была открыта А. М. Бутлеровым в 1877 г., а полимеризация акрилатов — Кольбаумом и Вегером в 1880—1883 гг. В 1900 г. Л. И. Кондаков впервые обнаружил фотополимеризацию изопрена и диметилбутадиена; в этом же году Рем подробно исследовал полимеризацию эфиров акриловой кислоты. В 1907 г. Фишер сумел получить полипептид с 19 звеньями — предтечу современных полиамидов. В 1909 г. С. В. Лебедев на заседании Русского физико-химического общества продемонстрировал кусочек впервые в мире полученного им синтетического каучука. В 1912 г. осуществлен первый синтез поливинилацетата, в 1916 г. — мочевиноформальдегидных смол. В те же годы получены полиэферы, полистирол и др.

Таким образом, к 1920 г. в лабораторных условиях уже синтезировались представители почти всех важнейших классов синтетических полимеров. Однако в те годы путь от лабораторных исследований до промышленного использования был долг и труден не только в химии, но и в других отраслях. Это только рентгеновским лучам по-

везло: 8 октября 1895 г. Рентген открыл лучи, названные потом его именем, и уже через месяц после первой публикации Рентгена эти лучи были впервые использованы для диагностики перелома кости в медицинской клинике, а 17 января 1896 г. состоялась первая публичная демонстрация рентгенограммы перелома кости. Но, как говорится, исключения только подтверждают правило. Фактически в начале этого века промышленного производства достигли лишь три типа искусственных полимерных материалов: азотнокислые и уксуснокислые эфиры целлюлозы; галалит (продукт переработки природных белков); продукты конденсации фенолов и ароматических аминов с альдегидами (фено- и аминокласты). По современной классификации первые два типа относятся к искусственным материалам, т. е. к полученным путем химической модификации природных полимеров, и лишь третий тип можно называть синтетическим полимером.

Сам термин «синтетический» происходит от латинского слова «спитез», что означает получение продукта соединением элементарных составляющих. Впервые термин «синтез» в работе по органической химии использовал химик Кольбе в 1845 г. За прошедшие с тех пор почти полтора века этот термин настолько сроднился с химией, а в последние годы — с химией высокомолекулярных соединений, что теперь большинство нехимиков его иначе и не понимают. Однако не говоря уже о том, что «спитез» и «синтетика» — термины более широкого значения, употреблявшиеся, кстати, еще Гегелем в философии, многие полимерные материалы отнюдь не являются синтетическими. Например, вискоза — это не синтетический, а искусственный полимерный материал, полученный из чистой природной целлюлозы, которую временно переводят в растворимую форму, а затем выводят из нее обратно в виде волокнистой массы.

Но вернемся к самому началу «века синтетики». Синтетических и искусственных полимерных материалов в те годы в промышленном масштабе изготовлялось очень и очень мало, да и те были низкого, по нынешним меркам, качества. Однако уже в то время четко проявилась одна характерная черта: пластмассы применяли главным образом там, где без них невозможно было обойтись. Иными словами, пластмассы открывали человечеству дорогу в новые области его деятельности.

Такова, например, история триплекса. До совсем недавних пор он был незамечен для остекления автомобилей. Да и сегодня еще многие машины, например комфортабельные автобусы «Икарус», остеклены триплексом. А изобретен был триплекс в 1903 г. химиком Бенедиктусом. По распространенной легенде, однажды в лаборатории Бенедиктуса свалилась с полки гонкостенная колба. К удивлению химика, колба не разбилась. В ней хранился раствор коллодия (нитроцеллюлозы), затем раствор высох, а на стенках колбы осталась прилипшая тонкая гибкая пленка. И хотя упавшая колба вся растрескалась, ее осколки не разлетелись, склеенные этой пленкой. Вначале Бенедиктус не придавал особого значения этому факту, но, будучи опытным экспериментатором и вдумчивым естествоиспытателем, он запомнил его на всякий случай. И он представился. Обратите внимание: это произошло в 1903 г. и, значит, совпало с началом развития автомобилестроения. Растут скорости, кабины приходится защищать стеклами, предохраняя водителя и пассажиров от ветра и пыли. Но стекла легко бьются, и острые края разлетающихся осколков весьма опасны и для водителя, и для пассажиров.

Сегодня эта проблема решается просто: специальной термической обработкой стеклу сообщают свойство рассыпаться на мелкие округлые кусочки. Тогда же проблема казалась неразрешимой, пока в «игру» не вступил Бенедиктус. Мы не знаем, сам ли он был свидетелем автомобильной катастрофы или только слышал о таких случаях, но лабораторное наблюдение всплыло в его памяти. Конечно, одного наблюдения было мало: потребовалось несколько лет упорного труда по подбору оптимальных условий и рецептур, но главное, что в итоге этого труда триплекс был создан и вскоре внедрен. И кто знает, может быть, без этого изобретения развитие автомобилезма резко затормозилось бы: автомобиль мог быть признан слишком опасным или долгое время оставался бы тихоходным. Склеенные под давлением два листа стекла с промежуточной пленкой целлулонда — казалось бы, чего проще. Но материал, названный триплексом, не разлетался на куски и осколки даже после удара молотком, а только покрывался сетью трещин.

Кстати, и еще в одном отношении химия способствовала рождению автомобиля. Без резиновых пневматиче-

ских шин автомобиль никогда не выбрался бы из рытвин и ухабов неасфальтированных дорог начала нашего века. А без электроизоляционных полимерных материалов вряд ли удалось бы осуществить систему электрозажигания двигателей внутреннего сгорания. Но удивительно поэтому, что в конце первого этапа развития полимерной химии и технологии, в годы первой мировой войны, когда Германия оказалась отрезанной от источников натурального каучука, немецкие химики были вынуждены наладить производство диметилбутадиенового каучука по методу А. П. Кондакова: без каучука нет шин, нет амортизаторов орудий, нет электротехнических устройств в самых разных машинах. Синтетический каучук обходился в двадцать раз дороже натурального и был намного хуже качеством, однако Германия производила его до самого конца войны.

Второй этап развития химии полимеров обычно датируется 1920—1940 гг. В этот период открыто множество новых полимеров, причем для большинства из них промежутки времени от открытия до внедрения были невелики. Но одно из важнейших событий второго этапа — это, несомненно, разработка и осуществление промышленного многотоннажного производства синтетических каучуков по методу С. В. Лебедева в СССР с 1930 г. и по методу Каро-зерса в США с 1932 г.

Рассказывают, что, когда великому американскому изобретателю Эдисону сообщили, что в Советском Союзе начато промышленное производство синтетического каучука, он ответил: «Этого никак нельзя сделать. Скажу больше: все сообщение — ложь. Из моего собственного опыта и опыта других ясно, что вряд ли возможно получение синтетического каучука вообще, и особенно в России». И тем не менее Эдисон ошибся. Вскоре и его соотечественники достигли этой вершины научного поиска.

Вторым принципиально новым и важным событием этого периода было открытие кремнийорганических полимеров К. А. Андриановым. О них мы еще будем подробно говорить.

Значительные события произошли и в теории высокомолекулярных соединений. Поскольку началось массовое вторжение синтетических полимеров во все области промышленности и быта, потребовалось выяснить: а что это такое полимеры? Было известно, например, что при дли-

тельном нагревании метилового эфира метакриловой кислоты этот жидкий эфир превращается в твердую смолу, в которой уже нет двойных связей, присущих исходному эфиру; при этом на много увеличивается молекулярный вес вещества. Но эти факты не объясняли ни того, как происходят эти превращения, ни того, каково химическое строение получаемого вещества. Вдобавок, и само название «высокомолекулярные вещества» в те годы понимали несколько иначе, чем ныне. Химики тех лет еще не имели надежных методов измерения молекулярного веса полимера, а если кто и сообщал, что он равен десяткам тысяч, данным не верили.

И это несмотря на то, что А. М. Бутлеров и его ученики еще в 1861—1877 гг. теоретически обосновали возможность получения высокомолекулярных соединений и практически подтвердили эту теорию получением полимеров из бромистого винила, виниловых эфиров и олефинов, а в конце первой четверти XX в. было открыто иницирование полимеризации непредельных соединений перекисями (способ, сохраняющий важное значение по сей день).

В 30-е годы нашего столетия было почти общепризнано, что не может существовать соединений с молекулярным весом более 1000—2000.

По теории Куна и Марка, господствовавшей в физико-химии полимеров довольно долго, необычные физические свойства полимеров объяснялись тем, что несколько макромолекул, каждая длиной не более ста звеньев, объединяются в пучки, и такие пучки ведут себя как самостоятельная частица — мицелла в коллоидном растворе. Физики и химию полимеров считали одним из разделов коллоидной химии и физики, и неспроста лаборатория академика В. А. Каргина вплоть до 60-х годов называлась лабораторией коллоидной химии. Все сотрудники прекрасно понимали, что к коллоидам их работа не имеет никакого отношения, однако инерция слова оказалась сильнее их собственных дел.

Теория коллоидного строения полимеров, казалось, «подавила» все возражения и основательно утвердилась в 20-е годы в полимерной науке. Однако и тогда были защитники истинно высокомолекулярной точки зрения. Одним из них был немецкий химик Штаудингер. Используя экспериментальные данные американского химика

Карозерса, Штаудингер доказал, что полимеры могут иметь и имеют молекулярные веса порядка десятков и сотен тысяч и несмотря на столь большие размеры молекул способны образовывать истинные, а не коллоидные растворы. Механические же свойства получаемых материалов определяются именно длиной молекулярных цепей: чем они длиннее, тем материал прочнее, эластичнее и тем выше температура его размягчения. В основных деталях эта теория сохранилась до наших дней. Существенным дополнением к ней стало только разработанное позже В. А. Каргиным положение о влиянии надмолекулярных структур, т. е. взаимного расположения макромолекул или их участков, на свойства материала.

Таким образом, перед химиками был открыт правильный путь: чтобы улучшить механические свойства полимерного материала, надо максимально увеличивать молекулярный вес полимера, и сделать это возможно.

Что же касается познания механизма реакций полимеризации, то в этом отношении революционную роль сыграла теория цепных процессов, созданная в 1931—1934 гг. и детально разработанная академиком Н. Н. Семёновым. Первоначально теория цепных процессов должна была объяснить течение реакций горения во времени. Однако почти сразу же выяснилось, что с коррекцией на разветвление кинетических цепей эта теория правильно объясняет и взрывные процессы. Позднее основные формулы и уравнения теории цепных реакций были использованы для прогнозирования и практических расчетов атомных и водородных бомб и невзрывчатых реакций в ядерных реакторах. Эти же формулы и уравнения оказались пригодны для описания процессов образования синтетических полимеров. Кроме того, оказалось, что многие биологические и биохимические процессы подчиняются тем же уравнениям цепных процессов. Таково свойство гениальных открытий — закономерность, подмеченная на нескольких конкретных фактах, оказывается всеобщей и универсальной.

Приложением теории цепных процессов в химии полимеров занимались академики В. А. Каргин, С. С. Медведев, чл.-корр. АН СССР Х. С. Багдасарьян и др. В наши дни основные элементы этой теории обязательно входят в учебники для всех студентов-химиков, да и не только химиков.

Таким образом, в течение второго периода были заложены основы научной теории синтеза и строения полимеров, были впервые получены и быстро достигли уровня промышленного производства синтетические каучуки, полисилоксаны и некоторые другие полимеры.

Третий этап, 40—60-е годы, характеризуется очень быстрым нарастанием объема производства синтетических полимеров: с 50—100 тыс. *т/год* до 10 млн. *т/год* в мировом масштабе. Определяющим моментом столь быстрого развития опять-таки были требования техники, в первую очередь — машиностроения, автомобильной и авиационной промышленности.

Вот характерный пример. С началом второй мировой войны США были отрезаны от источников натурального каучука и шелка. Производство автомобильных шин (и авиационных тоже) оказалось под серьезной угрозой. А ведь США — страна автомобильная; электровозов, например, они не производят до сего дня. И вот химики ринулись спасать привычный уклад жизни своей страны. Научно-исследовательским отделом крупнейшей в США химической фирмы Дюпон под руководством Карозерса к этому времени уже были проведены многочисленные исследования способа получения высокомолекулярных соединений реакцией поликонденсации. Суммирование научного опыта Карозерса, производственной мощи фирмы Дюпон и острой необходимости в высокопрочном шелке для шинного корда привело к тому, что уже в 1942 г. было начато промышленное производство полиамидного волокна сначала марки найлон-66, а затем и других.

Печальна, однако, судьба самого Уоллеса Хьюма Карозерса, великого американского химика, члена Национальной Академии наук США. За 16 лет самостоятельной научной работы, с 1921 г., т. е. с момента окончания университета, до 1937 — года своей смерти, он сделал так много выдающихся изобретений и открытий, как, пожалуй, никто другой за всю историю полимерной химии. Достаточно сказать, что именно Карозерс вместе с Ньюландом открыли и детально разработали способ получения первого американского синтетического каучука — полихлоропрена, известного под маркой найпрт. Карозерс теоретически обосновал реакцию поликонденсации, ввел в полимерную химию понятия функциональности мономера, линейной и трехмерной поликонденсации. Он же впервые получил

Синтетические простые и сложные полиэфиры и полиино-эфиры, полимочевины и полиамиды, известные как найлоны. Именно эти полиамиды сыграли роковую роль в его жизни. Почти все свои изобретения и разработки Карозерс сделал в лабораториях фирмы Дюпон. Но, кроме этих работ, он вел и самостоятельные исследования в своей домашней лаборатории, где в середине 30-х годов им был получен первый полиамид из гексаметилендиаминна и адипиновой кислоты — найлон-66. Карозерс тщательно разработал технологию получения этого полимера, предвидя его большое будущее и собираясь запатентовать его не от имени фирмы, а на свое имя; история Америки знает немало случаев, когда такие патенты делали автора миллионером. Но вот, рассказывают, что, когда Карозерс понес заявку в патентное ведомство США, оказалось, что юристы фирмы Дюпон подали такую же заявку на несколько дней раньше. Как выяснилось, секрет получения полиамида был продан фирме лаборантом Карозерса. Не выдержав крушения своих надежд, Карозерс отравился газом. И хотя научный мир знает, что «найлоновый век» возглавлен Карозерсом, для широкой публики он связан лишь с фирмой Дюпон.

Приблизительно одновременно с освоением производства полиамидов в США возникло производство бутадиевстирольного каучука. Оказалось, что сочетание этих двух мономеров обеспечивает наилучшие эксплуатационные свойства резин для автомобильных покрышек. Сама реакция сополимеризации была открыта еще в 1885 г. ученицей Бутлерова В. А. Солониной и к началу третьего этапа была достаточно хорошо изучена. Благодаря этому, практическое использование сополимеризации для получения синтетического каучука не доставило химикам особых затруднений.

Кульминационным моментом третьего этапа было, несомненно, открытие в 1953—1955 гг. немецким химиком Циглером и итальянцем Натта ионно-координационной стереоспецифической полимеризации олефинов: за это открытие они были удостоены Нобелевской премии 1963 г. Ниже мы подробнее расскажем о нем, здесь же стоит отметить, что открытие этого типа полимеризации впервые дало возможность получать полимеры не только заданного состава, но и с заданным расположением атомов в пространстве. Последнее означает, что еще до синтеза

можно предсказывать, какими свойствами будет обладать полимер. Кроме того, благодаря регулированию строения макромолекул полимера стало возможным придавать ему такие свойства, о которых раньше не приходилось и думать.

В те же годы были открыты еще два принципиально новых и важных направления в химии полимеров: изобретен способ межфазной поликонденсации и впервые получены блочные и привитые сополимеры. Что же касается новых конкретных образцов полимеров, то к концу третьего этапа они появлялись десятками ежедневно, так что практически уже невозможно их все перечислить. Можно лишь сказать, что к 1960 г., по-видимому, не осталось такого ненасыщенного соединения, которое бы не удалось заполимеризовать, причем даже несколькими способами. Что же касается поликонденсационных полимеров, то им и счет потерян. Химия оказалась вооруженной таким множеством разнообразных методов, что появилась возможность осуществлять направленный синтез, чем химики и занялись.

Теперь работа их выглядит примерно так. Техника требует материал с теми или иными, но совершенно определенными свойствами, конечно, в пределах разумного. В ответ на это химики теоретически предсказывают, что именно такие свойства будут у полимера такого-то строения. Синтезируют этот полимер, проверяют наличие нужного комплекса свойств и сдают его заказчику. Главная сложность — выбрать такой путь синтеза, который был бы обеспечен сырьевой базой. Схема, конечно, идеализирована, но она достаточно близка к действительности. Как правило, решение задачи неоднозначно, и химику труднее всего выбрать из нескольких возможных путей самый простой, дешевый, быстрый и надежный. А сам факт возможности направленного синтеза полимера с заданными свойствами сейчас никого уже не удивляет. В этом и состоит удивительное своеобразие четвертого этапа развития полимерной химии и технологии: наконец-то создан богатейший, практически неограниченный арсенал методов и можно заниматься приготовлением материалов с заданными свойствами.

Этот четвертый этап начался в 60-х годах и еще не пришел к концу. Можно сказать, что он пока не достиг и кульминации: нет обобщающей идеи, нет такого открытия, которое вобрало бы в себя все плюсы современной

полимерной химии. Судя по всему, мы сейчас стоим на пороге такого открытия.

Исходя из некоторых общих соображений, можно предполагать, в чем будет заключаться специфика следующего этапа — в осмысленном создании композиционных материалов, т. е. это будет период уже не химического, а физико-химического направления. Но возможны и другие повороты в науке: открытия, переворачивающие все, приходят неожиданно. Ясно лишь одно — полимеры и полимерные материалы уже сегодня успешно конкурируют со всеми другими материалами, используемыми человечеством с древности, и пока не предвидится, что будут открыты или будут созданы другие материалы, которые могли бы конкурировать с полимерами.

Диапазон современных применений полимерных материалов за последние годы чрезвычайно расширился: полимеры биологического и медицинского назначения; ионно- и электронообменные материалы; тепло- и термостойкие пластики и морозоустойчивые эластомеры; электроизоляторы, электропроводящие полимеры и полимерные полупроводники; конструкционные и строительные материалы; поверхностно-активные вещества и материалы, стойкие ко всем агрессивным средам, да всего и не перечислишь. В недавние годы авторы научно-популярных книг по пластмассам предлагали читателю представить себе мир, из которого исчезли бы все пластмассы: мир был плоховат, но жить в нем все же было можно. А попробуйте сейчас представить себе мир, из которого исчезло бы лишь то, чего нельзя сделать из синтетических полимерных материалов. Кроме произведений искусства и самих людей, все останется на прежних местах.

Что же, выходит, все природное можно заменить синтетическим? Да, можно. Но при этом нельзя забывать, что человек сам является творением природы, а значит, и все, что он делает, — тоже произведения природы. Качественно новые, не существовавшие прежде синтетические материалы — тоже природные материалы. И не будем противопоставлять синтетические природным, пусть они дружно сочетаются друг с другом и работают на общую пользу.

О каждом из направлений современной полимерной химии можно рассказывать долго и интересно. Мы займемся лишь одним из этих направлений: термостой-

кими полимерами, историей их создания, развития научной мысли в этом направлении и теми принципами, по которым удается получать полимеры и полимерные материалы, стойкие к действию высоких температур.

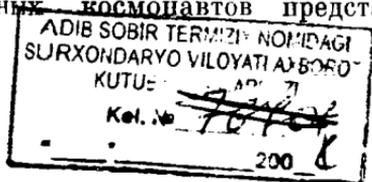
## КОМУ И ЗАЧЕМ НУЖНЫ ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Материалы — это, пожалуй, наиболее консервативная часть техники.

*Академик Н. Н. Семенов*

2658854.  
Это произошло на одном из международных симпозиумов по полимерам, кажется, в Хельсинки в 1972 г. Очередной докладчик вышел на трибуну с электроплиткой в руках. Он, не торопясь, включил эту плитку, постелил на нее гибкую прозрачную пленку, на пленку поставил кофейник и начал свой доклад. К концу доклада кофейник вскипел. Докладчик закончил свое выступление о некоторых свойствах ряда новых полимеров, прихлебывая из чашечки дымящийся кофе. А потом снял с электроплитки ту самую пленку и встряхнул ее перед залом. Она осталась все такой же ровной, гибкой и прозрачной. Лет двадцать назад такую ситуацию можно было встретить разве что в фантастическом рассказе. А сейчас самое удивительное было то, что никто из очевидцев этого происшествия не удивился. Некоторые даже недовольно поморщились: мол, до каких пор можно рекламировать один и тот же всем известный полимер, да и не место такой рекламе на серьезном научном симпозиуме.

Ведь в зале собрались специалисты по полимерам. Аш-пленка фирмы Дюпон большинству из них была давно уже знакома. Достаточно сказать, что парашют и стропы посадочной части «Викинга», севшего на Марс, были сделаны из того же полимера, да и в скафандрах американских лунопроходцев эта самая Аш-пленка была основным материалом. Костюм лунных космонавтов представлял



собой пятнадцать засупутых друг в друга мешков из полимерных пленок в смеси с тканями, металлизированной пленкой, асбестовым и угольным волокном. Впрочем, мы несколько отвлеклись от основной темы, хотя костюм лунопроходца — интересный пример новой области применения новых полимеров. В наши дни такие области возникают повсеместно. Причина такого массированного вторжения полимерных материалов во все области человеческой деятельности в том, что полимерная химия и технология вступили в четвертый этап своего развития — этап создания материалов с заданными свойствами. Широко развернулось несколько новых направлений, одно из них — получение и изучение термостойких полимеров. Машиностроение и электротехника, авиация и медицина, электроника, космонавтика и многие другие отрасли техники штурмуют сейчас свои «тепловые барьеры», и главным их оружием при этом служат новые термостойкие полимеры.

Ни один металл не смог бы даже кратковременно выдержать удар пламенной струи ракетного двигателя, не говоря уж о бетоне, камне и других строительных материалах. Так что же, заново строить все наземные сооружения после каждого взлета ракеты? Нет, достаточно обмазать их слоем смеси термостойкого полимера с асбестом, песком или графитом, либо просто покрыть колпаками из такой смеси. Несколько секунд будет хлестать по ним яростная пламенная струя с температурой 10—15 тыс. градусов. Обмазка вспенится, обуглится, обгорит, в конце концов облетит полностью, но зато защищаемая ею конструкция уцелеет, и перед следующим запуском ее нужно будет только заново обмазать. Такой способ защиты металла полимерным составом называется абляцией. Носовую часть ракеты тоже можно защитить полимерным аблятором — достаточно надеть на нее заранее сформованный колпак. Пока аблятор обгорит, ракета уже проскочит через плотные слои атмосферы, уйдет в разреженную стратосферу, где трение о воздух не столь велико и разогрев не столь силен.

Мало того, абляционная защита способна спасти от прогорания стенки самих ракетных двигателей. Представьте себе внутренность ракеты с твердым топливом. Такие ракеты — самые удобные, их можно полностью снарядить заранее и, когда возникнет надобность послать,

какой-либо груз по назначению (например, почтовую посылку в тайгу геологам-разведчикам, или запас провизанта алынинистам-скалолазам, или партию химических удобрений прямо с завода в совхоз), для запуска ракеты на твердом топливе достаточно просто выбрать момент и нажать кнопку. Для космических полетов такие ракеты пока не применяются. Правда, первый японский искусственный спутник Земли «Лямбда-4» весом 38 кг был запущен 11 февраля 1970 г. именно с помощью ракеты на твердом топливе, но это исключение только подтверждает правило. Обычно ракеты на твердом топливе имеют радиус действия не более 4000 км; такого типа, например, ракеты «Полярис» и «Посейдон». Ракетами на твердом топливе, как и обычные сигнальные и фейерверочные ракеты, были немецкие «ФАУ».

Твердое топливо для ракет, как и обычный порох, содержит в себе сразу и горючее и окислитель, например алюминиевый порошок, твердый гидрид бора, каучук и перхлорат, нитрат аммония. Топливом заполняют всю внутренность ракеты, за исключением приборного отсека и полезного груза. Выгорать топливо должно постепенно, от наружного конца вглубь. При этом получается, что внутренние стенки корпуса долгое время находятся под действием пламенной струи. Защищать их жаропрочной керамикой дорого и сложно, да и тяжела эта керамика — меньше полезного груза удастся послать с такой ракетой. Совсем не защищать — слишком велика опасность, что металлическая стенка проплавится или прогорит, пламя вырвется наружу где-нибудь сбоку, и ракета полетит совсем не туда, куда ее посылали. И опять выручают ракетостроителей полимерные абляторы. На этот раз обмазывают полимерным абляционным составом не наружные, а внутренние стенки. Вдобавок к тому, в состав ракетного топлива в этом случае кладут чуть побольше окислителя и чуть поменьше горючего — полимер абляционной защиты сам будет дополнительным горючим. Так что получается, в сверхскоростных аппаратах без термостойких полимеров просто-напросто невозможно обойтись. Не было бы термостойких полимеров — не было бы ни спутников, ни лунников, ни других искусственных космических объектов. Но это в области космической. А на Земле? В скоростных и сверхзвуковых самолетах, в гоночных автомобилях, скоростных поездах

па монорельсах или на воздушных подушках термостойкие полимеры тоже необходимы и незаменимы.

Первый в мире реактивный самолет стартовал в СССР 15 мая 1942 г. Реактивный истребитель Мессершмитт-163 был выпущен в 1944 г. Началась эра реактивной авиации. С тех пор реактивная авиация развилась настолько, что почти вытеснила винтовую, во всяком случае в области дальних перелетов. Важную роль в этом сыграли пластмассы. Ведь их применение во многих случаях позволяет снизить вес самолета. Именно поэтому в современных самолетах так много деталей из полимерных материалов. Достаточно сказать, что в ТУ-104 около 120 тыс. деталей, изготовленных целиком или частично из синтетических полимерных материалов. Из них сделана и вся электронизолация, и внутренняя отделка, и даже часть конструктивных элементов. В новейших сверхзвуковых самолетах роль полимеров еще больше. Пластмассовые детали составляют солидную долю конструкции современного самолета (рис. 1).

Вот, например, что говорят самолетостроители: «При увеличении скорости полета за счет трения о воздух увеличивается нагрев обшивки. При скорости 2500 км/час она разогревается до 150°. Поэтому нужно было создать конструкцию, которая не только длительное время выдерживала бы такой нагрев, но и не пропускала бы жар в пассажирский салон. Для этого пришлось сделать двойной корпус и отделить внутренний слой от наружного теплоизоляцией» («Известия», 31.XII.72). Вот так, благодаря пластмассовой теплоизоляции, пассажиры не чувствуют себя в салоне самолета как в финской бане. Но если можно подложить термостойкий полимерный пенопласт под обшивку самолета, то под стекла кабины пилотов ее не подложишь. Тут волей-неволей приходится авиаконструкторам просить у химиков термостойкое органическое стекло. На истребителях, где скорости и лобовое сопротивление побольше, нагрев увеличивается до 300—400°. Не только стекла, но и легкие сплавы не выдерживают; а тугоплавкие металлы, как известно, тяжелы. Поэтому приходится прибегать к термостойким полимерам.

Для самолета двигатель важен не менее, чем обшивка. Генеральный конструктор авиационных двигателей академик А. М. Люлька так сказал: «Если будут созданы

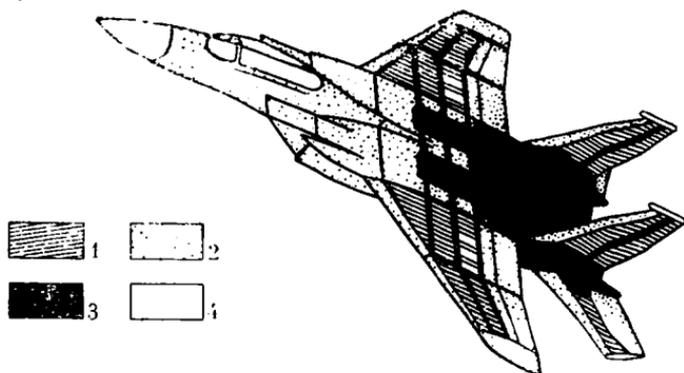


Рис. 1. Применение современных конструкционных материалов в реактивном самолете

1 — композиционные пластмассы; 2 — алюминий; 3 — титан; 4 — стеклопластики

материалы, сохраняющие свои конструкционные свойства при температурах на сто градусов выше, чем сегодня, а это не фантастика, а реальная перспектива ближайших десяти лет, то турбореактивные двигатели будут работать на скоростях выше 4000 км/час». О том, что такие конструкционные материалы действительно не фантастика, а реальная перспектива, убедительно говорят, например, следующие факты.

Сверхтермостойкий пластик получают, пропуская полиимидную пленку в вакууме над расплавленным бором. Пары испарившегося бора конденсируются на пленке, образуя сплошной кристаллический слой толщиной до 10 мк. Затем несколько слоев такой пленки склеивают полиэпоксидными смолами. Не уступая титану в прочности и жесткости, полиимидный материал на 30% легче. Новый конструкционный материал для сверхзвуковых самолетов, ракет и космических кораблей вырабатывают в виде ленты из графитовых волокон, скрепленных эпоксидными смолами. При высокой разрывной прочности эта лента имеет термостойкость более 1000°. Полагают, что применение такой ленты позволит снизить вес самолета на 25—30%.

Собственно говоря, широкое применение пластмасс в авиации началось уже давно. Ныне же в самолете нет ни одного узла без термостойких полимеров. Кажется бы,

на что шинам термостойкость? Работают они только на взлете и при посадке, а в полете убираются внутрь самолета и практически бездействуют. Существует даже проект вообще обходиться без колес: при посадке часть мощности двигателей будет направляться в турбину, которая посадит самолет на воздушную подушку. Но пока неизвестно, реален ли этот проект, и пока у всех самолетов есть колеса с резиновыми пневматическими шинами. При посадке скоростных машин трение колес о землю столь велико, что они нагреваются до 300—400°! Обычная резина тут просто-напросто сгорела бы, и можно представить себе, что случилось бы, если, скажем, у АН-62 или ТУ-134 при посадке загорелись бы или лопнули шины! Без термостойких полимеров невозможно было и думать о таких скоростных машинах. Кстати, и автомобильные шины изрядно нагреваются, здесь тоже без термостойкости не обойтись.

Теперь, раз уж заговорили о колесах, вспомним о тормозах. Большинство современных устройств действует по принципу трения тормозной колодки или накладки о вращающуюся металлическую деталь. Торможение в том и состоит, что благодаря трению кинетическая энергия движущегося механизма превращается в тепловую, в результате чего тормозные колодки сильно нагреваются. Делать их из абразивного материала нельзя, так как металлическая деталь быстро сотрется. Вот и получается, что наиболее пригодны тормоза из термостойких полимеров. И не только для изготовления самих накладок, но и для их крепления; в последнем случае используют полимерные клеи на термостойкой основе.

Из примера крепления тормозных накладок видно, что сам процесс сборки машин в последнее время все больше химизируется. Возьмем, к примеру, обшивку самолета, или кузов автомобиля, или кожух стиральной машины. Для крепления к каркасу их обычно приваривают, привинчивают либо приклепывают, и эти операции сравнительно просты в случае обшивки автомобиля или стиральной машины. Иначе обстоит дело при обшивке самолетов, так как алюминий и его сплавы очень не просто сваривать. Алюминиевые листы самолетной обшивки приходится привинчивать или приклепывать с предварительным сверлением в листах множества мелких отверстий. Эти операции трудоемки и связаны с неизбежным

появлении в металле микротрещин, со снижением его прочности. Требуется увеличивать запас прочности, в результате чего утяжеляется обшивка, а с нею — и весь самолет. К тому же крепление винтами или заклепками шероховато, и воздух хуже обтекает такую поверхность; часть мощности двигателей тратится на преодоление поверхностных завихрений.

Полимерные клеи сразу снимают почти все эти проблемы: не надо сверлить листы, не надо их привинчивать, поверхность получается гладкая, как бы зализанная. Поскольку обшивка греется при трении о воздух, клей должен быть из термостойкого полимера. О прочности клеевых соединений беспокоиться не приходится: одинаково крепко современные полимерные клеи скрепляют металлы, стекло, пластики, целые бетонные мосты.

По мере освоения химического клеевого крепления обшивки в авиации его можно будет использовать и в других областях — на транспорте, в автомобильной промышленности, в судостроении, в производстве бытовых машин и т. д. Правда, в последние годы для транспорта и судов малого тоннажа предпочтительнее не изготовление обшивки из отдельных листов, а ее формование сразу целиком. Есть цельнопластмассовые лодки и катера, кузова автомобилей и электровозов, одно время по Москве даже ходил один вагон цельнопластмассового трамвая. Конечно, для кожуха стиральной машины или корпуса прогулочной лодки термостойкость необязательна. Но у скоростных автомобилей, а особенно скоростных электровозов, трение о воздух уже приближается к авиационному. Здесь нужны термостойкие полимеры и не только для стенок электровозов и вагонов, но и для остекления этих машин. Ведь движутся они в самых нижних слоях атмосферы, где воздух плотный, пыльный и, может быть, влажный. В современных поездах приходится использовать силикатные стекла особого состава и чуть ли не в дюйм толщиной. Они и тяжелы, и дороги, и сложны в изготовлении. А поликарбонат лексан (тот, что идет на шлемы лунопроходцев и хоккеистов) оказался достаточно прочным и прозрачным для железнодорожных окон, термостойким, удобным и сравнительно дешевым.

Другие термостойкие полимеры применяют в бурльном деле (крепление алмазов к буровой колонке), в то-

карном (приклейка керамической режущей пластинки к резцу), в электротехнике (изоляция соединений проводов либо обмотки в больших электродвигателях). Чем лучше изоляция, тем больший нагрев выдержит электродвигатель, трансформатор или генератор; кроме того, можно использовать более тонкий провод, в результате чего прибор или устройство станет легче, компактнее и дешевле.

Современное могучее развитие радиоэлектроники, автоматических регулирующих и контролирующих приборов, вычислительных машин и т. п. обеспечивают в первую очередь химики. Новые электроизоляционные и диэлектрические полимеры и лаки позволили отказаться от громоздких и хрупких стеклянных вакуумных ламп и использовать миниатюрные и надежные печатные и интегральные схемы. Но даже в печатных схемах неизбежны локальные перегревы, в некоторых случаях они даже полезны, а при монтаже просто необходимы. Вот и получается, что без термостойких полимеров в радиоэлектронике существовал бы свой непреодолимый тепловой барьер.

Вряд ли стоит пытаться дать исчерпывающий перечень всех областей, где сейчас термостойкие полимеры применяются, где они необходимы, где они позволяют повысить производительность труда и улучшить качество продукции. О космосе мы уже говорили. Заглянем теперь в подземные глубины.

Технология бурения глубоких скважин в общем-то довольно проста. Твердое долото, прикрепленное к трубчатой штанге, вращается и понемногу, измельчая породу, погружается в землю. Чтобы окружающая порода не придавила буровую штангу, одновременно с ней в землю погружается труба большего диаметра — обсадная. Внутри трубы буровой штанги все время накачивается глинистая взвесь (буровой раствор), которая вытекает наружу в пространство между буровой и обсадной трубами и выносит с собой измельченные частицы породы. Чтобы буровой раствор не оседал на стенках, не закупоривал скважину, хорошо подхватывал измельченные частицы, но в то же время не слишком тормозил вращение буровой штанги, к нему добавляют водорастворимый синтетический полимер. Требования к этому полимеру очень жесткие: при ничтожной концентрации (тысячные

доли процента) он должен хорошо стабилизировать свойства бурового раствора.

По мере углубления в землю, как известно, температура повышается. Чем глубже скважина, тем горячее ее нижняя рабочая зона. Современные глубинные скважины доходят до 6000—7000 м, значит, температура в их нижней рабочей зоне может достигать 300° и выше. Поневоле буровики требуют от химиков термостойкие полимеры.

Казалось бы, раз применений много, значит, и термостойких полимеров должно быть очень много и совсем разных. Первое верно. Термостойких полимеров сейчас уже множество и с каждым днем становится все больше. Как и на всех предыдущих этапах развития полимерной науки и технологии, ускоренное развитие этого раздела полимерной химии стимулируют новые настоячивые заказы — число их с каждым днем увеличивается, и требования к полимерам растут по мере удовлетворения предыдущих заказов.

Но нельзя сказать, что при всем своем многообразии существующие термостойкие полимеры такие уж разные. У всех полимеров, кроме высокой термостойкости, есть много общего и в химическом строении, и в способах получения. И дело тут не только в том, что многие новые термостойкие полимеры создаются по аналогии со старыми, подвергаясь незначительным модификациям химической структуры исходных мономеров или уже готовых полимеров.

Существуют некие общие принципы, определяющие высокую или низкую термостойкость проектируемого полимера. Природа, как известно, экономна и не любит выделять на одно направление большое разнообразие возможностей. Может быть, и не все из отпущенных природой принципиальных возможностей ныне познаны и использованы химиками, но практически все полученные полимеры обладают определенным единством строения. Точнее говоря, химики прошли несколько этапов познания причин термостойкости и ее связи со строением вещества, на каждом этапе поднимая границы практического применения полимеров на 50—100°. Каковы были эти ступени, кто, когда и как по ним восходил — об этом и пойдет речь дальше. Но сначала придется рассказать, что такое полимеры, какова их химическая структура, как их получают, чем определяются их

основные свойства. Терминами «полимер», «пластмасса», «синтетика» сейчас пользуются практически все, но не все их правильно понимают.

## ЧТО ТАКОЕ ПОЛИМЕРЫ, КАКИЕ ОНИ БЫВАЮТ

Г-н Журден: Я и не предполагал, что всю жизнь говорю прозой!

*Мольер. «Мещанин во дворянстве»*

В наши дни не редкость встретить человека, считающего, что полимеры появились только в последнее время. Раньше, мол, люди не знали полимеров, не пользовались ими и прекрасно себе жили. Да, действительно, синтетические полимеры — произведение XX в. Но не стоит забывать, что с самого появления на Земле рода человеческого люди живут в полимерных жилищах, носят полимерную одежду и обувь, питаются полимерной пищей, вдобавок ко всему они сами, как и все живое, состоят из полимеров.

Термин «полимер» впервые был использован в химической науке в 1833 г. знаменитым химиком Берцелиусом для обозначения соединений одинакового состава, но с разным молекулярным весом. С точки зрения Берцелиуса, глюкоза  $C_6H_{12}O_6$  и уксусная кислота  $C_2H_4O_2$  — полимеры формальдегида  $CH_2O$ , хотя по нашим нынешним представлениям все они — низкомолекулярные вещества, да к тому же из совсем разных классов. И все же Берцелиус правильно придумал этот термин, и мы по сей день пользуемся им почти по Берцелиусу, просто в те годы еще не существовало структурной теории и вся химия, по образному выражению Б. Ильина, представляла собой нечто вроде поваренной книги: «возьми то-то и столько-то того-то, погрей, помешивая, и получишь нечто такое-то».

Собственно говоря, это было время, когда только начинался научный подход к химическим веществам и явлениям. Напомним, что совсем незадолго до этого, в 1822 г., химик Жозеффуа сделал в Парижской академии наук доклад, разоблачающий чудеса и секреты алхимиков. Примерно в те же годы Берцелиус, президент Академии наук в Стокгольме, почетный член Петербургской академии наук, ввел в обращение химическую символику, употребляемую по сей день. Но «полимер» Берцелиуса имел не совсем тот смысл, который мы приписываем ему сегодня. Лишь в 1861 г. А. М. Бутлеров, исследовав реакции бромистого винила и некоторых других непредельных соединений, дал терминам «полимер» и «полимеризация» то качественно новое по тем временам толкование, какое сохранилось и в наши дни.

Сегодня мы называем полимером чистое химическое вещество, имеющее большой молекулярный вес и построенное из большого числа периодически повторяющихся фрагментов — элементарных звеньев, связанных химическими связями. Таким образом, в определении полимера имеются два важных качественных признака. Во-первых, большой молекулярный вес: у некоторых природных полимеров молекулярный вес доходит до миллиона, совсем недавно были получены синтетические полимеры с молекулярным весом до сорока миллионов! Но не надо думать, что у всех полимеров молекулы такие большие: существует очень много (и неплохих) полимеров с молекулярным весом в сотни и даже десятки тысяч.

Второй важный признак принадлежности данного вещества к классу полимеров — цепное строение его молекулы. Элементарное звено может состоять из многих атомов, сложно связанных друг с другом, но одно звено с другим связывается, как правило, простой, реже двойной химической связью, образуя как бы цепочку с повторяющимися звеньями. Цепи эти очень длинные и относительно тонкие, так что кусок полимерного материала представляет собой как бы путаницу длинных и тонких ниток. В последние годы исследования полимеров показали, что в этой путанице есть свои законы упорядочения. Разработана целая теория надмолекулярных структур, о которой будет рассказано в конце этого раздела.

Если растворить полимер в подходящем растворителе, удастся разделить эти нитки поодиночке, но тогда каж-

дая из них немедленно сворачивается в клубочек, потому что ценное строение молекул полимера обуславливает также гибкость этих цепочек. Именно этим — гибкостью, способностью сворачиваться в клубки, переплетаться в некий «войлок» или упорядоченно укладываться, образуя надмолекулярные структуры, в чем-то сходные с кристаллами, и объясняются необычные свойства полимеров. Впервые такое объяснение было дано в 30-х годах нашего века. А высокомолекулярность полимеров, как говорилось выше, доказал Штаудингер. Он же ввел в науку термин «макромолекула», т. е. «огромная молекула», потому что молекулы полимеров очень большие.

Так появился и такой смысл имеет термин «полимер». Полимеры — это не только синтетические материалы, но и огромное количество природных: целлюлоза, шерсть, шелк, казеин молока, коллаген кожи, крахмал, нуклеиновые кислоты, многие белки — все это линейные полимеры. Еще больше существует полимеров, в которых отдельные цепи как бы сшиты в трехмерную сетку. Большинство минералов, растительная клетчатка, стекло, а по новейшим научным данным даже вода, имеют строение сшитых полимеров. Но для практического использования, для переработки в изделия необходимой формы требуется, чтобы макромолекулы могли в определенных условиях (в растворе, при нагревании или под высоким давлением) перемещаться относительно друг друга и изменять свою пространственную конфигурацию. Поэтому в обычных условиях под термином «полимер» обычно подразумевают именно несшитые, преимущественно линейные полимеры.

Долгое время полимерные материалы называли также синтетическими смолами. Это объясняется просто: во-первых, многие природные смолы, как, например, шеллак, копал, канадский бальзам, гуммиарабик и другие, — тоже полимеры. Во-вторых, большинство синтетических полимеров первоначально использовалось для замены природных смол. Другое название полимеров, применяемое главным образом в научной литературе, — высокомолекулярные соединения, очевидно, в объяснениях не нуждается.

Есть еще один термин, часто встречающийся в самой различной литературе: пластические массы, или просто пластмассы, пластики. Иногда их отождествляют с поли-

мерами, но это — серьезная ошибка. Полимер — чистое, в некотором смысле индивидуальное химическое вещество. Пластмасса — технический материал, как правило, смесь многих веществ, одним из которых является полимер. Само название смеси связано со способом ее переработки: в определенных условиях, тех самых, которые позволяют формовать полимер (чаще всего при нагревании), смесь становится пластичной. Самостоятельно или под давлением она принимает форму того сосуда, куда помещена, и сохраняет эту форму после охлаждения и изъятия из сосуда.

Строго говоря, и детский пластилин, и замазка, и обычная глина, и бетонный раствор — тоже пластмассы, но для них привычны другие названия. В иностранной литературе существуют термины «plastic» и «resin», означающие «пластмасса» и «смола».

Несколько особо стоят термины «каучук», «резина» и «эластомер». Для их подробного объяснения пришлось бы забраться в дебри упругих и высокоэластических деформаций, что потребовало бы введения иных терминов и объяснения иных понятий. Отметим лишь, что каучук и эластомер — полимеры, а резина — аналог пластмассы, подвергнутой специальной термической обработке, и что, как мудро подмечено в пародии, «резину можно тянуть». В небольшой мере это относится ко всем полимерам, но у каучуков, эластомеров и резины это свойство выражено в наибольшей степени.

Итак, мы разобрались в смысле названия «полимер» и его синонимов. За сто лет химики синтезировали несколько десятков тысяч, а может, и больше разных полимеров. В одном научно-популярном журнале недавно писали, что, мол, каждый год появляется не менее 50 000 новых полимеров; это число явно преувеличено, видимо, автор спутал новые полимеры с новыми сортами и марками одних и тех же полимеров. Какие же названия дают новым полимерам, если их получают почти каждый день, определяют их основные свойства и пишут о них статьи в научные журналы? Здесь существуют строгие правила, иначе трудно было бы найти в литературе сведения о каком-либо полимере, полученном и исследованном разными учеными, в разных странах и в разное время. Конечно, не всегда эти правила строго соблюдаются, но главное, что они существуют.

Поскольку большинство полимеров — органические соединения, их названия строятся на основе правил для органических соединений. Правила эти, в общем несложные, еще упрощаются в приложении к полимерам. Всякое название обязательно начинается с приставки «поли», что означает «много». Затем обычно ставится название мономера, из которого получен полимер; например: «полистирол» — полимер из стирола, поликапролактан — полимер из капролактама, полиэтилен — полимер из этилена. Для поликонденсационных полимеров чаще применяются названия, в которых вслед за приставкой «поли» следует название элементарного звена; например, полиэтилентерефталат, основное звено — эфир терефталевой кислоты и этиленгликоля; полигексаметиленадипамид, основное звено — амид гексаметилендиамина и адипиновой кислоты. Для удобства классификации полимеры объединяют в классы либо по исходному мономеру, либо по элементарному звену, точнее по тому, какими связями соединены между собой элементарные звенья (например, полиолефины, полиакрилаты, полиамиды, полиэфиры и т. д.).

В повседневной практике, конечно, эти названия употребляют неудобно. Представьте себе, покупатель спрашивает, есть ли в продаже рубашки из полигексаметиленундекадикарбамида? Продавщица наверняка его не поймет. Чтобы избежать этого, он просто спросит о пайлоновых рубашках. Такие торговые и фирменные названия относятся уже не к полимерам, а к полимерным материалам и возникают они практически без всяких правил. Потому здесь много путаницы. Например, наш капрон, американский найлон и немецкий дедерон — один и тот же полимер, выпускаемый в разных странах. Название капрон связано с химическим строением, название дедерон образовано от первых букв немецких слов — Германская Демократическая Республика. У слова пайлон история интереснее. Он был первым в мире синтетическим шелком, и отдел реклам фирмы Дюпон перед выпуском материала в продажу провел среди населения конкурс на лучшее название. Из трех с лишним сотен предложений первую премию получила некая домохозяйка, которая изобрела слово найлон — бессмысленное, но зато весьма благозвучное.

Общезвестное полиэфирное или полиэстерное волокно именуется терилоном, волькряолоном, лавсаном

и т. д. Кстатп, название лавсан — типичная аббревиатура, оно означает Лаборатория высокомолекулярных соединений Академии наук СССР, где впервые была разработана технология получения этого волокна.

Что касается путаницы, то характерным примером могут служить полиэтиленовая и целлофановая пленки. Эти бесцветные прозрачные тонкие пленки применяются в основном для упаковки. Первая — синтетического происхождения, вторая — искусственного. Полиэтилен практически ничем не склеивается, но легко сваривается, целлофан, наоборот, не сваривается, но склеивается. Полиэтилен не пропускает воздуха и паров влаги, целлофан не очень хорошо, но «дышит». На целлофане легко печатаются и хорошо держатся текст и рисунки, на полиэтилене печатать очень трудно, текст и рисунки легко стираются. Как видите, разница между этими двумя материалами довольно существенная, и тем не менее их то и дело путают. То КВН шутит по поводу «сосисок в целлофане», тогда как их упаковывают чаще в полиэтилен; то для хранения чулок рекомендуют полиэтиленовые пакеты вместо обычных целлофановых. А ведь, казалось бы, так легко различить эти две полимерные пленки: полиэтилен водостоек, целлофан — нет; первый при нагревании плавится, второй только корежится; наконец, на ощупь полиэтилен гибкий и мягкий, а целлофан жесткий и шуршит.

Остановимся теперь на получении полимеров. Начнем с того, что любое вещество состоит из молекул, а молекулы из атомов. Каждый атом в молекуле непосредственно связан другими атомами — с одним, двумя, тремя и т. д. Валентность данного атома в данном соединении — это число связей, которыми он соединен с другими атомами данной молекулы. Валентность водорода всегда, во всех соединениях равна 1, бора и алюминия — 3, углерода — 2 или 4, азота — от 3 до 5, кислорода — 2, серы — 2, 4 или 6 и т. д. Образование валентной связи между двумя атомами осуществляется с помощью пары электронов. В отдельных атомах каждый из этих электронов вращается вокруг ядра своего атома по определенной, так называемой атомной орбите. При образовании химического соединения эти два электрона, каждый от своего атома, объединяются в пару и начинают вращаться по молекулярной орбите, охватывающей сразу два ядра, тем

самым связывая два атома в молекулу или часть молекулы. Это простая химическая связь, обозначаемая в структурных формулах черточкой — валентным штрихом. Когда молекулярная орбита охватывает оба ядра одинаково, связь ковалентная; когда сдвинута к одному из ядер — связь полярная. Иногда молекулярная орбита полностью замыкается вокруг одного из ядер. Значит, произошел полный перенос электрона и образовалась ионная связь. Такое соединение может диссоциировать, т. е. распадаться на два противоположно заряженных иона.

При синтезе полимеров почти всегда образуются ковалентные связи. В тех случаях, когда у двух атомов обобщены две или три пары электронов, атомы оказываются связанными двойной или тройной связью. Такие соединения с двойными связями и есть наилучшие мономеры для получения синтетических полимеров.

Возьмем самый простой мономер, этилен  $H_2C=CH_2$ , и добавим к нему немного вещества R с одной свободной валентностью, или так называемый свободный радикал. Вещества такого типа, довольно легко образующиеся, например при разложении перекисей, отличаются высокой реакционной способностью. Правда, многие из них недолговечны, но для синтеза хватает и долей секунды. В растворе вокруг свободного радикала находится множество молекул с двойными связями (в нашем случае молекул этилена), и радикал неизбежно начинает реагировать с ними. Одна из связей, соединяющих атомы углерода в этилене, разрывается, один атом соединяется с радикалом простой химической связью, а у второго атома остается свободная валентность, т. е. он становится свободным радикалом  $R-CH_2-\dot{C}H_2-$ . Отличить свободный радикал от молекул просто: общее количество электронов у радикала всегда нечетное, у молекул — четное. Образовавшийся радикал тоже недолговечен: он быстро присоединится к новой молекуле мономера. Цепь связанных атомов удлинится еще на одно звено, а на конце опять окажется нечетный электрон:  $R-CH_2-CH_2-\dot{C}H_2-CH_2-$ . И так будет продолжаться до тех пор, пока не прореагируют молекулы мономера или пока радикалы не встретятся и не «погасят» друг друга. Из многих молекул мономера этилена и одной молекулы свободно-радикального инициатора получается одна длинная цепь полимера, полиэтилена. Такой способ получения синтетиче-

ских полимеров называется реакцией полимеризации. Ее главный отличительный признак состоит в том, что активный центр, в данном случае свободный радикал, как бы все время перемещается вдоль цепи и все время оказывается на ее конце.

Другой способ получения полимеров — реакция поликонденсации. Исторически сложилось так, что первые синтетические полимеры, фенолальдегидные смолы Байера, Петрова и Бакеленда, были получены именно поликонденсационным путем, хотя Бутлеров давно уже установил возможность получения полимеров и методом полимеризации, и методом поликонденсации. Тем не менее полимеризационный метод вошел в технологию полимеров лет на 30 позже поликонденсационного. Оно и не удивительно: практически все природные полимеры образуются именно этим путем. Создавая новые полимерные материалы по аналогии с природными реакциями, химики невольно впали в ошибку. Раз там все реакции поликонденсации идут с выделением низкомолекулярных побочных продуктов, то значит, такое выделение — характерная особенность реакции поликонденсации вообще. Поэтому много лет во всех печатных работах и в учебниках по химии полимеров писалось, что поликонденсация — это такой способ получения полимеров, при котором обязательно выделяются низкомолекулярные побочные продукты, а мономерами служат вещества, имеющие по две реакционноспособные группы в каждой молекуле. Классический пример такой реакции — образование полиэфиров из гликоля и дикарбоновой кислоты. Гидроксильная группа гликоля и карбоксильная группа кислоты реагируют между собой, выделяется вода и получается димер. На одном конце димера гидроксильная группа, на другом — карбоксильная, в середине — сложно-эфирная группировка. Потом димер превращается в тетрамер с выделением воды и появлением новой эфирной группы и т. д. до полимера. Реакция поликонденсации идет ступенчато, на каждом этапе во взаимодействие вступают новые группы.

В недавние годы были найдены иные химические реакции, приводящие к образованию поликонденсационных полимеров без попутного выделения низкомолекулярных продуктов. Так что этот признак поликонденсации отпал. Теперь реакцией поликонденсации называют

такой процесс образования полимеров, который идет ступенчато, с гибелью активных центров на каждом этапе присоединения одной молекулы мономера; для дальнейшего роста цепи приходится на ее концах заново создавать или активизировать реакционные центры.

Существует множество разновидностей реакций полимеризации и поликонденсации (теломеризация, полиприсоединение, миграционная полимеризация, полимеризация с раскрытием цикла, поликонденсация с замыканием циклов и т. д.), но все они ведут к одному: небольшие молекулы мономеров связываются в длинные цепи — макромолекулы полимеров. Естественно, что для образования таких цепей одновалентные атомы не годятся. Двухвалентные атомы могут входить в цепь, но из одних двухвалентных строить макромолекулы невыгодно: слишком мала возможность разнообразить свойства полимера. К трехвалентным атомам, способным образовывать ковалентные связи, относятся бор, азот, фосфор. Но ни один из этих элементов не может образовать длинные цепи только из собственных атомов: у фосфора длина цепи не превышает 8 атомов, у азота — до 4. Однако, чередуясь друг с другом, бор, азот и фосфор способны образовывать хорошие полимеры с интересными свойствами: это полиборазолы, полифосфиноборины и полифосфазены. (К сожалению, эти полимеры еще мало изучены.) Много разнообразных полимеров получается при чередовании двухвалентных атомов с трех- и четырехвалентными. Самый важный класс из них — полиоргано-носилоксаны, впервые открытые и разработанные в нашей стране; о них мы подробно расскажем ниже.

Практически неограниченным разнообразием химических структур и свойств отличаются углеродные полимеры. Объясняется это в первую очередь уникальным расположением углерода в периодической системе элементов, иными словами — строением электронных оболочек его атома. Как известно, в менделеевской таблице левее и ниже расположены атомы, более склонные отдавать свои валентные электроны, т. е. электроны, находящиеся на самых верхних электронных оболочках и участвующие в образовании валентных связей. Элементы, отдающие электрон, называют металлами. Правее и выше в таблице находятся атомы, склонные забирать к себе чужие электроны. Углерод же расположен как раз посе-

редине первого периода, т. е. его атомы одинаково способны и отдавать свои электроны, и забирать чужие. Другого такого элемента не существует. Потому так легко образуются связи между атомами самого углерода вплоть до сколь угодно длинных цепей. Во-вторых, углерод четырехвалентен, а это позволяет каждому его атому, расположенному в длинной цепи, удерживать около себя еще по два атома водорода (как в полиэтилене), углерода, какого-нибудь другого элемента или целые многоатомные группы.

Так, например, если в этилене заменить один атом водорода атомом хлора, то получится хлористый винил. В 1835 г. химик Реньо, облучая хлористый винил солнечным светом, получил нечто, отличающееся от обычных органических соединений. Намного позже химики поняли, что в ампулах у Реньо происходила фотополимеризация. На этом принципе недавно в Японии был построен целый завод, который работает только в солнечные дни. На крыше завода проложен змеевик из кварцевого стекла. Под крышей стоят два резервуара и насос, в первом резервуаре — раствор ненасыщенного мономера в инертном растворителе. Насос перекачивает его через змеевик. Под действием солнечного света мономер полимеризуется, и во второй резервуар поступает уже раствор полимера. Можно использовать его непосредственно в качестве лака, можно сконцентрировать, выделив чистый полимер. Растворитель в последнем случае вновь заливают в первый резервуар, добавляют туда свежий мономер и продолжают работать, пока солнце не спрячется за тучу. Естественно, что ночных смен на этом заводе быть не может.

Некоторые химики считают, что раз уж Реньо получил поливинилхлорид, хотя сам он об этом и не знал, то эру полимеров следует отсчитывать именно с 1835 г., но это мнение не общепризнанно. По-настоящему, в производственном масштабе поливинилхлорид начали получать лишь сто лет спустя.

Заменим в этилене тот же водород (лишь один из четырех) на фенильную группу — после полимеризации получится полистирол, один из лучших и наиболее распространенных полимеров для бытовых нужд. Самые чистые сорта полистирола уже с 20-х годов использовались для оптических целей в качестве органического стекла.

Позже в этом качестве его заменил полиметилметакрилат, более погодоустойчивый и более ударопрочный полимер, получаемый полимеризацией того же этилена, у которого один водород заменен метильной группой, а другой — метилкарбоксилатной. Аналогичные замены дают нам поливинилацетат и множество других полимеров. Во всех этих случаях мы изменяем обрамление полимерной цепи, не затрагивая ее самой. Отличительная черта гетероцепных полимеров состоит в том, что в их макромолекулярные цепи, кроме атомов углерода, входят атомы кислорода (полиэфир), серы (полисульфиды), азота (например, полиамиды) и другие, так называемые гетероатомы.

Особую группу гетероцепных полимеров составляют такие, в цепях которых совсем нет атомов углерода. Это, собственно, те самые полимеры, о которых упоминалось выше: полимеры с чередующимися в цепи двух- (кислород, сера), трех- или четырехвалентными атомами. Первыми из таких полимеров были получены полиорганосилоксаны, обычно известные под названием силиконы. Открыл их в самом начале 30-х годов начинающий ученый, молодой химик, а ныне действительный член Академии наук СССР, Герой Социалистического труда, лауреат Государственных и Ленинской премий К. А. Андрианов.

В 1935 г. он был младшим научным сотрудником Всесоюзного электротехнического института. В те годы электротехники всего мира остро ощущали потребность в термостойкой изоляции для электродвигателей. Когда конструкторам электродвигателей говорили, что нужны-де такие-то и такие-то моторы, те только руками разводили: нет подходящей изоляции. Вернее, изоляционных материалов и тогда было много: слюда, бумага, парафин, битум и т. д., но все они были недостаточно устойчивыми к нагреву. Поэтому обмотки электродвигателей приходилось делать из проводов большого сечения, чтобы меньше было их сопротивление, чтобы меньше они нагревались, чтобы температура не поднималась выше  $105^{\circ}$ . Такие моторы были очень громоздкими и материалоемкими. Электроизоляционный пленкообразующий материал, способный длительно работать хотя бы при  $150^{\circ}$ , позволил бы увеличить плотность тока и, следовательно, удельную мощность моторов. В результате двигатели стали бы более легкими, более компактными, более про-

изводительными; вдобавок экономилась бы огромное количество дефицитных материалов.

Требования к этой гипотетической электроизоляции были довольно жесткими: кроме хороших электрофизических свойств, она должна обладать достаточно высокой прочностью и гибкостью, легко перерабатываться, хорошо приклеиваться к металлу и т. д. Андрианов задумал создать такой материал в виде высокомолекулярного соединения с главной цепью, построенной из чередующихся атомов кислорода и кремния, по аналогии с кварцем. Но в кварце оставшиеся две валентности кремния соединены тоже с кислородом, это пространственно-сшитый полимер. Ученый решил заместить две валентности каждого атома кремния инертными органическими заместителями, применив для этого гидролиз диорганодигалогенсиланов. Здесь он смело пошел наперекор капитальным исследованиям Киплинга, относящимся к 1900 г. Киплинг утверждал, что при гидролизе диорганодигалогенсиланов получаются вещества, сходные по строению с обычными кетонами, а отнюдь не полимеры. По правилам образования названий химических веществ полагается, чтобы названия кетонов обязательно оканчивались на «он», поэтому и продукты гидролиза диорганодихлорсиланов были названы «силиконы». Как выяснилось из работ Андрианова, это название было ошибочным, но оно уже так укоренилось, что до сих пор говорят и пишут: «силикон», «силиконовый каучук», «силиконовое масло», хотя правильнее сказать «силоксан», «силоксановый».

Ну, а дальше события развивались так: молодой ученый составил подробный план работ, доложил его на ученом совете института, ученый совет одобрил проведение поисковых исследований по этому плану, прошло несколько лет в упорных экспериментах, и нужный материал был получен. При этом был разработан не только метод получения нового полимера, но и методы синтеза исходных мономеров. В 1937 г. на способ получения кремнийорганических полимеров было выдано авторское свидетельство, а в 1938 г. в «Журнале общей химии» опубликованы четыре статьи Андрианова, излагающие основные результаты его работ.

Позже выяснилось, что американская фирма «Дженерал Электрик» весьма заинтересовалась этими работами. Химики фирмы повторили опыты Андрианова, по-

лучили те же результаты и попытались запатентовать их как свое собственное изобретение. В США патентное ведомство сразу выдало фирме патент, а в Германии — отказало, ответив, что это изобретение сделано раньше и опубликовано русским химиком Андриановым. Фирма пыталась спорить, и даже во время войны патентные ведомства продолжали переписку, но патента немцы американцам так и не выдали.

У нас в стране производство кремнийорганических полимеров началось в 1943 г. в опытных установках, а с 1945 г. — в промышленном масштабе.

В дальнейшем нам еще предстоит вернуться к полисилоксанам, пока же отметим, что все полимеры, о которых мы до сих пор говорили, относятся к классу линейных. Это означает, что все атомы их главной цепи, если ее вытянуть, расположились бы по прямой линии. Почти все полимеры этого класса являются термопластами: при нагревании они становятся вязкотекучими или пластичными, что очень удобно для изготовления из них деталей. Достаточно нагреть термопласт до температуры вязкого течения, и он сам по себе или под небольшим давлением заполнит любую выбранную для него форму; после охлаждения изделие готово. Термопластические свойства полимеров сохраняются в готовых изделиях, а также в порошке или гранулах при длительном хранении. Благодаря этому бракованные или отслужившие свой срок изделия нетрудно переработать вновь. Так, например, из отходов производства капроновых чулок, так называемой путанки, или из отслуживших свой срок капроновых сетей можно довольно просто изготавливать шестерни, втулки и иные изделия. Лишь для производства волокна (а большинство термопластов идет именно на волокна) вторичное сырье не годится, так как даже ничтожные загрязнения могут не только погубить качество волокна повторного изготовления, но и испортить оборудование для его прядения.

Таковыми же свойствами обладают разветвленные и звездчатые полимеры. Их цепи также построены из прямых линий и их отрезков, отходящих от основной прямой линии или исходящих из одной точки. Главное, чтобы эти линии повторно не пересекались и не образовывали замкнутых фигур — тогда эти полимеры будут термопластами.

Все это справедливо для полимеров, у которых цепи обрамлены химически инертными пассивными группами. А если последние могут реагировать друг с другом? Тогда мы имеем дело с терморезактивными полимерами, в которых под действием нагрева образуется трехмерная сшитая сетка. В начале нагрева, пока сетка еще не образовалась или только начинает образовываться, полимер термопластичен, может заполнять форму до ее мельчайших деталей. Затем, по мере увеличения числа поперечных сшивок, пластичность полимера исчезает, он уже не изменяет форму и его можно извлекать из прессформы горячим, не опасаясь деформации. Такой сшитый полимер еще может быть высокоэластичным, если сшивки редки, скажем, по одной на каждые сто звеньев цепей, а сама главная цепь гибка. Но переходить в вязкотекучее состояние сшитый полимер не может, при повышении температуры он просто разрушается.

Иногда и у несшитых полимеров, если главные цепи жесткие или очень плотно прилегают друг к другу, разрушение, т. е. деструкция полимера, может начинаться раньше перехода в вязкотекучее состояние. И уж тем более не могут плавиться, а лишь разрушаются при нагревании сильно сшитые полимеры.

Мы говорим: гибкая цепь, жесткая цепь. . . А как измерить, чем выразить эти понятия? Ведь они определяют не только деструкцию, но и другие важные свойства полимерного материала, значит, важно иметь количественную меру жесткости или гибкости полимерной макромолекулярной цепи. Для этого математики в помощь химикам придумали так называемую персистентную модель макромолекулы. Персистентная — значит червеобразная. Представим себе макромолекулу чем-то вроде червяка, длинной трубочки, состоящей из члеников, которые могут немного гнуться один относительно другого. Каждый членик — элементарное звено, а то, насколько он может гнуться, и есть характеристика жесткости макромолекулы. Поскольку членики — цилиндры, их осевые линии — отрезки прямых, а между двумя отрезками прямых всегда можно измерить угол. Этот угол, точнее косинус того угла, на который в максимуме может повернуться одно звено относительно другого без разрушения молекулы, и есть количественная мера жесткости (или гибкости) макромолекулярной цепи. Непосредственно из-

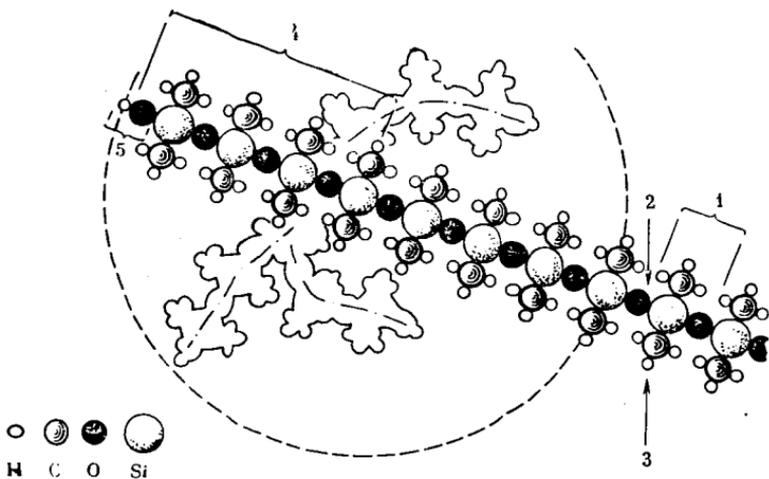


Рис. 2. Строение макромолекулы полидиметилсилоксана  
 1 — элементарное звено; 2 — главная цепь; 3 — обрамление главной цепи;  
 4 — независимый кинетический сегмент; 5 — концевая группа

мерять этот угол, конечно, современной науке не под силу, но удалось найти методы, позволяющие косвенно оценить его для самых различных полимеров. Основаны эти методы на измерении кинетического сегмента макромолекул.

Два соседних элементарных звена, хотя и связаны химической связью, могут более или менее свободно колебаться, вращаться или даже сдвигаться одно относительно другого. Естественно, что следующее звено будет иметь несколько большую свободу перемещения относительно первого, последующее — еще большую и так далее, пока некое  $n$ -е звено не окажется способным занимать произвольное место в пространстве вокруг первого звена в пределах сферы с радиусом, равным максимальной длине распрямленной цепи между этими звеньями, как показано на рис. 2. Величина эта называется длиной независимого кинетического сегмента. Это очень важная количественная характеристика жесткости главной цепи: чем больше независимый сегмент, тем больше жесткость макромолекул и состоящего из них полимерного материала.

Именно длина кинетического сегмента определяет многие механические свойства полимеров, особенно свя-

занные с движением их растворов и расплавов, в частности их способность легко перерабатываться.

Существует целый ряд механико-оптических, электрооптических и иных методов, рассматривающих поведение макромолекул в растворах и позволяющих достаточно точно измерить величину независимого кинетического сегмента, а по нему, зная геометрические размеры элементарного звена, рассчитать угол — меру жесткости.

Во многих случаях, особенно при изучении растворов полимеров, обнаружилось, что полимеры ведут себя как набор или смесь сегментов, а не как одна целая макромолекула. Это-то и сбивало с толку первых исследователей полимеров, долгое время считавших, что не бывает полимеров с молекулярным весом более 1000—2000 (вспомните Куна и Марка). Просто за макромолекулу принимали ее часть — кинетический сегмент, а его вес во многих полимерах не превышает 1000—2000.

И еще в одном отношении гибкость или жесткость полимерных цепей может оказывать огромное влияние на свойства полимерного материала. Речь идет об образовании надмолекулярных структур. Долгое время считалось, что макромолекулы в полимере расположены хаотично, произвольно, перепутаны и образуют некий однородный и бесформенный «войлок». Даже создатель теории надмолекулярных структур В. А. Каргин в начале 50-х годов писал: «Грубым примером изменения свойств вещества может быть превращение стекла. Все знают, что стекло — это твердое и хрупкое тело. Но если из обычного стекла вытянуть чрезвычайно тонкое стеклянное волокно, то масса таких перепутанных волокон, «стеклянный войлок», представит собой не твердое и не хрупкое тело, а вещество, обладающее уже хорошо выраженными упругими свойствами. Кусок стекла легко дробится от удара, а «стеклянный войлок» выдерживает значительное ударное воздействие. Полимерные вещества и представляют нечто подобное стеклянному волокну, только нити, из которых они состоят, имеют молекулярные размеры и невидимы простым глазом».

Однако в те же годы уже появились серьезные сомнения в неупорядоченности макромолекул даже аморфных полимеров. Неоднородность свойств таких полимеров, особенно зависимость этих свойств от тепловой истории образца (получен ли он из раствора или из расплава, прес-

сованием или вытяжкой и т. д.), заставили ученых предположить, что и в аморфных полимерах существуют какие-то упорядоченные области. Более тщательное изучение растворов полимеров и особенно электронная микроскопия тонких пленок позволили выявить такие упорядоченности. И вот в февральском выпуске «Коллоидного журнала» за 1957 г. появилась статья В. А. Каргина,

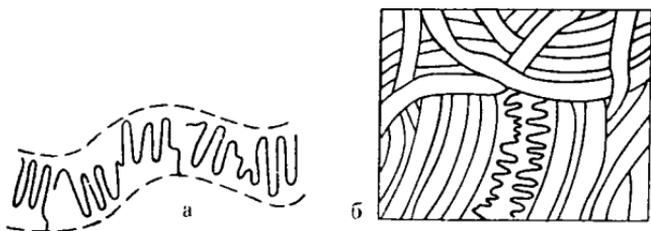


Рис. 3. Двумерная схема надмолекулярной структуры аморфного полимера а — модель складчатой фибриллы; б — расположение фибрилл в неориентированном полимере

А. И. Китайгородского и Г. Л. Слонимского, которая открыла эпоху надмолекулярных структур. Сначала только гипотеза, потом убедительная теория эта развивается и в наши дни. Еще не все здесь выяснено, не все строго доказано, но в одном можно не сомневаться: хаотического войлока в полимерах нет. Там есть надмолекулярные структуры, от которых очень сильно зависят все механические свойства полимерного материала.

Как образуются эти структуры? Предполагается, что каждая макромолекула свертывается в виде спиральной лестницы или гармошки, как показано на рис. 3, образуя складчатую ленту. Возможно, что ленту образует не одна макромолекула, а несколько, сгруппировавшихся в пачки. Такие же пачки могут получаться и при сочетании нескольких лент. Те и другие пачки образуют в массе полимера области близкой упорядоченности, как называемые домены, которые в свою очередь могут располагаться или регулярно (кристаллический полимер) или хаотично (аморфный материал), как показано на рисунке. Организация доменов в более крупные упорядоченные формы также может происходить по-разному. Если домены срастаются в шаровидные группы, так называемые сферолиты, материал будет более хрупким, если в волокни-

стые — фибриллы, будет менее хрупким и даже может оказаться гибким или упругим. Пока еще не выяснена четкая зависимость между гибкостью полимерной цепи и преимущественными формами ее организации в надмолекулярные структуры, а также зависимость между размерами кинетического сегмента и элементарной ячейки надмолекулярной структуры. Однако общие соображения о возможном влиянии гибкости полимерных цепей на их способность к упаковке и близость размеров кинетических сегментов и элементов надмолекулярных структур позволяют полагать, что такая зависимость существует. К сожалению, система эта слишком сложна даже для математики: кроме неравных размеров самих макромолекул, на образовании надмолекулярных структур, несомненно, существенно влияют различные микропримеси, электростатические взаимодействия между отдельными химическими группами, тепловая история полимера и многое другое. Вероятно, полностью решить эту задачу смогут лишь в XXI в.

## ЧТО ПРОИСХОДИТ ПРИ НАГРЕВЕ

Прочность материала зависит от «здоровья» составляющих его молекул.

*В. Привалов*

Как известно, при нагревании любого химического соединения, любого вещества до достаточно высокой температуры оно разваливается — сначала на крупные осколки, радикалы или ионы, потом на отдельные атомы, а в конце концов на ядра этих атомов и свободные электроны — плазму. При этом, естественно, для разрыва связей между различными атомами приходится затрачивать разное количество тепловой энергии. В химии и физике эти количества энергии называются прочностью химических связей и измеряются обычно в килокалориях на одну грамм-молекулу вещества, т. е. на  $6,02 \cdot 10^{23}$  отдельных молекул.

Очень важно отметить, что на прочность связи между какими-либо двумя атомами в сложной молекуле обычно влияет и то, с какими еще атомами связан каждый из этих двух. Возьмем, например, углерод и водород. В метане  $\text{CH}_4$  прочность связи  $\text{C}-\text{H}$  равна 99,0 ккал/моль, а в бензоле  $\text{C}_6\text{H}_6$  она несколько больше — 103 ккал/моль.

Термическая стойкость любого химического соединения, т. е. та температура, при которой начинается его разложение, зависит в первую очередь от прочности самой слабой связи в этом соединении. Обычно органические соединения с небольшим молекулярным весом плавятся и даже испаряются при более низкой температуре, чем та, при которой начинается разрушение химических связей. Значит, термическую деструкцию такой молекулы можно рассматривать как индивидуальное явление, никак не связанное с присутствием поблизости таких же или иных молекул. Просто, повышая температуру, мы тем самым увеличиваем запас кинетической энергии каждой молекулы вещества. В каждой молекуле этот запас энергии делится на две части. Во-первых, вся молекула целиком может поступательно двигаться, колебаться и вращаться. Во-вторых, остаток энергии передается отдельным атомам, составляющим молекулу. Они тоже крутятся и качаются относительно друг друга. Химические связи между атомами выступают в роли пружинок, жестко соединяющих атомы, но не позволяющих им чересчур далеко отходить друг от друга. По мере повышения температуры все новые и новые порции энергии поступают к атомам, амплитуды их колебания все увеличиваются, и в какой-то момент одна из пружинок оказывается не в силах удержать на месте раскачавшийся атом — связь окончательно рвется, молекула разваливается на два куска.

Так же и не совсем так обстоит дело в случае высокомолекулярных соединений. Во-первых, из-за большого молекулярного веса, большого размера макромолекул полимера его испарение практически невозможно, и все деструктивные явления происходят в конденсированной фазе. Правда, в литературе имеются сообщения, что в условиях сверхвысокого вакуума при очень медленном и осторожном нагревании в отдельных случаях удавалось испарить некоторые макромолекулы. Но в обычных условиях эксплуатации полимеров эта ситуация вряд ли реа-

лизуется, так что можно с уверенностью считать, что обычная термическая деструкция протекает в условиях, когда каждая макромолекула тесно окружена другими макромолекулами.

В этих условиях существенную роль начинает играть вторая группа факторов, специфичных именно для полимеров. Почти во всех известных полимерах очень сильны межмолекулярные взаимодействия: обычное притяжение силами Ван-дер-Ваальса, электростатическое взаимодействие полярных групп, образование водородных связей и т. п. Под влиянием всех этих факторов в полимерах, как правило, образуются области, точнее микрообласти, домены упорядоченной структуры. Внутри доменов и вне их деструктивные процессы протекают по-разному.

И, наконец, третья особенность термодеструкции полимеров в том, что эта деструкция может иногда приводить к структурированию, к сшивке макромолекул в трехмерную сетку. Сначала какая-нибудь макромолекула под влиянием сильного нагрева разорвется на две части. Эти части могут быть одинаковой величины или одна больше другой. Можно предположить, что слабая связь, с которой начинается деструкция макромолекулы, с равной вероятностью может располагаться в любом месте полимерной цепи (случай, когда это не так, будет рассмотрен особо). Или можно предположить, что слабых звеньев в полимерной цепи нет. В обоих этих случаях местоположение первого разрыва определяется статистической вероятностью, и такое начало деструктивного процесса называется «иницирование по закону случая». Если первичный разрыв произошел вблизи от конца макромолекулы, маленький осколок испарится, как это бывает в низкомолекулярных соединениях. Если же конец макромолекулы был достаточно далек, то средние и крупные осколки останутся в массе полимера, окруженные другими макромолекулами и их обрывками. При гомолитическом первоначальном разрыве связи, т. е. при образовании двух свободных радикалов, оставшиеся в массе полимерные радикалы могут либо рекомбинировать друг с другом, либо присоединяться к соседним макромолекулам. Несколько иначе, по с тем же конечным результатом, присоединение и сшивка возможны и в том случае, когда первоначальные разрывы были гетеролитическими. Иными словами, под влиянием первоначального разрыва

почти сразу же может произойти сшивка макромолекул, т. е. уменьшение молекулярного веса приведет к его увеличению, но лишь на первых порах. Дальнейший нагрев разорвет и эти сшивки.

В любом случае — произошел ли первоначальный разрыв связи в твердом, высокоэластическом или вязкотекучем состоянии полимера, внутри или вне домена, с уменьшением исходного молекулярного веса или с последующей трехмерной сшивкой полимера — первоначальный разрыв химической связи приводит к изменению физических и механических свойств полимера и полимерного материала. Не обязательно это будет ухудшением свойств. Иногда в зависимости от состава и назначения полимерного изделия возможно, что изменения свойств оказываются даже полезными, но лишь в начальной стадии деструкции.

Такова, например, история сегментированных полиуретанов. По основным химическим свойствам эти полимеры очень близки к тканям человеческого тела, поэтому и было много попыток использовать полиуретаны как протезный материал в сердечно-сосудистой хирургии и для тканевого протезирования. Однако у обычных полиуретанов очень длинные макромолекулы, из-за чего полимер оказался слишком жестким как в форме волокон, так и сеток, пластинок, трубочек. Пациент с вживленными полиуретановыми протезами должен был всю жизнь избегать резких движений, чтобы не вызвать внутренних травм. Было предложено несколько различных способов повышения гибкости полиуретановых цепей и, следовательно, мягкости изделий. Самым лучшим, быстро введенным в практику и применяемым по сей день, оказался способ предварительной направленной термомеханической деструкции. Проводя деструкцию липейного полиуретана в специально подобранных условиях, удастся «измельчать» его макромолекулы на мелкие обрывки, которые тут же вновь сшиваются в трехмерную сетку с хаотическим расположением участков. В результате жесткие волокна, пленки и трубочки становятся мягкими и гибкими, и пациенту уже не угрожают внутренние травмы.

Но в этом примере термодеструкцию полимера удалось остановить на сравнительно ранних стадиях. Длительная деструкция полиуретанов и других полимеров,

как правило, приводит к тому, что полимер либо рассыпается в порошок, наполовину испаряясь, либо превращается в липкую смолистую массу — во всяком случае, он теряет форму изделия и становится непригодным.

Существуют специальные приборы для изучения самых ранних стадий термической деструкции полимеров, когда появляются самые первые разрывы химических связей. В том, что при повышении температуры такие разрывы произойдут, к сожалению, сомневаться не приходится. Тепловая энергия, подводимая извне к линейным полимерам (да и к шпигам тоже), неизбежно усиливает сегментативное движение макромолекул, сначала ослабляя межмолекулярные силы, а при некоторой температуре, специфичной для каждой связи, разрывая и саму эту связь. Значение этой специфичной температуры, т. е. теоретической термостойкости данной связи, можно было бы рассчитать по изменению термодинамических параметров — энтальпии и энтропии системы, ибо в равновесном состоянии  $\Delta H - T\Delta S = 0$ , где  $\Delta H$  — изменение энтальпии системы,  $\Delta S$  — изменение энтропии, а  $T$  — специфичная температура. К сожалению, пока неизвестны способы прямого определения энтропии системы, ее вычисляют именно из этого соотношения, измеряя тепловые эффекты реакции при различных температурах. Теоретический же расчет изменения энтропии системы по отношению вероятностей исходного и конечного состояний невообразимо сложен и недоступен для практического применения. К тому же эта формула верна только для равновесного состояния и для обратимых процессов, а деструктивные процессы, как правило, необратимы и протекают в состоянии, далеком от равновесного.

Итак, необратимые изменения свойств полимеров, происходящие при их эксплуатации при повышенных температурах, в первую очередь зависят от разрыва хотя бы одной (самой слабой) связи в макромолекулярной цепи, а уж после этого — от поведения получившихся обрывков. Конечно, когда связь уже есть, упрочить ее не так-то просто. Пожалуй, единственный пример такого рода — фторирование полиолефинов. Как уже было сказано, прочность химической связи между двумя атомами зависит, в частности, от того, с какими еще атомами связан каждый из двух рассматриваемых. Оказалось, что замена всех атомов водорода в линейных углеводородах на

атомы фтора намного повышает прочность связи между атомами углерода. Если взять, например, обычный полиэтилен, размягчающийся уже при  $100^{\circ}$  и разлагающийся при  $190^{\circ}$ , и все атомы водорода в нем заменить атомами фтора, то получится политетрафторэтилен, который не размягчается даже при  $400^{\circ}$ , а разлагаться начинает лишь при температурах выше  $300^{\circ}$ . Осуществить такую замену возможно; для этого даже разработаны специальные способы (химические, в присутствии  $\text{CoF}_2$ , и электрохимические) и устройства, но с практической точки зрения такая операция очень сложна и дорога.

Намного проще синтезировать политетрафторэтилен полимеризацией мономера — тетрафторэтилена. Именно так и получают этот полимер, называющийся тефлоном. Вдобавок к повышенной прочности углерод-углеродных связей в основной цепи и вытекающей отсюда высокой термостойкости, тефлон обладает еще многими ценными свойствами. Он не горит даже в атмосфере чистого кислорода, на него не действуют самые сильные кислоты, у него самый низкий среди полимерных материалов коэффициент трения. К сожалению, обычные для пластмасс способы переработки полимеров в изделия для тефлона непригодны. Порошок полимера спекают под прессом в толстые пластины или блоки полимера, а потом вырезают или вытачивают из них нужные изделия. Удалось даже сделать тефлоновую пленку: на прецизионном токарном станке с тефлонового цилиндра срезают тонкий слой примерно так, как фанеровку с бревен. Этой пленкой или тефлоновыми пластинами обклеивают изнутри стальные химические реакторы; химическая устойчивость такой обкладки не уступает платиновой. Еще более ценно применение тефлона в качестве материала для подшипников скольжения в различных силовых устройствах. Эти подшипники не боятся сильного нагрева, у них очень низкие потери на трение, они не требуют смазки.

Но, как говорится, нет бриллианта без порока. При всех замечательных свойствах политетрафторэтилена у него очень неприятный механизм термодеструкции. Выше мы рассматривали разрывы двух связей в одной макромолекуле, даже в соседних звеньях, как статистически вероятностные, независимые друг от друга явления. В политетрафторэтилене и в некоторых других полимерах второй и последующие разрывы во много раз

облегчаются первым разрывом. Линейную цепь таких полимеров можно уподобить бусам, нанизанным на прочную нитку. Стоит порваться нитке между двумя любимыми бусинами, как прочие бусины тут же соскальзывают одна за другой, и вся цепь рассыпается на отдельные звенья. Такой механизм термодеструкции полимеров называется цепным, с пницированием в концевых звеньях. Не обязательно, чтобы эти звенья были коцевыми с самого начала, стоит им появиться в результате первого разрыва — и вся макромолекула погибла.

## УПРОЧНЕНИЕ СВЯЗЕЙ В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Синтез термостойких полимеров связан с разработкой самых общих проблем химии.

*Академик В. В. Коршаков*

Фторирование полиолефинов, пожалуй, единственный пример того, как удалось повысить прочность связи между атомами в основной цепи готового полимера. Хотя для получения политетрафторэтилена этот метод больше не использовался, он все же нашел практическое применение. На выставке «ХИМИЯ-70» экспонировались сальниковые уплотнения для двигателей автомобилей, тракторов, морских судов и самолетов. Обычно такие уплотнения делают из резины, но из-за сильного нагрева от трения эти сальники быстро изнашиваются, масло вытекает, двигатель работает все хуже и хуже. В Ленинграде, в Государственном институте прикладной химии разработан метод поверхностного фторирования готовой резины под действием пятифтористой сурьмы. При этом СН-связи в полимере превращаются в С—F-связи, но только в поверхностном слое резины (в глубине резина сохраняет обычную упругость). В результате повышается прочность обрамления и связей в основной цепи полимера, резко улучшаются маслостойкость и термостой-

кость сальниковых уплотнений. Вдобавок, такая обработка ведет к снижению коэффициента трения, что значительно уменьшает износ. Как утверждал один из авторов этого изобретения, фторированные сальниковые уплотнения в автомобильном двигателе переживут сам автомобиль.

Но этот пример, как уже говорилось, исключение из правил. В общем же случае, когда есть готовый полимер, связи в нем уже не упрочнишь. Но зато легко выбрать, какие именно связи стоит использовать, если хочешь получить термостойкий полимер. Ниже приведены значения прочности некоторых химических связей.

Связь	S—C	C—N	C—C	C—O	Si—O	B—O	B—N
Прочность,	78	82	83	93	106	113	115
	<i>ккал/моль</i>						

Наибольшую прочность имеют связи бор—азот, бор—кислород, кремний—кислород, углерод—кислород. В этих связях молекулярные орбиты электронов, соединяющих атомы, смещены в сторону одного из этих атомов, поэтому они полярны, т. е. один атом с повышенной электронной плотностью имеет отрицательный заряд, другой с пониженной плотностью — положительный. Как известно, минус и плюс взаимно притягиваются: это электростатическое притяжение и повышает прочность связи. К сожалению, при попытках получить полимеры с цепями из таких пар атомов оказалось, что вместо высокомолекулярных соединений с чередующимися в главной цепи В—О- или В—N-атомами образуются лишь их циклические тримеры — боразол и бороксин. Эти тримеры, правда, позже удалось использовать для получения циклоцепных полимеров; о них речь пойдет ниже.

Соединения с чередованием С—О- или Si—О-атомов, как показал эксперимент, тоже склонны к циклотримеризации (если остальные две валентности углерода или кремния соединены с инертными заместителями); эти тримеры в свою очередь удается превратить в линейные полимеры. Для силоксана это было впервые сделано академиком К. А. Андриановым еще в 30-х годах нашего века, а полимер (CH<sub>2</sub>—O—)<sub>n</sub> был получен более 100 лет назад. В книге Д. И. Менделеева «Основы химии», изданной в 1869 г., уже говорится как об общезвестном факте, что «формальдегид образует белые твердые полимеры».

Правда, в те времена, как мы уже говорили, понятие «полимер» имело несколько иной смысл. Однако полимер формальдегида, о котором пишет Менделеев, действительно был настоящим полимером со строением элементарного звена  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ , но с не очень большим молекулярным весом: в одной макромолекуле содержалось не более 100 элементарных звеньев. Такой полимер самопроизвольно образуется при хранении водных растворов формальдегида. Биологи, часто пользующиеся таким раствором (при концентрации 37% он называется формалином), хорошо знакомы с такой полимеризацией. Достаточно подержать формалин на полке один-два месяца, и он загустевает, превращается в сиропообразную жидкость, а затем выпадает белый порошкообразный осадок. Осадок называется параформом, он и есть простейший полимер формальдегида. Из такого загустевшего раствора или даже из суспензии параформа совсем нетрудно снова получить прозрачный жидкий формалин: достаточно поставить бутылку с загустевшей массой на несколько часов в кипящую воду; хорошо при этом добавить к массе чуть-чуть какой-нибудь кислоты или щелочи. Гидролитическая деструкция параформа превратит его опять в формальдегид.

Настоящий высокомолекулярный полиформальдегид, или, как его чаще называют, полиоксиметилен, содержащий в каждой макромолекуле по сто тысяч элементарных звеньев и больше, получен лишь в 50-х годах нашего века.

Как и предполагалось, и полиоксиметилен и полидиметилсилоксан оказались более термостойкими полимерами, чем, например, полистирол, каучук, поливинилхлорид и другие линейные полимеры, но не настолько, как хотелось бы. Длительное нагревание силоксана уже при  $200^\circ$  приводит к его полному разрушению и превращению в циклический тример. Так же плохо вел себя и полиоксиметилен. Стали искать, в чем дело? Оказывается, в концевых  $\text{OH}$ -группах. Макромолекулярная цепь в этих полимерах не прямая (что вообще редко бывает) и не зигзагообразная, как у полиолефинов и других углеводородных полимеров, а спиралевидная, как показано на рис. 4.

Мы уже говорили о мере гибкости полимерных цепей и о кинетических сегментах. Так вот, у полисилоксанов, полиоксиметиленов и многих родственных им полимеров

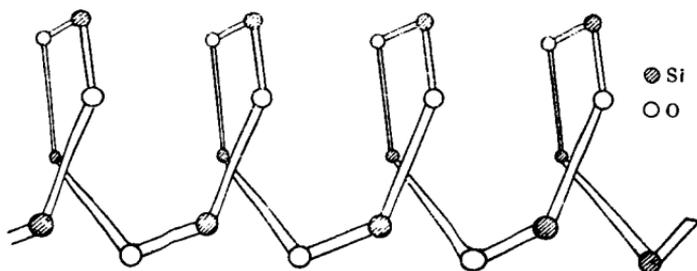


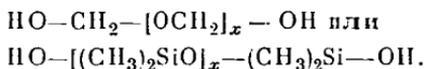
Рис. 4. Модель спирального строения силоксановой полимерной цепи

очень велика гибкость полимерной цепи, и величина кинетического сегмента равна приблизительно трем-четырем звеньям основной цепи. Поэтому-то полимерная цепь скручивается в спираль, и концевая группа оказывается очень близко от четвертого звена.

Вообще концевыми группами обычно пренебрегают, ведь их в полимерах так мало. Если в цепи, например, 10 000 элементарных звеньев, а концевых групп всего две (именно так обстоит дело в большинстве линейных полимеров), то количественное содержание этих групп будет всего 0,02%. Стоит ли обращать внимание на такую малость! Ведь практически никакого влияния на свойства полимера эта малость оказать не может.

Действительно, большинство свойств полимерного материала практически не зависит от характера концевых групп. Прочность, твердость, эластичность полимера, как мы уже разобрали выше, определяются гибкостью полимерной цепи, прочностью химических связей между элементами этой цепи и формой упаковки цепей в надмолекулярную структуру. Растворимость полимера, вязкость его растворов и расплавов зависят прежде всего от химической природы структурных элементов полимерной цепи и от ее длины, т. е. от молекулярного веса. Рассматривая по очереди плотность, электрофизические, акустические, оптические и другие свойства, мы каждый раз будем приходить к выводу, что влияние концевых групп пренебрежимо мало. Лишь когда речь пойдет о химических реакциях, в которые способны вступать макромолекулы полимеров, придется говорить порознь о реакциях, свойственных элементам главной цепи и обрамления, и о реакциях, свойственных концевым группам.

Но и в этом случае относительное количество тех и других групп окажет свое влияние. Допустим, что в полимере 10 000 вторичных аминогрупп в главной цепи и 2 первичные аминогруппы в концевых группах. Известно, что первичные аминогруппы более сильные щелочи, чем вторичные. Но при действии на этот полимер кислоты реагировать с нею преимущественно будут все же вторичные, слишком уж мало в полимере концевых групп. Однако детальное изучение процессов термодеструкции все тех же полисилоксанов, полиоксиметиленов и других гетероцепных полимеров показало, что даже такая малость может быть очень и очень важной. При тех методах получения, какие обычно применяются для этих полимеров, концевыми группами у них оказываются гидроксильные группы; полную формулу таких полимеров следовало бы писать так:



При нагревании концевой атом водорода может очень близко подойти к атому кислорода, соединяющему третье и четвертое звенья, а концевой атом кислорода — к следующему атому кремния. Тогда легко может произойти переход водорода и отщепление трехчленного цикла: со спирали как бы срежется один виток. Мы получим отдельно молекулу циклического тримера, а в остатке — макромолекулу на три звена короче и с точно такой же, как прежде, гидроксильной концевой группой. Опять ее атом водорода подойдет очень близко к четвертому атому кислорода, а потом и совсем перейдет к нему, и опять отделится тример. Так, раз за разом, пока весь полимер постепенно не разрушится. В целом картина напоминает деструкцию тефлона, только «узелок на бусах» не был завязан с самого начала.

А почему деструкция происходит лишь при нагревании? Да просто потому, что при нагревании все процессы идут намного быстрее, вот и разрушается полимер всего несколько часов, а при комнатной температуре для точно такого же разрушения потребовались бы месяцы, а может быть, и годы. Полимеры вообще с точки зрения термодинамики — невыгодные системы и не должны были бы существовать. Существуют они лишь благодаря тому, что при комнатной температуре все процессы в них

заморожены и заторможены. Стоит мысленно перенестись в иной масштаб времени, скажем, в масштаб геологических эпох, и ни от одного из существующих сейчас полимеров и следа не останется. Но мы-то живем в своем масштабе, вот и служат нам полимеры.

Для термодеструкции гетероцепных полимеров важно и то обстоятельство, что при повышенной температуре образующийся тример испаряется, улетает из массы полимера. Иначе можно было бы ожидать, что вместе с деструкцией пойдет и обратная реакция — присоединение тримера к концевым ОН-группам и соответствующее удлинение полимерной цепи.

Теперь, когда мы выяснили, как происходит термодеструкция гетероцепных полимеров, посмотрим, вправе ли ждать химики, чтобы тут на помощь им пришел счастливый случай. Встречаются в научно-популярной литературе описания самых разнообразных «счастливых случаев», но не всегда подчеркивается, что они обычно «выходят на сцену» тогда, когда после долгих экспериментов, наконец, все почти прояснилось.

То колба падает с полки — и Бенедиктус изобретает триплекс. То кошка опрокидывает сразу бутылку с серной кислотой и бутылку с золой морских водорослей — и хозяин кошки открывает элемент под. То жена Гудьира роняет на горячую плиту каучуковую пластинку, припудренную серой, — и на свет появляется способ вулканизации каучуков. То, наконец, лаборант Циглера забывает вымыть автоклав — и через несколько лет Циглер получает Нобелевскую премию за открытие полиэтилена. Спору нет, счастливые случаи действительно бывают, но происходят они только в лабораториях трудолюбивых и эрудированных химиков, работы которых целенаправленны к тому же в определенную область. Если человек долго бился над решением какой-то задачи, выяснил все окружение искомого решения, не удивительно, что и само решение придет, и может быть внезапно.

Когда стало ясно, как именно происходит деструкция гетероцепных полимеров, счастливого случая не потребовалось. И без него химики легко придумали, как избавиться от такого «рассыпания бус»: надо завязать узелок на конце нитки, т. е. убрать из полимера злобный концевой гидроксильный водород. Это — совсем несложная задача. Смешать полидиметилсилоксан с триметил-

хлорсиланом и нагреть: хлористый водород улетит, концевая группа станет триметилсилильной. Или обработать полимер уксусным ангидридом: удалится уксусная кислота, концевая группа станет ацетильной. Можно заменить водород метильной группой, аминогруппой или еще какой-нибудь. Когда перепробовали все эти способы, оказалось, что почти любая из таких замен повышает термостойкость полидиметилсилоксана градусов на 50. Точно такой же механизм термодеструкции характерен и для полиоксиметилена: введение инертных групп в концевые точно так же повышает его термостойкость.

Соединения, замещающие концевой гидроксильный водород, называли блокирующими агентами. Найдены десятки эффективных блокирующих агентов, но ни один из них не мог повысить термостойкость более чем на 50°. Стали выяснять, как же происходит термодеструкция в этом случае. Оказалось, самым важным звеном является обрмление полимерной цепи. При 250° оно или окисляется, или отрывается (ведь связь кремний—углерод — не самая прочная), в результате чего появляются опять те самые зловердные гидроксильные группы; дальше деструкция идет уже известным путем.

По борьбе с окислением полимеров у химиков-полимерщиков был накоплен большой опыт. Началась эта борьба еще в 30-х годах, когда были получены первые синтетические каучуки. Тогда оказалось, что хотя по химической структуре они очень похожи на натуральный, но по свойствам заметно отличаются, особенно при длительном хранении или эксплуатации. Резины из синтетического каучука старились гораздо быстрее, чем из натурального, быстрее становились непрочными, хрупкими, покрывались трещинами. Долгое время считалось, что это явление неизбежно и связано именно с синтетическим происхождением каучука, но более тщательное изучение помогло найти иную причину — недостатком синтетических каучуков оказалась, как ни страшно, их химическая чистота. В натуральном каучуке всегда содержится немного примесей, главным образом фенолов, и именно фенолы предотвращали быстрое старение. Часть фенолов попадает в каучук вместе с соком гевеи — дерева, из которого добывают латекс; из последнего далее выделяют каучук. Но главная доля фенолов была обязана своим происхождением дыму. Дело в том, что по тогдашней тех-

нологии при выделении каучука из латекса использовали шест, который смачивали латексом, а затем подсушивали над костром, медленно вращая в дыму и время от времени поливая свежим латексом. Вода из латекса испарялась, на шесте понемногу наматывался слой за слоем ком каучука, весь прокопченный. Неспроста тогдашний главный сорт каучука назывался «смокед шитс», что означает «копченые листья». В дыме костра содержались фенолы, они оседали на каучуке и после дальнейшей переработки его в резину предохраняли последнюю от термоокислительной деструкции. Стоило как следует очистить натуральный каучук, как он сам и резина из него стали быстро окисляться, терять прочность, приобретать хрупкость и растрескиваться. Добавили те же фенолы к синтетическим каучукам, и они стали более прочными и долговечными. Позже открыли другие вещества — некоторые из ароматических аминов, триазипов и иные соединения, способные предохранять каучуки и другие полимеры от преждевременного старения. Все эти вещества называли противостарителями, а поскольку в большинстве случаев старение полимера объясняется его окислением под действием кислорода воздуха, то многие противостарители называются еще антиоксидантами. Ныне почти ни один полимер не выпускается с завода без добавки небольшого количества антиоксиданта.

Такие же противостарители и антиоксиданты стали понемногу добавлять к термостойким полимерам, но, увы, почти все они оказались неэффективными. Дело в том, что каучуки, резины и обычные пластмассы эксплуатируют обычно при температурах не выше  $150^{\circ}$ , на то они и нетермостойкие. Естественно, стабилизаторы для них должны быть наиболее эффективны при комнатной температуре или немного выше — до  $100^{\circ}$ . А от стабилизаторов, противостарителей и антиоксидантов для термостойких полимеров сразу потребовалось, чтобы они выдерживали  $200-250^{\circ}$ . Таким образом, более 30 лет химики изобретали, отбирали и приспособливали стабилизаторы для невысоких температур, для высоких же надо было начинать всю эту работу сначала. Вдобавок, в первом случае сама природа подсказывала, где искать, во втором — природных аналогий не было. Разработка высокотемпературных стабилизаторов для полимеров ведется сейчас во многих лабораториях мира, но надежных эф-

эффективных средств для защиты термостойких полимеров пока не найдено.

Пришлось изыскивать способы упрочнения самого обрамления цепей полимеров. Так, учитывая, что бензол куда прочнее метана (бензол начинает разрушаться только при  $593^{\circ}$ , метан — намного раньше), попробовали заменить бензольными кольцами метильные группы в обрамлении полисилоксанов. Синтезировав мономер соответствующего состава и строения и заподимеризовав его, получили полидифенилсилоксан, конечно, с заблокированными концевыми группами. Термостойкость сразу повысилась еще градусов на 50, и сразу же нашлось множество потребителей нового полимера. Собственно говоря, они и раньше были, так как именно они вынудили химиков искать пути повышения термостойкости полимера. Области его использования долго перечислять — от радиоэлектроники до шарикоподшипников; с особой эффективностью его стали применять для смазывания трущихся поверхностей.

Итак, термостойкость линейных полимеров удалось повысить почти до  $300^{\circ}$ . Конечно, термостойкость полимера — вещь условная: он может доли секунды выдерживать нагрев до  $500^{\circ}$ , однако уже при  $200^{\circ}$  полностью потеряет свои полезные свойства через два года. Но это другая сторона вопроса, о которой будет речь дальше. Здесь же повторим, что линейные полимеры достигли термостойкости около  $300^{\circ}$ . Самые сложные ухищрения повышали эту величину совсем незначительно. Следовательно, надо было искать какие-то принципиально новые подходы к структуре полимера.

Конечно, можно было продолжать пробовать все подряд, пока не наткнешься на удачное сочетание структурных элементов. Однако правильнее был путь приложения к химической теории диалектических принципов, а именно принципа перехода количества в качество. Химики накопили огромный объем фактических данных о том, как изменение химической структуры полимерной цепи влияет на ее термостойкость, что ее повышает, что понижает. Пришла пора проанализировать этот опыт, заново мысленно пройти по логическим этапам развития теории термостойкости, выявить, каким путем стоит идти дальше, а какие пути можно сразу считать безнадежными. Правда, здесь есть свой риск: сколько раз в исто-

ри науки и техники такие, казалось бы, безнадежные пути впоследствии оказывались самыми лучшими. Но не будем забегать вперед, проследим по порядку, как шло развитие науки о термостойких полимерных материалах.

Химики поняли, что главным конструкционным элементом термостойких полимеров должны быть ароматические циклы. В первую очередь, конечно, испытанию подверглись бензольные кольца. В обрамлении полимерной цепи они проявили себя хорошо, интересно было посмотреть, каким будет их поведение в главной цепи. Довольно быстро нашли способ получения полимера, состоящего из одних бензольных колец, связанных в цепь, — полифенилена. Полимер оказался термостойким, но был хрупким, ни в чем не растворимым порошком, совсем непригодным для переработки в изделия. На сегодняшний день известно уже более десятка способов получения полифениленов, но почти все они дают хрупкие, нерастворимые или труднорастворимые неплавкие порошкообразные полифенилены. Дело в том, что слишком уж жестка цепь, состоящая из одних бензольных колец, слишком велик ее кинетический сегмент. Два соединенных вместе бензольных кольца из-за своей формы и геометрических размеров вынуждены располагаться в строго определенной конфигурации по отношению друг к другу. Свободное вращение вокруг соединяющей их С—С связи и даже колебания около этой связи для них весьма затруднены. Попросту говоря, они слишком близко стоят друг к другу, а где тесно, там уж нет свободы движения.

Для повышения гибкости цепи между бензольными кольцами надо было вставить какие-либо шарниры. И когда этого достигли, посыпались новые термостойкие полимеры как из рога изобилия. Поместили между бензольными кольцами кислород, получили полифениленоксид — прочный, термостойкий пленкообразующий полимер, выпускаемый сейчас у нас под маркой арилокс. Это — термопласт. Методами прессования и литья под давлением из него получают множество прочных и термостойких изделий — от кузовов для автомобилей до гвоздей. Особенно ценным оказался полифениленоксид для радиоэлектроники: по диэлектрическим свойствам он не уступает слюде. В отличие от слюды, из него можно получать ровные пластины большого размера или пленки

толщиной, не превышающей 5—10 мм. Изготавливать такие пластины и пленки проще простого, так как полифениленоксид хорошо растворим в некоторых летучих растворителях: раствор выливают на ровную поверхность, высушивают и снимают пленку любой толщины, длины и ширины.

Другой областью, где очень пригодилась простота формования, термостойкость и высокая химическая инертность полифениленоксида, оказалась медицина, точнее хирургия. Ручки хирургических инструментов обычно имеют сложную форму, чтобы их удобно было держать в руке. Из металла их делать трудно, гораздо проще формировать из пластмассы. Кроме того, хирургические инструменты требуют тщательной стерилизации в автоклавах с перегретым водяным паром. Обычные пластмассы в этих условиях долго не выдерживают, инструменты же из полифениленоксида оказались очень прочными.

Введение атома серы между бензольными кольцами привело к получению полифениленсульфида. Как конструкционный материал этот полимер не очень хорош, зато он обладает высокой адгезией к металлам и другим материалам и высокой термостойкостью. Наличие карбонильной группы между бензольными кольцами дало возможность синтезировать полифениленкетон, метиленовой — полибензил. Этим же методом получены еще многие полимеры: полифениленсульфоксиды, полифениленсульфоны, поликсилилены (о них будет особый разговор в связи с изготовлением песгорасмой одежды для пожарников), ароматические полиамиды, поликарбонаты (в частности, лексан, идущий на шлемы для хоккеистов и космонавтов, на стекла в скоростных поездах), полиэфир, полимочевины и др.

Синтезы всех этих полимеров были основаны не на введении каких-либо мостиков-шарниров из нужного элемента между каждыми двумя бензольными кольцами, а на подборе мономера, уже содержащего такие мостики, и такой химической реакции, которая привела бы к образованию полимера общего вида  $(-C_6H_4-X-)_n$ .

Почти у всех полимеров такого вида, где X — какая-либо двухвалентная группа, термостойкость достигает уровня лучших образцов линейных полимеров, а у некоторых — еще выше. Однако многие из этих полимеров

(они получили общее название циклоцепных) оказались все же довольно хрупкими или слишком жесткими, плохо растворимыми или совсем нерастворимыми и почти неплавкими. Все это препятствует изготовлению из них изделий. Попытки заменить бензольные кольца другими ароматическими циклами, например нафталиновыми, не дали большого выигрыша.

Начались более глубокие исследования структуры циклоцепных полимеров и их свойств, в результате которых удалось выяснить причину повышенной жесткости. В тех случаях, когда удавалось растворить циклоцепной полимер, его макромолекулы в растворе вели себя как гибкие цепи, но стоило удалить растворитель, как эти цепи снова словно бы затвердевали. Выяснили, что это связано с большой плотностью полимеров, более высокой, чем у обычных органических линейных полимеров. Конечно, и среди последних есть полимеры с повышенной плотностью, но для них теория надмолекулярных структур Каргина постулирует высокую упорядоченность макромолекул. Чем выше плотность, тем ближе друг к другу лежат макромолекулы; они словно специально аккуратно уложены в пачки, фибриллы, сферолиты и т. д. Изучение структуры циклоцепных полимеров с помощью рентгеноструктурного анализа показало, что внутреннее строение этих полимеров очень похоже на строение кристаллов. Такие как бы кристаллические формы упаковки макромолекул в полимерах были известны и раньше, так же как и то, что, чем выше степень кристалличности полимера, тем он жестче и тем труднее перерабатывается при нагреве ниже температуры плавления кристаллитов. Химическое строение циклоцепных полимеров обуславливает высокую температуру плавления их кристаллитов, иногда превышающую температуру разложения, потому и не удавалось перерабатывать эти полимеры в изделия нужной формы.

Во избежание этого надо создать молекуле лохматое обрамление, сделать каждую макромолекулу как бы шероховатой, чтобы соседняя макромолекула не могла близко подойти к ней, ровненько улечься вдоль нее. При разрыхленной упаковке макромолекул полимер станет гибче. В первых экспериментах в обрамление нескольких циклоцепных полимеров пробовали вводить метильные или другие алкильные группы — полимеры сразу же

Рис. 5. Взаимное расположение макромолекул в массе полимера

Если разрыв произойдет в месте, указанном стрелкой, обрывкам не удастся разойтись далеко, и они вновь могут соединиться химической связью. Это и есть «эффет клетки»



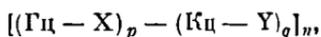
стали лучше растворяться, образовывать гибкие пленки. Таков, например, арилокс — полифениленоксид с метильными группами в обрамлении. Но, увы, его термостойкость оказалась более низкой, чем можно было бы ожидать от полифениленоксидной цепи. Так же снижалась термостойкость и у других циклоцепных полимеров с цепями, обрамленными алкильными группами. Последние попытались заменить бензольными — термостойкость повысилась, но растворимость и гибкость снизились.

Над этой проблемой работали и работают многие химики и не в одной лаборатории, не в одном институте и даже не в одной стране. Для синтеза только одного нового полимера заданной химической структуры и для исследования его одному химику потребуется несколько лет. Поэтому наступление на термостойкие полимеры ведется широким фронтом. Ученые разных стран через научные журналы все время следят за работами друг друга, используют удачу и обходят ошибки своих коллег. Благодаря этому каждый ученый может свой новый шаг сделать с последней ступеньки лестницы, построенной другими.

Совокупные работы дали возможность зримо обрисоваться основным правилам, регулирующим термостойкость и механические свойства циклоцепных полимеров. Стало ясно, что ни один из полимеров простой химической структуры не может обладать всем комплексом желаемых свойств. Нужны сложные гибриды, и химики начали лепить их: в одной и той же полимерной цепи стали ставить несколько разных мостиков-шарниров, сочетать разные циклы, вводить в обрамление понемногу те или иные группы. В результате довольно часто уда-

валось получить полимеры с неплохими механическими свойствами и неплохой термостойкостью. Однако всегда наблюдалось одно и то же явление — термостойкость оказывалась ниже ожидаемой. Это явление объяснили так называемым «эффектом клетки». Суть его довольно проста и хорошо иллюстрируется рис. 5. Вспомним, что термическая деструкция полимера всегда начинается с разрыва какой-нибудь одной связи в главной цепи. Допустим, в данном полимере существует сильное межмолекулярное взаимодействие, велики его упорядоченность и кристалличность. Тогда те два атома, между которыми разорвалась связь, первое время после разрыва будут по-прежнему находиться рядом, так как их держат как бы в клетке соседние молекулы. Значит, между этими атомами может восстановиться разорвавшаяся была связь. При отсутствии такой клетки сразу же после разрыва атомы отодвинутся друг от друга и связь не сможет восстановиться. Следовательно, при сильном межмолекулярном взаимодействии общее число разорвавшихся связей оказывается меньше, чем должно было бы быть, значит, полимер стабильнее. Разрыхление полимера с помощью обрамляющих групп оказывало неблагоприятное действие на термостойкость, так как препятствовало возникновению эффекта клетки.

При другом способе нарушения регулярности полимерной цепи и разрыхления надмолекулярной структуры полимера — при замене части бензольных колец нафталиновыми, антраценовыми, фенантреновыми и т. д. — эффект клетки до некоторой степени сохранялся при одновременном улучшении механических свойств полимера. Немного позднее установили, что, кроме углеводородных, можно использовать и гетероциклические группировки, особенно наиболее прочные из них — триазин, боразол, бензимидазол и т. п. В результате этого разнообразие циклоцепных полимеров в десятки раз увеличилось. Их общую формулу можно написать так:



где Gc — гетероцикл; Kc — карбоцикл; X и Y — двухвалентные шарнирные атомы или группы; p, q и n — числа.

Метод введения гетероциклов нашел многих последователей. Размеры циклических группировок в структуре циклоцепных полимеров все увеличивались, и вскоре

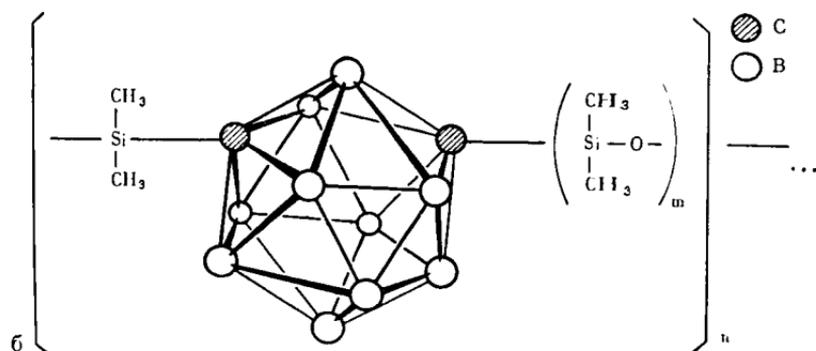
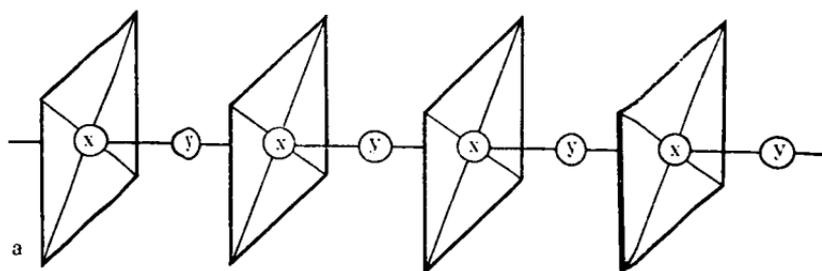


Рис. 6. Схема циклопного полимера кардового типа (а) и формула такого полимера — полдиметилсилокси-1,7-кловодекаборандицикла (б)

синтезировали такие полимеры, в которых гетероциклы просто выпирали из общей цепи. Они как бы экранировали эту цепь, не допуская до нее никаких внешних воздействий и тем самым резко повышая ее прочность. Полимеры этого типа получили особое название «кардовые». Фундаментальные работы по созданию методов синтеза кардовых полимеров, углубленному изучению их структуры и свойств ведет в настоящее время большой коллектив химиков под руководством академика В. В. Коршака. В этих полимерах, конечно, термостойки и группировки обрамления и связывающие их группы главной цепи. Особенно стойкими из кардовых полимеров оказались построенные из карборановых или фталоцианиновых макроскопических группировок, связанных между собой силоксановыми звеньями, как показано на рис. 6.

Число разнообразных карбоциклов и гетероциклов, используемых в настоящее время для конструирования циклоцелных полимеров, достигает десятков, самих таких полимеров получено уже несколько тысяч и все они термостойки: 400—500° в течение коротких периодов эксплуатации и до 350° при длительной выдержке. Существование такого верхнего предела не удивительно: ведь само бензольное кольцо не выдерживает нагрева выше 600°. Вдобавок, чем сложнее химическое строение элементарного звена, тем меньше молекулярный вес полимера. Если для обычного полиэтилена или поликапролактама не так уж трудно достичь молекулярного веса 1 000 000, то для какого-нибудь поли-4,4-оксидифениленпиромеллитимида 50 000 уже хорошо. А при такой малой длине полимерной цепи достаточно образоваться двум-трем разрывам главной цепи в процессе термодеструкции — и механическая прочность материала резко падает, изделие становится непригодным.

Правда, можно избежать столь резкого ухудшения механических свойств полимера путем применения многократных поперечных сшивок между макромолекулами. Но это опять-таки не радикальное средство: полимер с густой трехмерной сеткой из сшитых макромолекул трудно перерабатывается, мала гибкость и эластичность материала. В каждом отдельном случае надо тщательно подбирать оптимальную густоту сетки, оптимальную структуру и соотношение карбоциклов и гетероциклов, различных шарнирных и обрамляющих групп. Во многих случаях сейчас так и делают.

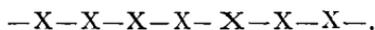
Работа эта столь кропотлива, что находится уже на грани науки и искусства. От исследователя требуется широчайшая эрудиция, глубокое понимание того, как повлияют на свойства полимера те или иные изменения его химической структуры, какими методами можно добиться этих изменений. Кроме того, он должен учитывать реальность и экономичность получения проектируемых полимерных цепей. Такая работа в наши дни зачастую основывается на интуитивном предвидении. Со временем, может быть, удастся создать математический аппарат, предсказывающий свойства полимера по заданной структуре, пока же лучшим выходом оказался переход к лестничным полимерам.

## «ЛЕСТНИЦА», «ПАРКЕТ» И СПИРОПОЛИМЕРЫ

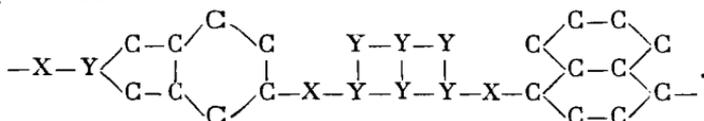
Работа химиков над созданием новых видов вещества подобна работе архитектора и строителя.

*Р. В. Кривокорытова*

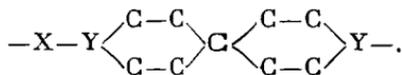
Геометрические формы главных полимерных цепей изменялись по мере повышения термостойкости полимеров следующим образом. Сначала были линейные цепи



Потом в этих цепях появились бензольные кольца, которые начали заменять нафталиновыми, гетероциклами, бензостероидными и другими циклическими группировками

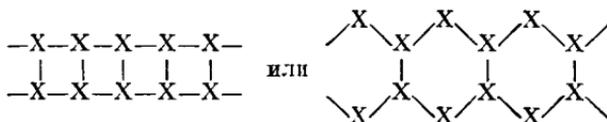


Отличные механические свойства и высокую термостойкость обнаружили полимеры, содержащие спирогруппировку. В таких полимерах некоторые атомы углерода входят в главную цепь всеми четырьмя валентностями:

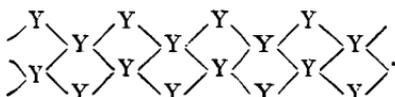


К сожалению, синтеза и исследования спирополимеров не успели получить широкого развития, так как почти одновременно были изобретены, а затем и получены полимеры лестничной структуры. Тем не менее эта ветвь общего направления получения термостойких полимеров продолжает развиваться, хотя медленнее, чем остальные. Иногда спирополимеры проявляют необычные свойства, которые пока недостаточно изучены, но которые позволяют надеяться, что эти полимеры займут в будущем достойное место среди прочих полимерных структур.

Самыми многообещающими с точки зрения термостойкости, конечно, представляются лестничные полимеры



и полимеры с еще более сложным строением макромолекул, названные паркетными



Для наглядности общая систематизация различных макромолекулярных структур приведена на рис. 7. Стоит лишь внимательно рассмотреть его, и сразу становится ясно, что термостойкость лестничных полимеров должна быть намного выше, чем линейных или циклоцепных. В самом деле, как уже говорилось выше, при высоких температурах амплитуда тепловых колебаний отдельных атомов, звеньев цепи и целых сегментов настолько увеличивается, что какая-нибудь связь не выдерживает и рвется. У линейного полимера этот разрыв приводит, как вы помните, к превращению длинной макромолекулы в два обрывка одинакового размера или большого и маленького. Возможность рекомбинации обрывков в исходную цепь невелика, ибо линейные куски могут достаточно быстро разойтись в разные стороны; маленький обрывок может вообще улететь, испариться. Эффект клетки, если он есть, повышает вероятность рекомбинации, но не намного.

В случае циклоцепных полимеров приходится рассматривать две возможности: разрыв в линейной части макромолекулы или на ее стыке с циклической и разрыв внутри одного из циклов. В первом случае получается картина, фактически характерная для деструкции линейных полимеров, с той лишь разницей, что подвижность длинных и средних обрывков и летучесть маленьких могут оказаться несколько меньшими.

Ну, а если первый разрыв произойдет внутри одного из циклов, то даже обнаружить это довольно трудно: мак-

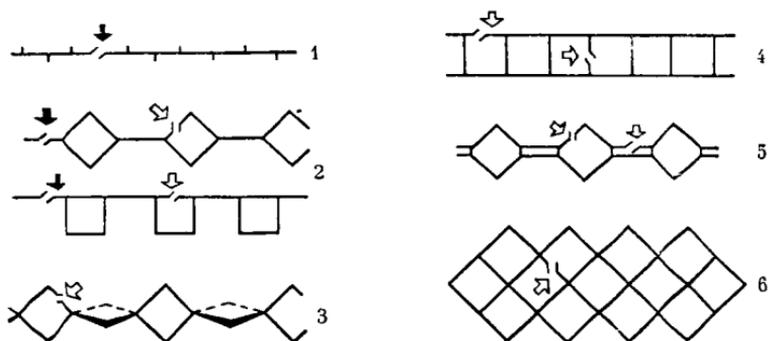


Рис. 7. Схематические изображения основных типов строения полимерных молекул:

1 — линейный полимер; 2 — циклоолефины; 3 — спирополимер; 4 — классический лестничный; 5 — алленовый лестничный; 6 — паркетный

ромолекула остается такой же длинной, только конструкция ее становится чуть-чуть иной: увеличивается доля линейной части, уменьшается — циклической. Но и это изменение может быть ненадолго: ведь атомы, между которыми разорвалась связь, останутся рядышком, окольно соединенные химическими связями через остальные атомы цикла, они могут снова соединиться. Иными словами, в этом случае мы наблюдаем очень сильный внутримолекулярный эффект клетки. Так что в целом циклоолефины должны быть более термостойкими, чем линейные, — ведь их деструкция происходит почти исключительно в линейных участках, что и наблюдается на практике.

Вдобавок, надо учитывать, что прочность связей внутри циклов выше прочности обычных связей в линейной части. И прочность связей между ароматическим циклом и гетероатомом тоже выше, чем между алифатическим атомом углерода и тем же гетероатомом. Это видно из приведенных ниже значений прочности связей некоторых атомов и группировок

Связь	Алифатические			Ароматические		
	C-N	C-C	C-O	C-C	C-O	C-N
Прочность, ккал/моль	82	83	93	98—105	107	110

Напрашивается вывод: для повышения термостабильности циклоцепных полимеров надо сокращать длину и относительное количество линейных участков. А ведь лестничный полимер — это, по сути дела, циклоцепной полимер, в котором доля линейных участков сведена к нулю. Такие полимеры называют лестничными по аналогии с лестницей: две длинные линейные цепи — прожилки и множество регулярно расположенных поперечных связей — ступеньки. Но ведь может существовать полимерная лестница с тремя, четырьмя и более прожилками. Полимеры подобной структуры называют паркетными. Они получены сравнительно недавно и, как и предполагалось, оказались еще более термостойкими.

Казалось бы, все так просто: чтобы получить термостойкий полимер, надо вместо линейных макромолекул использовать циклоцепные или спиромacroмолекулы, а еще лучше лестничные и паркетные, и при этом ввести в их состав побольше гетероатомов и ароматических элементов. А потребовалось более 30 лет напряженной работы тысяч химиков в разных странах, чтобы понять и утвердить эти простые принципы термостойкости. В XIX в. ученых-химиков было мало, каждый из них разрабатывал свой участок обширного, почти нетронутого поля химической науки, поэтому каждое мало-мальски существенное открытие имело своего вполне определенного автора, не говоря уж о великих законах. В наши дни число исследователей огромно, многие работают на смежных или даже на одинаковых участках, каждый подбирается к своему решению своей проблемы по тропкам, проложенным другими. Большинство химиков ищет то, чего от них требуют, а требования очень сходны, а то и просто одинаковы даже в разных странах и разных отраслях. Вот и получается, что ныне открытия делают не одиночки, а коллективы.

По древнегреческой легенде, однажды ученик спросил учителя: «Почему ты все время о чем-то размышляешь? Понятно было бы, если бы так вел себя я — ведь я так мало знаю. Ты же знаешь намного больше меня, так что же тебя мучает?». В ответ учитель нарисовал палкой на песке два круга — большой и маленький, и сказал: «Вся поверхность песка — это то, что можно узнать. В круге поменьше — то, что знаешь ты; в круге побольше — то, что знаю я. Вопросы возникают там, где известное гра-

ничит с непознанным, поэтому у меня вопросов больше, чем у тебя».

Именно в таком положении находятся сегодняшние химики: чем больше они узнают, тем больше возникает вопросов, тем больше приходится строить гипотез, чтобы ответить на новые вопросы. Редко удается точно назвать химика, сделавшего то или иное открытие, особенно создавшего цельную новую теорию. Обычно это коллективный труд: каждый приносит по кирпичику, в результате получается здание. В величественный собор теории термостойкости полимеров внесли свой вклад Андрианов, Берлин, Коршак, Котон и Праведников в СССР, Райт в Англии, Коатс, Прайс, Марвел и Стилле в США, Тойоки в Японии и многие другие ученые в других странах мира. Фундамент заложен прочный, стены возведены капитальные, но здание это еще не завершено, многим найдется, где приложить свои силы.

Собственно говоря, работа химика, синтезирующего новый полимер, в наши дни во многом напоминает работу инженера-конструктора. Как и тот, химик начинает с чертежа: он рисует на бумаге формулу того полимера, который ему хотелось бы получить. Эту стадию в лабораториях шутя называют изготовлением «бумажного полимера»; бумага, как известно, терпит все: нарисовать на ней можно любую формулу. А вот как получить полимер с такой формулой? И главное, как доказать потом, что получилось именно то, что было запроектировано. А если не то, то что именно? Ведь увидеть молекулу пока невозможно, даже в самый лучший электронный микроскоп.

Существует, правда, метод нейтронографии, разрешающая способность которого близка к расстояниям между атомами в органических полимерах. Но практическое применение этого метода для нужд химиков — дело будущего, хотя, может быть, и не столь уж далекого. А пока химик-исследователь уподобляется следователю, детективу, столь любимому широкой публикой. Химик собирает косвенные улики, чтобы выяснить, что же он получил, как перед этим он уподоблялся кулинару, когда «варил» свой полимер.

Из всех придуманных химиками всего мира сотен «бумажных» лестничных полимеров на сегодняшний день удалось получить лишь несколько различных типов, для

которых строго доказана лестничная структура. Названия их звучат сложно даже для химиков, например полибензимидазонафтпиридон; причина этого в сложности их химической структуры. Соответственно сложны и методы получения. Впрочем, нет правил без исключений. Существуют относительно простые лестничные полимеры и, мало того, существуют они давно. Дело в том, что стоило всерьез заняться получением и изучением лестничных полимеров, как выяснилось (это часто бывало в истории химии), что некоторые полимеры именно такого строения уже имеются в обиходе, просто они были плохо исследованы или на них не обращали внимания.

Так, например, лестничный полимер из акрилонитрила был впервые синтезирован английским химиком Хоутцем еще в 1950 г. Но лишь в 1959 г. группа химиков под руководством А. В. Толчичева и В. А. Каргина исследовала этот полимер и доказала его лестничность: детальное изучение свойств полимера и промышленный выпуск его начались лишь в 60-х годах. Более того, циклизация натурального каучука была известна в 20-х годах, а точное установление структуры продукта, оказавшегося лестничным полимером, было сделано в 1961 г. англичанином Эрреде.

Широкое, а потом и глубокое изучение методов синтеза лестничных полимеров началось в конце 50-х годов. В это время у нас и за границей удалось получить первые образцы лестничных полимеров, и почти все они оказались ни в чем не растворимыми. Поскольку теоретически вопрос о возможности растворения лестничных полимеров в те годы не был еще разработан (кстати, он недостаточно разработан и до сих пор), химики решили считать, что эти полимеры вообще не могут растворяться, а поэтому их неудобно перерабатывать в готовом виде. Тогда был изобретен метод двухстадийного синтеза или метода гребенки. Суть этого метода очень проста. Берется мономер с двумя полимеризующимися группами, реакционная способность которых весьма различна. Мономер полимеризуется так, чтобы макромолекулярная цепь образовывалась лишь из групп одного рода. Получается «гребешок», на кончиках зубцов которого сидят трудно полимеризующиеся группы. Если затем запolyмеризовать их, образуется вторая линейная цепь, связанная с первой перекладными, т. е. лестница. Так что первым этапом

при получении лестничного полимера стало получение хорошей гребенки.

Именно такой гребенкой оказался полиакрилонитрил. Полимер этот известен достаточно давно, в настоящее время уже налажено его крупнотоннажное производство, например на саратовском комбинате «Нитрон». Именно полиакрилонитрил и оказался одним из первых, использованных для получения термостойких лестничных полимеров по методу гребенки, ведь в молекуле мономера акрилонитрила две полимеризующиеся группы. Двойная связь между атомами углерода полимеризуется легко, давая полиакрилонитрил, а тройная связь между атомами углерода и азота в этих условиях совсем не полимеризуется. Поэтому легко получается гребенка — линейный полимер полиакрилонитрил. Полимер этот интересен сам по себе.

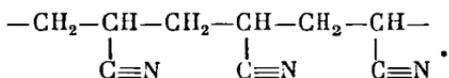
Долгое время не удавалось подобрать для него подходящий растворитель. Когда же нашли такую органическую жидкость — диметилформамид, то оказалось, что раствор полиакрилонитрила в диметилформамиде легко прядется и дает великолепное волокно.

Прядение синтетических волокон ничуть не похоже на бабушкино прядение пучка шерсти или ваты, прядением оно называется лишь по традиции. Раствор синтетического полимера в органическом летучем растворителе продавливают через тончайшие отверстия — фильтры в камеру с горячим воздухом (сухой способ) или в ванну с другим растворителем, в котором полимер не растворяется (мокрый способ). В том и в другом случае полимер выделяется из раствора в форме тончайших нитей. Какова форма фильтры, такова будет и форма волокна в поперечном разрезе. Волокно с круглым сечением, какое делали в первое время, слишком гладкое, дает плохую ткань, не свойлачивается. Поэтому в последние годы все больше выпускается синтетических волокон с крестообразным, звездчатым или иным поперечным фасонным сечением. Полимер термопласт можно прядь и из расплава. При небольшом усложнении технологии из раствора или расплава полимеров можно получать пленку аналогичным прядением, но лучшие по качеству пленки получаются при выливании раствора полимера на гладкую горизонтальную поверхность. После сушки пленка легко отделяется от подложки. Она ровнее пленки, полученной

прядением, а в некоторых случаях имеет лучшую надмолекулярную структуру.

Из всех синтетических волокон полиакрилонитрильное ближе всего по свойствам к натуральной шерсти. Достаточно сказать, что искусственный мех из этого волокна греет не хуже натурального. Искусственный мех из полиамидных волокон, например, хотя и красив, но имеет высокую теплопроводность: шубы из него не сошьешь, а если и сошьешь — на мороз не выходи. Производство полиакрилонитрильного волокна стало насущной потребностью в суровых условиях российских морозных зим. Правда, когда обнаружили, что диметилформамид хорош для прядения полиакрилонитрильного волокна, самого диметилформамида промышленности еще не выпускали. Но ради такого хорошего меха (и некоторых специфических технических применений) пришлось быстро наладить производство растворителя, и вскоре новое волокно (у нас под маркой нитрон, а в других странах под иными названиями) появилось в достаточном количестве.

Когда реакция полимеризации акрилонитрила стала использоваться в широких масштабах, химиков заинтересовал вопрос, как изменятся свойства полимера, если заполимеризовать и нитрильные группы. Было известно, что эти группы имеют дипольные моменты и за счет электростатического взаимодействия выстраиваются параллельно главной полимерной цепи



Казалось бы, надо чуть-чуть воздействовать на полиакрилонитрил — и он превратится в лестничный полимер. И вот, в 1950 г. английский химик Хоупц опубликовал статью, где сообщил, что, по данным его экспериментов, при нагревании на воздухе полиакрилонитрильные пленки и волокна чернеют, теряют растворимость и становятся намного более термостойкими, чем большинство известных полимеров. Предполагалось, что эти изменения объясняются полимеризацией нитрильных групп. Потребовалось, однако, почти 10 лет изучать это явление, чтобы выяснить, что в условиях, описанных Хоупцем, действительно происходит полимеризация нитрильных

группы полиакрилонитрила и образуется полимер лестничного строения. Но этим дело не ограничивается. Одновременно происходит частичное окисление продукта и его переход в полисопряженное состояние, так как химическое строение элементарного звена получаемого полимера становится сходным со строением пиридина, но пиридиновые циклы как бы заходят друг в друга. Такая система носит название конденсированной.

Естественно, представлялось заманчивым получить лестничный полимер с такой же системой конденсированных бензольных колец. Это пытались сделать многие: Бохлеман в 1956 г. (облучение производных диацетиленов), академик А. Н. Несмеянов с сотрудниками в 1960 г. (конденсацией 1-хлорбутан-3-она), Поль в 1962 г. (конденсация тетрабромбензола) и др. Во всех случаях удавалось получить некое темноокрашенное вещество с интересными свойствами и очень термостойкое. Но, во-первых, никому из этих исследователей не удалось доказать, что получен именно лестничный полимер. А во-вторых, практического значения ни одно из этих веществ не имело, так как ни из одного не удавалось получить ни волокнистого, ни пленочного, ни сформованного прочного изделия. Проблема была решена лишь после открытия метода стереоспецифической полимеризации, о чем будет рассказано в следующем разделе.

Тем временем свойства пиролизованного полиакрилонитрила удалось заметно улучшить. Прежде всего, пиролизу стали подвергать полимер в форме волокна или даже готовой ткани. В результате получалось гибкое прочное волокно под названием плутон или черный орлон. Оно выдерживало в 100 раз более сильное тепловое излучение, чем предельное допустимое для хлопка, было стойко к действию концентрированных серной и соляной кислот, растворов едких щелочей и практически любых органических растворителей. Удельный вес плутона  $1,45 \text{ г/см}^3$ , а разрывная длина волокна, т. е. длина нити, обрывающейся под собственной тяжестью, — 6 км. Напомним, что разрывная длина вискозного волокна — 20 км, стали — 50 км, кварца — 70 км, а наипрочнейшего полиамидного волокна супернайлон — 76 км. Черный орлон сохраняет прочность при длительном использовании (более 10 000 часов) при  $400^\circ$ , разрушается при  $900^\circ$  за 3 часа; временно выдерживает нагрев до  $9900^\circ$ . Ткань из черного

орлона не загорается даже при воздействии расплавленной стали.

К середине 60-х годов имелся уже целый набор разных лестничных полимеров. Правда, при более тщательном исследовании почти все они обнаруживали некоторое несовершенство структуры. Это объясняется тем, что довольно часто при синтезе полимеров имеют место побочные процессы образования межмолекулярных сшивок. Одновременно в каждой макромолекуле остается немало одиночных связей вдоль цепи, так что в большинстве случаев готовый полимер представляет собой набор лестничных фрагментов различной, не очень большой длины, связанных между собой в пространственную сетку. И все-таки, эти несовершенные лестничные полимеры намного более термостойки, чем родственные им по составу линейные и даже циклоцепные.

## О ДВУХ ОТКРЫТИЯХ И НЕМНОГО О ТЕХНОЛОГИИ

Взирая на солнце, прищурь глаза свои,  
и ты смело разглядишь на нем пятна.

*Козьма Прутков*

Как ни хорош лестничный полимер из полиакрилонитрила, но и он имеет немало недостатков и прежде всего сравнительно низкую механическую прочность. Далее, технологический процесс его получения довольно сложен: в каждом отдельном случае надо тщательно подбирать параметры капризного режима термоокислительного превращения. Используемый для этого полимера растворитель — диметилформамид производится в промышленном масштабе, но работать с ним трудно, так как он имеет резкий неприятный запах и даже вреден. Главный же недостаток производства полимера — это то, что при получении исходного мономера надо работать с синильной кислотой.

Все это стимулировало работы по изысканию лестничных полимеров, синтезируемых из других мономеров, прежде всего из бутадиена и других диенов. Мономеры эти дешевы, легко доступны — из них производятся миллионы тонн синтетических каучуков. Для получения гребенки эти мономеры, казалось бы, вполне пригодны, так как в их молекулах есть по две  $C=C$  связи, но, к сожалению, они имеют одинаковую или почти одинаковую реакционную способность, так что если полимеризовалась одна, то в тех же условиях практически одновременно с ней полимеризуется и другая. Кроме того, диены способны полимеризоваться и в положении 1,4. Из-за этого в химической структуре полимера получалась такая мешанина, что о лестнице и думать не приходилось: чуть попробуют циклизовать — образуются одни сплошные поперечной гребенки первая стадия полимеризации давала лохматый ершик. А уже тогда было известно, насколько сильно зависят свойства полимера от пространственного расположения атомов. Достаточно вспомнить о разнице между натуральным каучуком и гуттаперчей. Эти два природных высокополимера применяются очень давно. Правда, натуральный каучук в наши дни более популярен, чем гуттаперча. Ее теперь мало кому приходится видеть, кроме специалистов. И не удивительно: основное применение гуттаперчи — склеивание, а синтетические клеи далеко превзошли ее по прочности, удобству применения и дешевизне. Однако среди старых сапожников до сих пор держится убеждение, что гуттаперчевый клей — самый лучший на свете.

Но вернемся к строению и свойствам натурального каучука и гуттаперчи. Молекулярный вес этих двух полимеров приблизительно одинаков. Химический состав — абсолютно одинаков. Все химические реакции, в какие вступает каучук, присущи гуттаперче, и наоборот. А по физическим свойствам это два совершенно различных материала. Гуттаперча — типичный термопласт. При комнатной температуре она тверда, как кость, а при нагревании превращается чуть ли не в текучее масло, вновь затвердевающее при охлаждении. Каучук — типичный эластомер, гибкий и упругий. Оказывается, столь резкое различие свойств объясняется чуть-чуть разным расположением атомов углерода в элементарном звене этих

полимеров. У каучука четыре атома главной цепи расположены зигзагом, что называется *цис*-структурой, у гуттаперчи — скобкой, *транс*-структурой. В соответствии с разницей в пространственном расположении атомов главной цепи эти два полимера различаются величиной независимого кинетического сегмента, их макромолекулы по-разному упакованы, образуют разные надмолекулярные структуры. Отсюда и разница в свойствах.

Подробности образования этих двух полимеров в природе никому не известны до сих пор. И очень долго не удавалось искусственно получать полимеры, если не полностью, то хотя бы с преимущественным *цис*- или *транс*-строением. Лишь сравнительно недавно это удалось сделать с помощью сложных катализаторов, изобретенных немецким химиком Циглером, тогда — директором Института по изучению производных каменного угля, и итальянским химиком Натта, профессором Миланского политехнического института. Изобретение это они сделали в 1953 г., Нобелевскую премию за него получили в 1963 г. История изобретения, точнее открытия, столь интересна, что ради нее отвлечемся ненадолго от термостойких полимеров.

Все мы нынче привыкли к полиэтилену, к массе всевозможных бытовых и технических изделий из него: от детских игрушек до полотниц, которыми устилают дно водоемов и каналов, от пляжных туфель до канистр для горючего и смазки. Полиэтилен легко перерабатывается в изделия простой и сложной формы, чисто моется, абсолютно безвреден и вдобавок ко всему дешев. А ведь до второй мировой войны полиэтилен был плохим дорогим материалом и применялся очень ограниченно. Это не удивительно. Мономер, этилен, и тогда был легко доступен, но полимеризовать его не умели. При высоких давлениях и температуре, капризном катализаторе из окиси кремния удавалось получать лишь смолистый, иногда резиноподобный материал. В 1946 г. академик Н. Д. Зелинский разработал способ получения кристаллического полиэтилена из этилового спирта, но и этот способ требовал давления около 5000 атм. Многие другие химики искали эффективный катализатор для полимеризации этилена, но открыл его человек, который полимераами специально не занимался, а имел к ним лишь косвенное отношение. К тому же открытие он сделал случайно, если можно

считать случайным открытие, пришедшее в руки тому, кто 33 года ежедневно с девяти утра до семи вечера изучал закономерности реакций металлоорганических соединений.

До 50-х годов Карл Циглер был известен лишь относительно узкому кругу химиков, занимавшихся металлоорганическими соединениями. В одном из публичных выступлений Циглер сказал: «Историю металлоорганических соединений следует делить на три эпохи. Первая связана с именем француза Гриньяра — это магнийорганические соединения. Вторую создал Карл Циглер. Это — литийорганика. Третья тоже связана с именем Карла Циглера. Это — алюминийорганические соединения». Действительно, работы Циглера по получению и свойствам органических соединений лития и по сей день считаются основополагающими. Но славу и богатство принес ему алюминий. Помните Карозерса, которому не удалось запатентовать свое изобретение? Циглер сумел это сделать и стал миллионером. Когда он приезжал в Москву, один из наших ученых приветствовал его так: «В вашем лице мы впервые встречаем алхимика, добившегося успеха. Вы — истинный алхимик, во-первых, потому, что работаете с алюминием, во-вторых, потому, что сделали из него золото».

Самое интересное то, что в своих опытах Циглер и не ставил цели получить полимер. Его лишь интересовало, будет ли присоединяться этилен к гидриду алюминия и что при этом получится. Получался триэтилалюминий с небольшой примесью каких-то других веществ. Реакцию надо было вести в автоклаве при повышенном давлении, а поскольку триэтилалюминий очень быстро реагирует с кислородом воздуха, иногда даже самовоспламеняясь, на эти примеси никто не обращал внимания, считая, что они образуются из-за окисления при разгрузке автоклава.

Рассказывают, что однажды проводили очередной опыт. Загрузили в автоклав немного гидрида алюминия, под давлением 100 атм накачали туда этилен и начали, как обычно, нагревать. Через несколько минут давление упало почти до атмосферного. Накачивали еще и еще — давление каждый раз быстро падало, как будто в автоклаве была течь. Прекратили опыт, отвинтили крышку и обнаружили, что автоклав наполнен белым воскообразным веществом. Этилен, как известно, газ. Триэтилалюминий —

бесцветная жидкость, так же как и большинство других алкильных соединений алюминия. Поэтому было удивительно, что получилось твердое вещество. Еще большее удивление вызвал анализ этого вещества, оказавшегося чистым полиэтиленом. Но самым удивительным было то, что получать этот полиэтилен удавалось лишь в этом автоклаве. В соседнем, казалось бы, точно таком же, получался только жидкий триэтилалюминий. Значит, на реакцию повлияла примесь. Но какая? Тщательный анализ продукта и соскобов со стенок автоклава не дал ничего, кроме углерода, водорода, алюминия и железа. И тут Циглер подал решительную команду: «Режь автоклав!» Распилили автоклав вдоль и тщательно осмотрели, а потом проанализировали химический состав стенок. И обнаружили ничтожные количества никеля. Во всякой лаборатории существует журнал, куда записывается: кто, в каком оборудовании, какой опыт и когда проводил. Оказалось, что незадолго перед этим в этом же автоклаве проводили гидрирование на коллоидном никелевом катализаторе. По-видимому, лаборант плохо вымыл его после своего опыта, вот и попал никель в соседство с гидридом алюминия. Повторили опыт, специально добавив никель, и снова получили полиэтилен.

Началась лабораторная горячка: одно, другое, третье соединение никеля, потом других металлов добавляли к алюминийорганическим соединениям и смотрели, когда получается полиэтилен, когда — нет. Самым лучшим со-катализатором оказался четыреххлористый титан; комплекс четыреххлористого титана с алюминийорганическими соединениями и был запатентован Циглером.

Чтобы продолжить эту историю, нам придется перенестись в Италию, в город Милан, где работал профессор Джулио Натта. Когда Циглер опубликовал результаты своих экспериментов, многие занялись их проверкой. Натта, опытный химик, пошел дальше. Дело в том, что при использовании катализатора Циглера для других мономеров полимеры получались плоховатые, да и с самим этиленом оставалось неясным, как именно действует катализатор. Этим и занялся Натта. Было известно, что алюминийорганические соединения могут действовать как восстановители. Натта предположил, что при изготовлении катализатора Циглера четыреххлористый титан восстанавливается до треххлористого. И действительно, стояло

взять для приготовления катализатора треххлористый титан, как активность сразу увеличилась.

Ну, а дальше работа пошла путем, традиционным в физической химии: наблюдать за изменением выхода и свойств полимера, понемногу меняя состав катализатора, варьируя тип алюминийорганического соединения, его соотношение с треххлористым титаном, кристаллическую модификацию последнего (а их три), температуру, давление, длительность реакции. Натта задался целью получить хороший полимер пропилена. Проведя сотни, а может быть, и тысячи опытов, он его получил. Таким образом, всего через 8—10 недель после открытия Циглера оно уже получило дальнейшее развитие в работах Натта. Самое интересное, что Натта, пытаясь получить полипропилен, получил три разных полипропилена. Из одного мономера получалось три разных полимера, с разными физическими свойствами, но абсолютно одинакового химического состава. Как не вспомнить тут каучук и гуттаперчу. Разница между полипропиленами заключалась именно в геометрическом расположении атомов элементарного звена полимера, точнее двух-трех соседних звеньев, в пространстве. Каждому из полученных Натта полипропиленов — атактическому, изотактическому и синдиотактическому однозначно соответствовал свой катализатор. Ну, а раз удалось получить полипропилен с заданной геометрической конфигурацией, логично было попробовать и другие мономеры. И вскоре почти для любого ненасыщенного мономера удалось подобрать такие условия полимеризации и такой состав катализатора Циглера—Натта, при которых получается полимер заданного стереоспецифического строения. Естественно, и для диенов тоже.

Период сообщений в печати о новых катализаторах кончился, хотя общее число статей и иных публикаций по проблемам стереоспецифической полимеризации не уменьшилось. Один Натта за 10 лет напечатал почти 250 статей, но сведения о катализаторах, о наилучших способах получения того или иного полимера регулярного строения стали охраняться как собственность фирм. И не удивительно: свойства регулярного полимера лучше, чем нерегулярного, производство его обходится дешевле, продавать его можно дороже. Так кто же отдаст эту явную прибыль на общее рассмотрение? Вот и пришлось хими-

кам каждой страны заново изучать, изобретать и открывать те тонкости, первым хозяином которых стала итальянская фирма Монтекатини. В частности, все исследования синтетического каучука, точно повторяющего структуру натурального поли-1,4-цис-изопрена, были проведены сначала в Ленинграде, а потом в Ярославле под руководством академика Б. А. Долгоплюска, и теперь в СССР выпускается этот каучук марки СКИ, который считают лучшим в мире. Первые образцы СКИ были получены во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетического каучука уже в 1956 г., а в 1959 г. тем же научным коллективом был получен на аналогичном катализаторе поли-3,4-изопрен, та самая строгая гребенка, которую ждали специалисты по термостойким полимерам. Циклизация этого полимера дала желаемую лестницу типа конденсированных бензольных ядер. В 1961—1963 гг. аналогичные лестничные полимеры получили также Макгейлорд, Даммонт, Эрреде и другие.

Больше 40% химиков мира занимаются сейчас полимерами, и именно на эту область химии приходится наибольшее количество открытий. И это не удивительно: историю науки делают не новые идеи, а новые методы, также и историю техники делают новые материалы. Химия полимеров, и в большинстве случаев только она, способна давать технике новые материалы с заранее заказанными свойствами. Потребитель — будь то домашняя хозяйка или летчик-космонавт — имеет дело с готовым изделием. Способ его изготовления, конструкцию, форму изделия, его отделку разрабатывают инженеры-конструкторы и технологи. А химики создают материал, пригодный для переработки в изделие и способный сохранять свои свойства в предполагаемых условиях эксплуатации. Именно условия эксплуатации будущего изделия диктуют, какими свойствами должен обладать новый материал. И вот здесь обычно возникал один из самых тяжелых барьеров на пути полимеров к высокой термостойкости.

Эксплуатируются полимеры чаще всего на воздухе или по крайней мере в условиях возможного окисления. В этих условиях, особенно при высоких температурах, полимеры циклоцепной или лестничной структуры неожиданно быстро стали разрушаться. Вначале это казалось странным, но, изучая состав продуктов разложения поли-

меров, химики сумели от конца к началу восстановить всю картину термоокислительной деструкции этих материалов. Выяснилось, что начинается деструкция чаще всего с окисления С—Н-групп. Собственно говоря, и раньше было известно, что деструкция почти всех полимеров в природных условиях начинается именно с такого окисления. Для борьбы с ним, как читатель помнит, были разработаны антиоксиданты, оказавшиеся неэффективными при высоких температурах. Можно надеяться, что со временем высокотемпературные стабилизаторы будут найдены. Пока же химия термостойких полимеров пошла иным путем: раз нельзя предотвратить окисления С—Н-групп, надо сделать так, чтобы в полимере их совсем не было или было очень немного.

Так в начале 60-х годов зародилось направление, которое сейчас можно считать основным в химии термостойких полимеров. В одинаковой мере оно относится к циклоцепным, лестничным и спирополимерам. Суть этого направления можно коротко сформулировать так: для построения элементарного звена полимерной цепи повышенной термостойкости следует использовать поменьше СН-групп и побольше различных гетероатомов, таких как кислород, азот, сера, поливалентные металлы и др. Ну, а поскольку циклические группировки наиболее приемлемы, то получается, что элементарное звено лучше всего строить из гетероциклов. Химики давно интуитивно пользовались этим правилом и притом довольно успешно. Один из наилучших термостойких органических лестничных полимеров — пиролизированный полиакрилонитрил имеет строение конденсированных гетероциклов, колец пиридина. Еще в 1954 г. химик Биркеншоу полимеризацией дициана получил полимер родственной химической структуры, термостойкий до 450°. Но, к сожалению, пиролизированный полиакрилонитрил и полидициан получают в виде хрупких смол или порошков и не поддаются переработке в изделия нужной формы.

Одним из главных преимуществ самых первых пластических масс на полимерной основе была простота технологии массового производства изделий. Благодаря сравнительно низкой температуре размягчения обычных линейных полимеров их легко формовать в изделия самой сложной конфигурации. С повышением термостойкости полимеров прежде всего повышается температура размяг-

чения и, следовательно, для них непригодны старые методы формования.

В середине и конце 60-х годов химии разных стран под руководством видных ученых — Марвелла, Овербергера, Стилле, Тойоки, Коршака и др. — насинтезировали множество циклоцепных и лестничных гетероциклических полимеров, зачастую довольно сложного строения. Даже для опытного уха их названия звучат не просто: полибензимидазопирролоны, полифениленоксидпиромеллитимиды, полидифениленсульфонтерeftаламиды и т. д. При лабораторных испытаниях данные полимеры выдерживают без разрушения кратковременный нагрев свыше 400°, а некоторые даже 500°. Почти все эти полимеры получены двухстадийным методом. Мы уже упоминали об этом методе, теперь расскажем о нем подробнее.

Начнем с того, что мало кого из потребителей интересует химическая природа полимера, из которого сделана та или иная деталь или изделие. Ему гораздо важнее знать свойства материала: какова его прочность, эластичность, твердость, термическая и химическая стойкость и т. д., а в первую очередь то, как этот материал перерабатывать в изделие, точнее, как его формовать.

Полимерные изделия формируют различными способами: нити, волокна и пленки обычно прядут из раствора или расплава; толстые пленки и листовый материал получают прессованием или прокаткой на каландрах; массивные изделия прессуют или отливают из расплава и т. д. В большинстве случаев для придания куску (порции полимера или смеси на полимерной основе) заданной формы его стараются сначала как-то размягчить, затем сформовать и отвердить путем охлаждения или за счет протекания химических реакций спивки. Высокая термостойкость сама по себе исключает возможность переработки термостойких полимеров в размягченном состоянии: они начинают разлагаться раньше, чем размягчаться. Поэтому особое значение для них приобретает переработка из раствора. Делается это так: мономеры и катализаторы растворяют в специально подобранном растворителе, затем раствор подвергают полимеризации или поликонденсации до получения полимера циклоцепной или гребеночной структуры; в этом состоянии полимер обычно еще сохраняет хорошую растворимость. Раствор полимера подвергают сухому или мокрому прядению в волокна или

пленки. Можно также отливать из раствора пленки на подложке или пропитывать инертный наполнитель раствором полимера. В качестве инертных материалов хорошо зарекомендовали себя стеклоткань, войлок из стекловолокна, а в последние годы — графитизованные волокна. Во всех случаях после удаления растворителя материал подвергают термообработке или воздействуют на него специальными реагентами, чтобы произошла полная циклизация незациклизованных участников и полимер приобрел полностью лестничную структуру.

До недавнего времени этот метод был непригоден для получения массивных изделий. Дело в том, что на стадии окончательной циклизации гребенчатого полимера обычно выделяются низкомолекулярные вещества. При попытках получить массивные изделия эти вещества вспенивают всю массу полимера — пенопласт получается неоднородным и нетермостойким. Лишь недавно в лаборатории А. Н. Праведникова был создан полимер, в котором циклизация протекает по изомеризационному механизму без выделения летучих. По-видимому, этому семейству полимеров суждено большое будущее.

До сих пор не удалось теоретически объяснить, почему лестничные полимеры плохо растворяются в специально подбираемых растворителях. Видимо, поэтому пока удалось растворить лишь одну группу истинно лестничных полимеров. О них будет особый рассказ. А что касается плохой растворимости остальных, то, вероятно, она объясняется неумением подбирать пужные растворители или несовершенством исходных гребенок. В самом деле, достаточно одному зубцу из сотни изогнуться в сторону и попасть между зубцами соседней гребенки-макромолекулы, как после циклизации эти две макромолекулы окажутся жестко связаны друг с другом. Другой зубец может зацепиться с третьей макромолекулой, с четвертой и так далее. В результате все они будут связаны друг с другом в сложную пространственную сетку, которая, конечно, не может раствориться.

Подобной спивки удалось избежать при синтезе полифенилсесквисилоксана; «сескви» переводится на русский язык как «полтора» и означает, что на каждый атом кремния в молекуле полимера приходится в среднем полтора атома кислорода. Впервые полимер такого рода пытался получить в 1960 г. американский ученый Броун.

Но методика, разработанная им, была капризной и трудно воспроизводимой: полимер либо сшивался, либо имел низкий молекулярный вес, и практического применения в качестве термостойкого материала он не нашел. Однако позже в Австралии сумели с пользой употребить этот полимер. Оказалось, что различные ткани, пропитанные подобным силоксаном, становятся водостойкими и приобретают способность отталкивать пыль. Вслед за Австралией такую обработку тканей стали применять и в других странах.

Подлинную революцию в деле получения термостойких полимеров совершило открытие группы советских ученых под руководством А. А. Жданова, ученика академика К. А. Андрианова. В 1965 г. они опубликовали свои результаты по получению серии полиорганосескви-локсанов с помощью принципиально нового, открытого ими и довольно простого и надежного метода. В качестве исходного соединения для синтеза лестничного силоксана был использован «кубик» — мономер, который легче нарисовать, чем назвать словами, потому что его название должно звучать примерно так: октафенил-стереогексациклоктасиладуодекаоксан, и то еще не совсем правильно. Структурная формула кубика показана на рис. 8а.

При нагревании такого кубика в специально подобранных условиях и в присутствии аннионных катализаторов он превращается в полимер, имеющий лестничную структуру (рис. 8б) и молекулярный вес до нескольких миллионов, т. е. каждая макромолекула полимера содержит от 4000 до 16 000 элементарных звеньев.

Самым удивительным оказалось то, что полимер прекрасно растворялся во многих органических растворителях. Для изучения его структуры пришлось специально разрабатывать новые гидродинамические и электрооптические методы. Каждый из новых методов подтвердил, что полимер этот действительно лестничный. Правда, тщательное исследование полимера показало, что на практике длина истинно лестничного сегмента изменяется в зависимости от условий проведения синтеза от 37 до 96 элементарных звеньев. Затем идут 1—2 обычных силоксановых звена, снова такой же лестничный сегмент и т. д. Но стоит вспомнить, что молекулярный вес одного такого сегмента составляет 10 000—25 000, что почти рав-

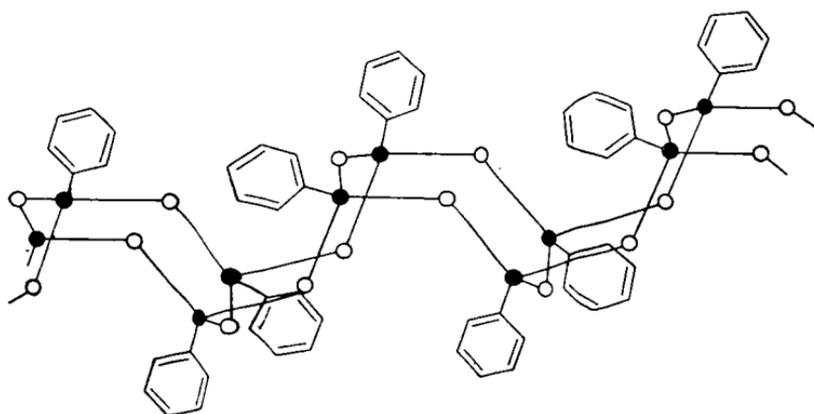
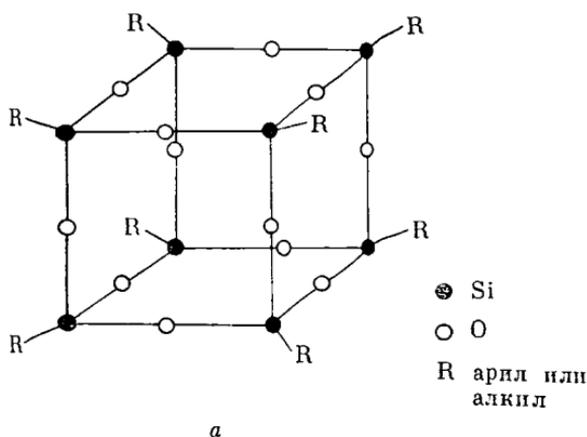


Рис. 8. Строение мономера (а) и получаемого из него лестничного полисилоксана (б)

няется молекулярному весу иного обычного линейного или циклоцепного полимера. Так что даже при таких «дефектах» полимерной цепи лестничные сесквисилоксаны оказались способны длительно работать, сохраняя высокую прочность при нагреве до  $400^{\circ}$ , а кратковременно выдерживали и  $700^{\circ}$ ! Кроме фенилзамещенных, таким же способом были получены хлорфенил-, 3-метилбутенил-, изобутилзамещенные и другие лестничные сесквисилоксаны. Все они растворимы в органических растворителях, имеют очень высокий молекулярный вес, большую длину

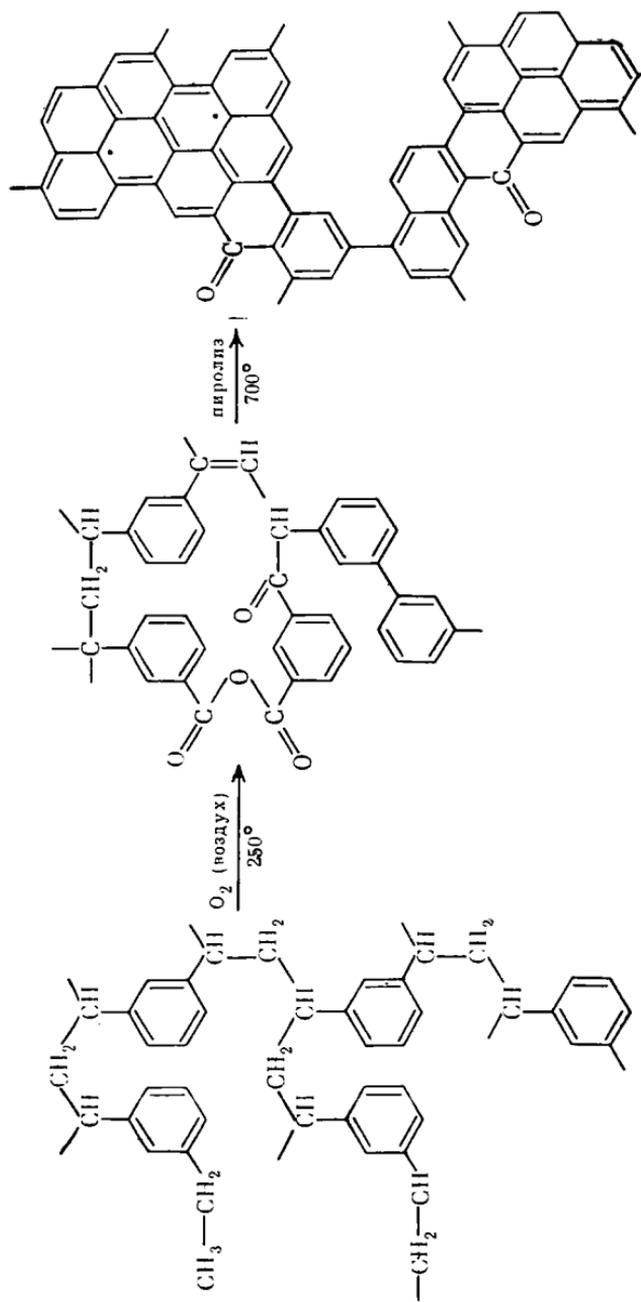


Рис. 9. Схема превращения диметилбензоилстирольного сополимера в графитоподобный полимер

лестничных сегментов и высокую термическую стабильность.

Таким образом, в тот момент, когда многие химики уже начали высказывать сомнения в возможности получения настоящего лестничного полимера, научная школа Андрианова дала убедительный однозначный ответ. Да, можно, хотя и трудно.

Снова начались кропотливые исследования полученных ранее органических лестничных и циклоцепных полимеров и неожиданно обнаружилось, что если недолго и не очень сильно нагревать полимер на воздухе, а затем охладить, то термостойкость его несколько повышается, как будто из полимера улетучиваются какие-то ухудшающие компоненты. Мало того, сам полимер при этом становится парамагнитным, изменяются и некоторые электрофизические свойства.

Элементный анализ таких полимеров, названных пирополимерами, показывал, что после нагревания в них уменьшается содержание водорода. В некоторых случаях с помощью метода дифракции рентгеновских лучей удавалось обнаружить в пирополимере довольно большие участки кристаллической структуры, похожей на графит. По аналогии с пирополимером полиакрилонитрила, для которого строго доказана линейная лестничная система конденсированных пиридиновых циклов, предполагается, что в углеводородных пирополимерах образуется система конденсированных бензольных ядер, но не линейная, а плоскостная. Хотя строгих доказательств существования такой структуры не получено, опровержений тоже пока нет. Простейший образец такого полимера образуется при регулируемой термоокислительной обработке полистирола. Предположительно его строение показано на рис. 9.

Как отмечалось, пирополимеры, иначе называемые паркетными, имеют необычные электрофизические свойства. Подробнее о них будет рассказано в следующем разделе.

## ПОЛИМЕРНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Во многих областях пластики вытесняют применение металлов.

*Академик А. Н. Несмеянов*

В апреле 1973 г. в газете «Вечерняя Москва» была напечатана заметка о новом способе защиты бетонных плотин от обмерзания с помощью электрообогреваемого пленочного покрытия. Заметка называлась: «Полупроводник из... пластмассы!». Автор сам явно удивлялся и призывал читателей вместе с ним удивиться этому необычному свойству и применению пластмасс.

Действительно, услышав слово «полупроводник» или его английский эквивалент «транзистор», мы невольно вспоминаем такие вещества, как германий, селен, цезий, реже теллур. Работники телевизионной промышленности могут добавить к этому окись цинка и окись олова. Те, кто когда-то возился с детекторными приемниками, вспомнят сернистый свинец. Все это — кристаллические вещества. Их чистота в последнее время стала уже почти эталонной, способы их очистки, особенно зонная плавка, многократно описывались в научно-популярных изданиях как нечто чрезвычайно сложное и важное.

И вдруг пластмассы в той же роли! Материал совсем не кристаллический и, говоря по совести, не очень-то и чистый. Более того, специальная тщательная очистка полимеров, как правило, применяется именно там, где от него требуются наилучшие электроизоляционные свойства. Можно сказать, что почти все электроизоляционные материалы (пожалуй, за исключением битума) вплоть до стекла и фарфора — это полимеры, органические и минеральные. В начале этой книги говорилось, что один из главных заказчиков термостойких полимеров — электротехника, где они нужны именно для изоляции. Вспомнить хотя бы историю открытия полисилоксанов или пример с полифениленоксидом (стр. 58). Как же могут полимеры быть полупроводниками, да к тому же очень эффективными?

И все же органические полимерные полупроводники существуют и обладают многими ценными свойствами. Чтобы лучше разъяснить это, придется немного углубиться в историю.

Больше ста лет прошло с тех пор, как профессор Московского университета А. Г. Столетов открыл фотоэлектрический эффект и полупроводимость. Конструкция селенового фотоэлемента, разработанная в 1888 г. казанским физиком В. А. Ульяниным, почти не изменилась до наших дней. Но мало кто знает, что такие же полупроводниковые свойства были обнаружены Столетовым и у некоторых органических веществ. Они являются настоящими полупроводниками, хотя механизм их проводимости многие годы оставался непонятным, и лишь в наши дни физики и химики достаточно приблизились к его пониманию.

Прежде всего давайте уточним, что же вообще такое «полупроводник». Некоторые считают, что это такое вещество, которое «туда проводит электрический ток, а обратно нет». Такое понимание сугубо ошибочно. Действительно, с помощью полупроводников можно сконструировать устройство с односторонней проводимостью — выпрямитель так называемого вентильного типа. Но это будет устройство, в котором сам полупроводник является лишь одной из важных деталей.

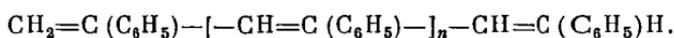
Очень часто полупроводники рассматривают как что-то промежуточное между проводниками и изоляторами. Это определение ближе к истине. Если говорить в цифрах, то изоляторы обычно имеют удельное объемное сопротивление постоянному электрическому току от  $10^{15}$  до  $10^{18}$  *ом·см*; общеизвестные проводники, такие, как металлы и графит — от 0,001 до 0,1 *ом·см*; удельное сопротивление полупроводников занимает промежуточное положение — от 10 до  $10^{12}$  *ом·см*. Но ведь, как известно, удельное сопротивление — неустойчивая характеристика. Оно зависит от температуры, от освещенности материалов, а недавно было показано, что и от давления. Обнаружилось, кроме того, что существенное влияние на удельное сопротивление оказывают радиоактивные излучения, магнитное поле и другие воздействия. Вот тут-то и кроется главное отличие полупроводников от других веществ. Если у проводников при нагревании удельное сопротивление возрастает по линейному закону, т. е. прямо про-

порционально температуре, то у полупроводников повышение температуры вызывает обратный эффект — резкое снижение сопротивления, причем не по линейному, а по экспоненциальному закону. Аналогичные изменения электрического сопротивления наблюдаются у многих полупроводников и под действием различных излучений.

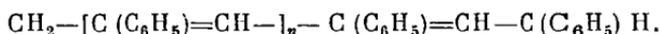
Эффект этот сам по себе необычен, а для химиков еще более интересен тем, что открыт он был именно на органических соединениях. Впрочем, это и не удивительно: неорганических полупроводников до сего дня обнаружено в природе и синтезировано всего несколько сотен, органических же полупроводников — около миллиона. Правда, пока практического применения почти ни один из органических полупроводников не нашел, потому и знают о них лишь специалисты. Некоторые считают, что небольшое применение органических полупроводников в традиционных областях полупроводниковой электроники обусловлено низкой подвижностью носителей заряда, на много порядков меньшей, чем у кремния и германия, и именно по этой причине из органических полупроводников нельзя делать диоды и триоды, сравнимые по характеристикам с неорганическими полупроводниками. Таким специалистам можно возразить, что традиционные области электроники — еще не вся электроника. Могли бы найтись и новые области, где не обязательна большая подвижность носителей заряда, но зато нужны другие, специфические свойства, присущие только органическим полупроводникам. Однако нетрадиционные области, так же как и вся радиоэлектроника, прежде всего требуют надежности, долговечности, а именно этого обычные низкомолекулярные органические полупроводники не гарантируют. Причина этого лежит прежде всего в малой механической прочности органических веществ по сравнению с минеральными. Полупроводниковые свойства лучше всего проявляются в монокристаллах, например, в таких веществах, как антрацен, нафтиламид, многие красители, каротин и др. Но монокристаллы эти хрупки, низкоплавки, их поверхность разрушается даже просто при хранении на воздухе. К ним трудно прикрепить электроды, они боятся толчков, встряхивания и многого другого. Вот если бы удалось надежно скрепить между собой молекулы этих соединений...

А именно это и происходит при включении таких молекул в качестве элементарных звеньев в состав главных цепей полимеров, состоящих хотя бы из циклоцепных макромолекул, а тем более лестничных и т. д. Тогда полупроводник приобретает прочность, жесткость, высокую температуру размягчения и хорошую стойкость против коррозии и эрозии.

Таким образом, сочетание слов «полупроводник» и «пластмасса» уже не кажется столь необычным. Специалисты знают это уже давно, но как именно проходит электрический ток через полимер, не знают даже они. Существует несколько гипотез для объяснения этого факта. Один из наиболее вероятных механизмов рассмотрим на примере полифенилацетилена



Электрический ток, как известно, — направленное движение электронов. Представим себе, что свободный электрон (пока неважно, откуда он взялся: существовал ли в полимере или инжектировался в него с электрода) подошел к одному концу макромолекулы полифенилацетилена и «влез» в электронную оболочку концевого атома углерода, вытеснив оттуда один из электронов, образовавших двойную связь. Вытесненный электрон тут же спарится с электроном следующего атома углерода, передвинув тем самым двойную связь. Этот сдвиг пройдет по всей полимерной цепи, в результате чего акт присоединения электрона как бы переместится к другому концу макромолекулы, и полимер обретет такую структуру:



Если теперь двойные связи сдвинутся еще на полпериода, а у начала цепи образуется новая двойная связь за счет старого и пришедшего электрона, то в конце цепи окажется один лишний электрон, который «соскочит» с этой макромолекулы и «влезет» в следующую. Таким образом, физически электрон сдвинулся лишь на одно элементарное звено плюс перескок с одной макромолекулы на другую, однако внешне картина такова, словно бы он пробежался по всей макромолекуле. Основным препятствием на его пути будут именно перескоки с одной молекулы на другую. Поэтому эта гипотеза так и называется — «теория перескоков».

Запись структуры полифенилацетилена с чередованием простых и двойных связей условна. На самом деле все электроны двойных связей, так называемые  $\pi$ -электроны, образуют сплошное непрерывное электронное облако вдоль всей полимерной цепи. Иными словами, молекулярные орбиты этих электронов охватывают сразу все атомы углерода главной цепи макромолекулы. Поэтому процесс пробега лишнего электрона вдоль цепи будет практически мгновенным. Следовательно, если эта теория верна, то удельное электрическое сопротивление полифенилацетилена зависит главным образом от перескоков электронов с одной макромолекулы на другую. С повышением температуры молекулы быстрее движутся, концы их чаще сближаются, перескоки происходят легче, поэтому и сопротивление уменьшается.

Согласно другой, зонной теории, основной причиной снижения электрического сопротивления полупроводников при повышении температуры является увеличение в системе количества подвижных свободных электронов. Существуют и иные теории, какая из них наиболее верна для полимеров — еще не выяснено.

Теперь представьте себе, что бензольные кольца расположены не сбоку от полимерной цепи, а входят в ее состав. Как это повлияет на прохождение электрона, не будет ли ему это препятствовать? Оказывается, нет. Ведь в бензольном кольце существует такая же система  $\pi$ -электронов, она сопрягается с общей системой, и электроны по-прежнему свободно гуляют вдоль цепи.

Что будет, если в цепи встретится гетероатом, например атом азота? Ничего страшного: ведь при образовании соединений атом азота отдает на образование связей только три из своих пяти электронов, а оставшиеся два могут сопрягаться с системой  $\pi$ -электронов, сохраняя общее полисопряжение. Поэтому, например, заменяя одну СН-группу в бензоле на атом азота, т. е. переходя от бензола к пирдину, мы сохраняем и даже усиливаем полисопряженность соединения.

Была сделана попытка совсем отказаться от мостиков между бензольными кольцами. Полимер, состоящий из одних бензольных колец, связанных друг с другом в цепь, — полифенилен был впервые синтезирован чешским химиком Ковачичем в 1960 г. Ранее синтезировать полифенилен обычными поликонденсационными спосо-

бами не удавалось. Ковачич применил для этого синтеза специально изобретенную им реакцию окислительного полисочетания. Позже японские химики усовершенствовали методику Ковачича, и теперь в любой химической лаборатории не представляет особого труда приготовить линейный высокомолекулярный полифенилен. Полимер этот, как и ожидали, имеет повышенную термостойкость, высокую химическую стабильность, но, к сожалению, и высокое удельное электрическое сопротивление. В полупроводники полифенилен явно не годился, и довольно скоро удалось выяснить почему именно. Полимерная цепь полифенилена как бы закручена штопором. Бензольные кольца, стоящие рядом, не копланарны, а повернуты относительно друг друга на довольно большой угол, иначе они слишком бы мешали друг другу. В результате этого пи-электроны одного кольца оказываются далеко от пи-электронов соседних колец, полисопряженной цепи не получается, лишнему электрону проходить вдоль цепи очень трудно.

Как оказалось, эти препятствия легко устранимы: между бензольными кольцами следует поместить по одному или по два атома азота. Полифениленамины были впервые приготовлены в Казани Р. С. Балакиревой, а полиазофенилены — в Москве, под руководством А. А. Берлина. И те, и другие оказались очень хорошими полупроводниками и термостойкими полимерами. Сейчас их исследуют во многих лабораториях разных стран и каждый год находят у них все новые интересные свойства. В частности, установлено, что довольно простой химической обработкой полифениленаминов можно превратить в полифениотиазин — полимер лестничной структуры. В нем уже пи-электронные системы отдельных бензольных ядер сопрягаются друг с другом не только через неподделенную пару электронов атома азота, как в исходных полифениленаминах, но и непосредственно в конденсированной системе циклов. Во Франции, в лаборатории Иозефовича на основе полифениленаминов и их производных были получены полупроводники важного практического значения. Эти полимеры оказались способны вступать в реакцию ионного обмена и окислительно-восстановительные, не теряя при этом высокой электропроводности, что позволило успешно применить их для получения облегченных аккумуляторов довольно высокой емкости.



а) жесткого, лучше всего сшитого скелета макромолекул;

б) длинной последовательности сопряженных двойных связей или иной формы непрерывной системы пи-электронов по всему материалу;

в) некоторого количества несвязанных свободных электронов, распределенных по молекулярной структуре.

Наиболее полно эти требования удовлетворил метод карбонизации полимерных углеводородов, т. е. упомянутый в прошлом разделе метод получения пирополимеров. По-видимому, первыми, кто изготовил полупроводниковый полимер в соответствии с такими принципами, были американские химики (Винслоу и др.). Они взяли обычный сшитый полистирол в форме тонкой пленки и медленно нагревали его под пониженным давлением при строго дозированной подаче кислорода. В результате происходило как бы выжигание водорода из полимера, а оставшиеся атомы углерода, уже соединенные в бензольные кольца, сшивались сначала в лестничную, а затем в паркетную и графитоподобную структуру. Удельное электрическое сопротивление исходного материала —  $10^{16}$  ом·см; в результате обработки оно гладко и монотонно снижалось почти до 10 ом·см. Естественно, что, прерывая процесс на одной из промежуточных стадий, можно получать полупроводник с любым из промежуточных значений сопротивления. Эта работа опубликована в 1955 г. С тех пор метод окислительной графитизации был применен ко множеству разнообразных полимеров и в большинстве случаев успешно.

Получаемые полупроводниковые материалы представляют собой, как правило, твердые неплавкие и нерастворимые темно-коричневые или черные порошки, гранулы, стержни или диски, обладающие кроме соответствующей электропроводности высокой термостойкостью и устойчивостью к любому виду химического воздействия. В последние годы из некоторых полимеров, взятых для пиролиза в форме волокна или ткани, удалось получить волокнистые или тканеобразные материалы с тем же комплексом свойств.

На сегодняшний день в мире получено несколько десятков тысяч различных синтетических полимеров, однако для приготовления высокотермостойких и полупроводниковых волокон по методу термоокислительного пи-

ролиза и графитизации самым лучшим исходным материалом оказалась природная целлюлоза. Именно из целлюлозных материалов, таких как вискозный шелк повышенной прочности, рами (особый сорт китайской крапивы) или индийская конопля, удалось получить карбонизованные волокна прочностью  $5 \text{ г/денье}$ , что составляет около 50% прочности исходного материала. Такая прочность позволяет прясть и ткать волокно при изготовлении изделий практического значения. Правда, волокна мало эластичны — относительное удлинение в момент разрыва не превышает 2—5%. Кроме того, они не стойки к удару и абразивному износу. Требуется дальнейшие работы по изысканию способов улучшения этих свойств. Что же касается электрических характеристик карбонизованных волокон, то они в среднем таковы: удельное сопротивление при комнатной температуре  $10\text{—}10^6 \text{ ом}\cdot\text{см}$ , при  $300\text{—}400^\circ$  снижается до  $10\text{—}100 \text{ ом}\cdot\text{см}$ .

Интересное направление в практическом использовании карбонизованных волокон — это смешение их с каким-либо обычным термопластичным полимером, особенно с термостойким. Здесь сразу убиваются два зайца: повышаются прочность термопласта и эластичность карбонизованного материала; кроме того, в какой-то степени сохраняются ценные электрофизические свойства полупроводника. Этот способ имеет давнюю историю. Еще в начале 50-х годов профессор МИТХТ В. Е. Гуль подробно описывал получение и свойства электропроводящих (но не полупроводниковых!) полимерных материалов, состоящих из полимерного связующего и проводящего порошкообразного вещества, например сажи или измельченного графита, тонкоизмельченных порошков различных металлов и т. п. Подобные материалы истинными полупроводниками считаться не могут: их сопротивление с повышением температуры растет. Так что введение карбонизованных волокон (а это истинные полупроводники) в термопластичную полимерную матрицу действительно позволяет получать принципиально новые материалы, свойства которых еще предстоит как следует изучить.

Закончим этот раздел рассказом о некоторых иных перспективах применения органических полупроводников, которые обусловлены не термостойкими, а другими ценными свойствами этих веществ.

Пожалуй, главное преимущество органических полупроводников перед неорганическими — высокая фотоэлектрическая чувствительность. В последние годы начались исследования нескольких классов органических соединений, чья электропроводность под действием света возрастает в сто тысяч раз; у неорганических полупроводников эта величина обычно не превышает нескольких сотен. Можно представить себе, сколь слабые сигналы можно зарегистрировать с помощью таких чувствительных фотоэлементов. Некоторые органические соединения имеют максимум fotocувствительности в ультрафиолетовой области, другие — в инфракрасной. К сожалению, вещества эти низкомолекулярные. Чтобы найти им практическое применение, надо суметь ввести их в состав макромолекул, чем уже занимаются многие химики, или диспергировать в подходящем термопласте (это направление только начинает развиваться). В том и другом случае можно уже в ближайшие годы ожидать появления новых материалов, обладающих высокой фотоэлектрической чувствительностью в разных областях спектра, а может быть, и другими интересными свойствами, например способностью преобразовывать лучистую энергию в электрическую с высоким коэффициентом полезного действия.

Бесспорно, полисопряженные полимеры лестничной и паркетной структуры — лишь одно из многих направлений в области органических полупроводников. Не меньшее значение имеют, например, комплексы с переносом заряда, в том числе и полимерные, композиции неорганических полупроводников с органическими фотосенсибилизующими добавками типа красителей и т. д. Но каждое из этих направлений — отдельная область, никак не связанная с проблемой термостойкости полимеров.

Здесь же подчеркнем еще раз, что полисопряжение оказалось важным резервом повышения термостойкости полимеров, и создание в полимере системы полисопряженных связей позволило сделать еще один шаг по пути повышения термической стабильности полимерных материалов.

## ОБ ОГНЕСТОЙКОСТИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЯХ

Современная техника сейчас уже не может удовлетворяться природными материалами.

*Академик А. В. Топчиев*

Как говорилось, при термодеструкции органических полимеров выделяются летучие, газообразные и низкокипящие продукты этого процесса. Если деструкция протекает на воздухе, эти продукты могут воспламеняться. Тепло, выделившееся в результате их горения, еще более повысит температуру полимера, и деструкция ускорится. Поэтому естественно, что наипервейшим способом защиты полимера от термической деструкции в таких условиях должна быть защита его от воспламенения, т. е. повышение его огнестойкости.

Из дошедших до нас письменных источников известно, что защитой органических полимеров (тогда еще только природных) от действия огня люди занимались с древнейших времен. В *Анналах Клавдия* сообщается, что деревянные штурмовые башни, использовавшиеся при штурме Пирея в 83 г. н. э., защищали от огня путем обработки их раствором квасцов. В 1638 г. *Николас Саббатини* для уменьшения опасности пожара в театре грунтовал театральные тканевые декорации гипсом или глинистой суспензией. В 1786 г. французской король *Луи XVIII* поручил *Гей-Люссаку* разработать способ защиты театральных декораций и реквизита от пожара, и ученый предложил пропитывать их раствором смеси буры, фосфата и хлорида аммония. Аналогичный состав использовали в те же годы братья *Монгольфье* для пропитки ткани воздушного шара.

Так издавна возникли два основных способа защиты органических полимеров от действия огня. Первый, назовем его *пирейским*, — обработка, пропитка полимера минеральной солью. Этот способ инертный: соль не гасит огня, она лишь препятствует его распространению от одного волокна полимера к другому, укрывая их как бы

корочкой. Второй — способ Гей-Люссака — состоит в обработке полимера веществом, разлагающимся под действием огня с выделением негорючих газов. Последние создают над поверхностью материала защитную газовую подушку, разбавляющую выделяющиеся летучие продукты термодеструкции и препятствуют доступу кислорода к полимеру; в результате пламя не может разрастись и гаснет. Кроме того, в обоих случаях часть тепла, подведенного к полимерному материалу, тратится на вещество, используемое для обработки. При первом способе это происходит за счет теплоемкости вещества, а во втором — еще и за счет теплоты его разложения. Оба способа довольно широко применяются и в наши дни. Например, японская фирма Асахи запатентовала в 1971 г. способ защиты синтетических смол от действия огня путем механического смешения их с 25—30% спликата натрия (пирейский способ).

Быстрое расширение производства и применения пластмасс при всех положительных качествах этих материалов привело к тому, что в промышленности и быту резко возросла опасность пожаров. Почти все пластмассы и другие полимерные материалы горят лучше, чем дерево. В США, например, пожароопасность синтетических материалов признана национальной опасностью: только за 1975 г. пожары в этой стране причинили материальный ущерб на сумму более 4 млрд. долларов и стоили жизни 12 000 человек. Начавшись в одном помещении, огонь быстро распространяется по всему зданию: ведь все здания насквозь пронизаны электропроводкой, все прохода в полимерной изоляции, а она горюча. В современных домах как бы созданы специальные каналы для распространения пожаров. Проблема негорючести, огнестойкости полимерных материалов стала неотъемлемой частью процесса роста производства и применения синтетических полимеров.

Пирейский способ явно не справлялся с этой задачей. Смешивать полимер с минеральными добавками — значит ухудшать его свойства, прочностные и электрофизические. Да и не все полимеры можно защитить от огня этим способом. Пришлось развивать метод Гей-Люссака. Сотни различных солей, разлагающихся под действием огня с выделением негорючих газов, были испытаны в качестве огнегасящих добавок к полимерам. Этим добавкам присвоено общее название «ретарданты» или «антипирены».

К числу наиболее эффективных ретардантов относятся галоидные соединения — органические и неорганические.

Но сам по себе метод Гей-Люссака, защита горючего материала подушкой из негорючих газов, тоже вскоре перестал удовлетворять современного потребителя. А вдруг, например, сквозняк сдует эту подушку, значит, материал снова загорится? Пришлось детально вникать в то, как образуется и поддерживается пламя. Тут решающую роль сыграла теория цепных процессов академика Н. Н. Семёнова. Пламя поддерживается и развивается не только потому, что его постоянно подкармливают новые порции горючих летучих продуктов термодеструкции полимера, но и потому, что в самом пламени имеется множество свободных радикалов, возникающих и размножающихся в цепных реакциях окисления горючих веществ. Главную роль при этом играют гидроксильные радикалы. Если бы удалось их всех уничтожить — пламя само погасло бы. Отличной ловушкой для таких радикалов оказались соединения трехвалентного фосфора или сурьмы. Чтобы эти соединения смогли проникнуть из твердого вещества в зону пламени, их снабдили спутниками — атомами галогенов. Соединения фосфора и сурьмы в сочетании с галоидсодержащими соединениями оказались необычайно эффективным огнегасящим средством. Так, обычный полиэтилен становится огнестойким, если к нему добавлено 40% хлора или 20% окиси сурьмы или смесь 10% хлора и 5% окиси сурьмы. Хлор и окись сурьмы усиливают действие друг друга, в химии это называется синэргическим эффектом.

Не менее эффективны и другие парные ловушки для гидроксильных радикалов: хлор или бром с фосфором, тиомочевинной, мышьяком, висмутом и т. д. Так, например, производные тиомочевины, разработанные японской фирмой Мицубиси, особенно пригодны для защиты тканей. Обработанные этими ретардантами хлопчатобумажные, полиэфирные, полиамидные и другие ткани даже после 10-кратной стирки, хотя и обугливаются в пламени газовой горелки, но вынутые из пламени не горят и не тлеют.

Однако у всех этих ретардантов имеется один общий существенный недостаток. Пары и газы, выделяющиеся при термическом разложении ретардантов и гасящие пламя, дурно пахнут, раздражают слизистые оболочки, а иногда

даже ядовиты. Поэтому параллельно совершенствованию ретардантов продолжались поисковые работы по упрочнению химической структуры самого полимера.

Прежде всего огнестойкости можно было ожидать от линейных фторированных полимеров. И действительно, огнестойкие поверхностные покрытия в авиации, кораблестроении, легкой промышленности, радиоэлектронике и других областях изготавливают из сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом. Эти сополимеры практически негорючи: например, пламя автогенной горелки за 45 сек прожигает сквозную дыру в алюминиевой пластинке толщиной около 1 мм, а в такой же пластинке с покрытием из сополимера — не раньше чем через 10—15 мин. Однако при этом, как и в случае других фторированных полимеров, выделяются удушливые и ядовитые газы.

Дальнейшее развитие огнестойких полимеров шло по пути синтеза и применения циклоцепных полимеров. Ароматический полиэфир ямболен, выпускаемый в Болгарии, используется для одежды пожарников; для тех же целей хорошо зарекомендовал себя полипарааксилитлен. Полиэфирный лак на основе циклоцепного полимера, разработанный в ГИПИЛКП, хорошо защищает полированную поверхность мебели не только от упавшей горячей сигареты, но и от пролитого горящего спирта; этот же лак применяют при изготовлении противопожарных огнестойких переборок. Бумага и другие целлюлозные материалы загораются при 232°. А вот ароматические полиамиды выдерживают 400—425° в этих же условиях; они не только не горят, но и почти не обугливаются. Циклоцепной полимер, не содержащий СН-групп, ведет себя при 600° совершенно одинаково на воздухе и в атмосфере чистого азота.

Таким образом, современное развитие огнестойких полимеров идет двумя путями — совершенствованием или ретардантов или химической структуры полимера; в последнем случае применяются те же принципы, что и при создании термостойких полимеров. Правда, до лестничных и полисопряженных структур здесь дело еще не дошло, но, видимо, дойдет в ближайшее время.

Аналогичные принципы применимы и для совершенствования термической устойчивости так называемых функциональных жидкостей. Термин этот не общепринят, но он правильно отражает суть дела. В современной тех-

нике очень часто работающим материалом служат жидкости. Несмотря на разнообразие областей применения, к этим жидкостям во многих случаях предъявляются одни и те же требования, в частности они должны иметь стабильную вязкость, термостойкость, определенную плотность и т. д. Большинство функциональных жидкостей, применяемых в настоящее время, представляют собой природные или синтетические олигомеры, обязанные своим названием греческому слову «олио» — масло; по консистенции олигомеры действительно напоминают масла. Олигомеры — жидкие полимеры со степенью полимеризации, как правило, 10—20. Они заменили собой издавна применяемые в качестве функциональных жидкостей растительные масла или низкоплавкие животные жиры.

Даже в самой передовой области техники, в ядерной энергетике, функциональной жидкостью чаще всего служат олигомеры. На атомной электростанции при реакции распада урана или ядерного топлива выделяется тепловая энергия, и ее требуется отводить из радиоактивной зоны. Вначале для этого использовали воду, но она, побывав в активной зоне, сама становилась радиоактивной, так же как низкоплавкие металлы и сплавы. Кроме того, вода и жидкие металлы в горячем состоянии вызывают коррозию, разрушение аппаратуры. Все оборудование приходилось делать из специальных коррозионно-устойчивых материалов, что усложняло и удорожало конструкцию.

Применение органических теплоносителей позволило использовать в качестве конструкционных материалов обычные углеродистые стали, работать при меньших давлениях, не бояться наведенной радиации, реже менять и очищать теплоноситель. В 1964 г. уже работало и проектировалось более 20 атомных энергетических установок на органических теплоносителях. Особенно ценным преимуществом последних оказалось то, что появилась возможность создавать одноконтурные АЭС. Но при этом требования к теплоносителям весьма жесткие: они не должны существенно изменяться под действием радиации и корродировать оборудование; должны иметь высокую термическую стабильность и достаточно большую теплоемкость, быть сравнительно дешевыми и достаточно доступными. Органические теплоносители с подобным комплексом свойств (исключая радиационную стабильность) требовались и многим другим отраслям на-

родного хозяйства, но для АЭС они оказались просто незаменимыми.

Радиационная стабильность на первых порах предопределила преимущественный выбор углеводородов — некорродирующих, достаточно теплоемких и вполне доступных. Первым органическим теплоносителем был газойль — смесь линейных алифатических углеводородов. Но он пригоден лишь тогда, когда температура в первом контуре не превышает 250°. При переходе к 350°, а затем к 400° газойль заменили сначала фторированные углеводороды, а затем эти же соединения, но с встроенными в их цепь бензольными кольцами. Таким образом, произошел переход от линейных органических теплоносителей к циклоцепным олигомерам. Сейчас наиболее распространенные теплоносители — олигофенилены, содержащие в цепи до шести бензольных ядер. Применяются и более короткие олигомеры, например стандартный американский теплоноситель даутерм, содержащий 26,5% дифенила и 73,5% дифенилового эфира. Однако в последние годы он все более вытесняется смесью дифенилового эфира гидрохинона с дифениловым эфиром феноксифенола и другими олигофениленоксидами.

Большой интерес энергетиков вызывают алкильные производные полиароматических углеводородов. На первых стадиях термовоздействия при наличии активного излучения вязкость этих теплоносителей может возрасти в 30 раз, но затем она долгое время остается неизменной. Что касается лестничных структур, то они пока не нашли своего применения в качестве органических теплоносителей, по это явно дело ближайшего будущего.

К другому типу функциональных жидкостей относятся жидкости, используемые в гидравлических системах. Шасси самолета, гидравлическая коробка скоростей в автомобиле, мощные гидравлические прессы — вот три произвольно выбранные области, где нельзя обойтись без гидравлических жидкостей. Первой гидравлической жидкостью была вода, поэтому и название произошло от латинского корня «гидро» — вода. Однако кроме общедоступности и практической несжимаемости вода не имеет никаких особых преимуществ перед другими жидкостями. Зато у нее есть много недостатков, например корродирующее действие, очень узкий диапазон рабочих температур и др.

Переход к органическим жидкостям, как и в случае теплоносителей, позволил значительно улучшить работу гидравлических систем. Вначале главенствующее место здесь заняли те же линейные углеводороды, затем, по мере повышения рабочих температур, волей-неволей пришлось прибегать к циклопепным, гетероцепным и подобным олигомерам.

Приблизительно такая же эволюция произошла и с третьим типом функциональных жидкостей — со смазочными маслами. Смазка — неперменный атрибут цивилизации. Почти 4000 лет назад в Древнем Египте в ступицы колесниц и под полозья салазок, перевозящих тяжести, заливали смазочное масло. С тех пор до середины XIX в. все механизмы смазывали растительными маслами, реже — маслами животного происхождения. Середина XIX в. ознаменована началом крупного централизованного машинного производства. Для смазки машин природных масел стало не хватать; кроме того, они были дороги, непостоянны по составу и свойствам. Начались поиски сырья и технологии для крупного производства смазочных материалов с гарантированным качеством. В 1849 г. американец Кайер впервые разработал технологию перегонки нефти, выделил осветительный керосин и получил в остатке маслянистую смесь, пригодную для смазки. Вслед за ним В. И. Карзин организовал в Нижнем Новгороде, Ярославле и Баку крупные производства дешевых нефтяных масел, которые быстро стали вытеснять природные. Некоторое время с продуктами переработки нефти пытались конкурировать продукты переработки угля, но безуспешно. Нефть быстро вытесняла всех конкурентов. Сейчас мировое ежегодное производство смазочных масел из нефти достигает 20 млн. т. Масла эти — линейные углеводороды с длиной цепи до 100 звеньев — вполне могут считаться линейными олигомерами. Кстати, продукты олигомеризации этилена по Циглеру ни в чем не уступают маслам, полученным из природной нефти.

Однако олигомерные масла уже доживают свой век: слишком много у них недостатков и прежде всего — низкая термостойкость. Как сказал один популярный поэт: «Наступила эпоха больших скоростей, все несутся вперед без оглядки». Чем выше скорости движения любого механизма, тем больше тепла выделяется в его узлах тре-

ния, тем сильнее они нагреваются и, следовательно, тем жестче становятся требования к смазкам. С повышением температуры снижается вязкость почти всех органических веществ. В случае смазочных материалов это приводит к тому, что они вытекают из узлов трения, прослойка между трущимися деталями становится слишком тонкой и не предохраняет детали от изнашивания. Во избежание этого стали готовить консистентные смазки, т. е. к маслам начали добавлять загустители, минеральные вещества и т. п. Но кроме разжижения смазок повышение температуры влекло за собой и другое неприятное явление: термодеструкцию. Хорошо еще, если обрывки деструктировавшей молекулы при этом улетучиваются. Хуже, когда они начинают реагировать друг с другом или с рабочей поверхностью. Усиливается износ, повышается трение, температура, а там и до аварии недалеко. С термической деструкцией смазок пытались бороться главным образом путем введения различных противостарителей, антиоксидантов и других присадок. Путь, конечно, эффективный, но только до определенной границы. На смену природным смазочным маслам все упорнее идут синтетические смазки с более прочными, термически стойкими молекулами. Пока их производство невелико, применяются они лишь в специальных критических случаях, но с каждым годом таких случаев становится все больше, и спрос на синтетические смазки растет.

Отметим, что эволюция химического строения молекул смазочных масел следует все по тому же, знакомому нам пути: от линейных углеводородов в природных и синтетических маслах и нефтепродуктах к синтетическим фторированным углеводородам, к линейным гетероцепным олигомерам типа полифенилсилоксанов и далее — к циклоцепным олигомерам типа полифениловых эфиров. Уже сейчас некоторые синтетические смазки практически не нуждаются в присадках для предотвращения термоокислительной деструкции. Полифениловые эфиры, например, способны работать при  $315^{\circ}$  до 10 000 часов, почти не изменяя своей вязкости. Очевидно, что и здесь дальнейшее развитие будет связано с совершенствованием циклоцепной структуры, а затем — с переходом к более жесткой лестничной и полисопряженной. Это будет соответствовать требованиям техники завтрашнего дня, по-скольку, согласно некоторым теоретическим представле-

ниям о смазочных явлениях, смазка повышенной жесткости более эффективна.

Кроме этих трех типов функциональных жидкостей, существуют и другие, например масла в вакуумных насосах, эмульсии в металлорежущих станках и т. д. Можно ожидать, что в будущем человечество найдет и новые области применения жидким веществам, и тогда законы, связывающие химическое строение молекул этих веществ и свойства этих материалов, приобретут еще большее значение, ибо только знание этих законов обеспечивает возможность получения материалов с заданными свойствами.

В отдельных случаях термостойкие полимеры и олигомеры связаны еще более тесными узами: они попросту могут превращаться друг в друга. С одной стороны, с помощью сравнительно несложных химических реакций несколько десятков молекул олигомера можно сшить в одну макромолекулу полимера. Если связи швов не слабее связей в исходных молекулах, полимер будет таким же термостойким. Это убедительно доказано работами В. А. Сергеева и польской ученой М. Токаржевской, приготовивших серию термостойких полимеров на основе олигофениленоксидов. С другой стороны, направленная деструкция полимера зачастую приводит к образованию смеси олигомеров, вполне пригодных для практического использования в качестве функциональных жидкостей.

## ТЕРМОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИИ

Полимеры несомненно станут одной из основ материальной культуры человека.

*Академик Н. Н. Семенов*

На практике термостойкие полимеры почти никогда в чистом виде не применяются. Для продления срока службы к полимеру добавляют противостарители; для облегчения переработки и для модификации эксплуатационных свойств, например для увеличения гибкости, — пласти-

фикаторы и мягчители; для удовлетворения эстетических запросов потребителя — красители и пигменты. Для получения электропроводящих материалов полимеры смешивают с наполнителями — порошкообразными металлами, сажей и т. п.

Но это частные случаи использования наполнителей, в общем же случае введение наполнителей в состав пластмассовой смеси обычно преследует две цели: во-первых, удешевить смесь (наполнители намного дешевле пленкообразующих полимеров), во-вторых, изменить механическую прочность. Например, смеси каучука с сажей, как правило, в 2—5 раз прочнее самих каучуков. Но не всегда обязательно повышение прочности, иногда ее можно и снизить. Так, для резиновых галош не нужна очень высокая прочность; и в таких случаях к каучуку добавляют немного сажи и большое количество инертного каолина. Для автомобильных и авиационных шин, конечно, требуется наивысшая прочность и в смеси вводят сажи, обладающие максимальными усиливающими свойствами.

Наполнители, повышающие прочность полимера, называются усиливающими или активными. К ним относятся многочисленные сажи разных марок, многие окислы металлов, некоторые порошкообразные металлы и неметаллы, ряд алумосиликатов и окись кремния, получившая название «белой сажи».

Введение в полимер наполнителей изменяет не только показатели прочности при растяжении и изгибе, но и повышает его твердость, снижает эластичность, сильно изменяет электрофизические и химические свойства и, конечно, заметно влияет на термостойкость. Как правило, это влияние сказывается в повышении термической стабильности материала. Прежде всего это объясняется более высокой термостойкостью самих наполнителей. Например, стекловолокно, часто используемое в качестве наполнителя для пластмасс, размягчается при  $700\text{--}840^\circ$ , бериллиевое волокно — при  $1280^\circ$ , кварцевое —  $1660^\circ$ , нитридные кристаллы окиси алюминия —  $2040^\circ$ , борное волокно —  $2300^\circ$ . Конечно, термостойкость пластмассы, представляющей собой полимер, смешанный с волокнами, не аддитивна, но все же намного выше, чем у чистого полимера. Прежде всего повышение термостойкости смеси обусловлено более равномерным распределением поступающего тепла благодаря высокой теплопроводности напол-

нителя. Другой фактор, повышающий термостойкость композиции, — химическое взаимодействие наполнителя с продуктами деструкции полимера. Обрывки макромолекул, получившиеся при первичном разрыве, могут присоединиться к наполнителю, в результате чего вместо обычного распада материала происходит его сшивка. Такое явление называют обрывом на поверхности наполнителя кинетических цепей деструкции полимера; оно способно существенно повысить термостойкость материала.

Не менее важным фактором повышения термостойкости смесей служат изменения и повышение упорядоченности надмолекулярных структур полимера. Сначала на поверхности частиц наполнителя, а затем и в пространстве между частицами, полимер может сорбироваться в форме тончайшей пленки с ориентированным расположением макромолекул. Пленочное, до некоторой степени упорядоченное состояние существенно повышает термостойкость полимера (вспомните эффект клетки).

Взаимодействие полимеров с наполнителями — сложное и еще не до конца изученное явление. Раньше считалось, что существенные изменения возможны только при больших дозировках наполнителей. Но несколько лет назад в лаборатории В. А. Каргина было показано, что добавление к расплавам полимеров ничтожных количеств микроскопических частиц со специфической кристаллической структурой и активной поверхностью способно совершенно изменить ход структурообразования полимера при его затвердевании. Эти микропримеси получили название зародышей кристаллизации. Если полимер химически чист, его свойства можно регулировать подбором таких зародышей. Но слишком часто в процессе получения и переработки полимера в него попадают самые различные примеси, в том числе и те, которые способны вызывать нежелательные изменения микроструктуры, а значит, и свойств. Борьба с загрязнениями полимеров — одна из основных задач современной технологии, связанных с повышением культуры химического производства, обеспечением высокого качества промышленных продуктов.

Бывают случаи, когда наполнители выполняют в составе полимерных композиций самые неожиданные функции. Например, они могут служить антиоксидантами: сажа в смеси с полиэтиленом не только упрочняет его, но и в какой-то мере защищает от окислительной деструкции.

В твердом ракетном топливе связующим обычно служат каучуки, а наполнителями — перхлорат или нитрат аммония и высокодисперсный порошок элементарного бора, алюминия или кремния. Таким образом, в данной пластмассовой композиции наполнители оказываются основными рабочими веществами — горючим и окислителем.

Такую же роль играют наполнители, красители и органические минеральные пигменты в лаках и красках. Связующими в этих композициях являются продукты полимеризации ненасыщенных жирных кислот (олифа) или различные синтетические полимеры, особенно полиэферы и полидиены, а также нитроцеллюлоза. Алмазную пыль, порошок карборунда и другие высокодисперсные и очень твердые порошкообразные материалы смешивают с фенолформальдегидными смолами, отверждают в прессах и получают отличный абразивный и шлифовальный инструмент.

Интересный случай сложного взаимодействия термостойкого полимера со связующим был описан в 1972 г. в журнале «Карбон». Требовалось получить крупные блоки графита, и химики справились с этой задачей, применив обычные методы технологии переработки пластмасс к специальной композиционной системе.

Долгое время считалось, что в природе существует три аллотропические формы чистого углерода: пространственно упорядоченный алмаз; графит с атомами, расположенными по параллельным плоскостям; сажа с хаотическим расположением атомов. Несколько лет назад группа советских химиков в Институте элементоорганических соединений АН СССР создала в лабораторных условиях еще одну кристаллическую форму углерода, имевшего вид тончайших палочек. Атомы углерода в этой аллотропической форме упорядочены лишь в одном направлении. По сути дела, это линейный полисопряженный полимер чистого углерода. Вскоре эта форма (ее назвали карбин) была найдена в природе — в кратере Рис, в составе метеоритов. Однако природных форм углерода не стало четыре; более тщательное изучение сажи показало, что она состоит из мельчайших изломанных графитовых чешуек.

Графит — очень ценный материал. Традиционной областью его использования была и остается электротехника, но в последние десятилетия графит стал необходимым и незаменимым материалом в самых новейших

областях человеческой деятельности. Без графитовых замедлителей трудно построить атомную электростанцию. Без графитовых сопел и рулей не взлетит ракета. Она же не сможет пробить атмосферу, если графитово-полимерный аблатор не защитит ее носовой части. Графит нужен химикам для футеровки реакторов, литейщикам — для форм и т. д. Однако кускового графита в природе не так-то много, значит, надо делать искусственный. Казалось бы, это просто: смешать сажу с какой-нибудь смолой, запечь ее в форме, хорошенько прожарить — и графитовое изделие готово. Но материал, полученный этим способом, неплотен, непрочен, неоднороден. Только под давлением тысяч атмосфер удается спечь сажесмоляную композицию так, чтобы получился хороший графит. Но тогда он недешев.

Значительные успехи были достигнуты в получении углеродных волокон из целлюлозы и синтетических полимеров. При этом обнаружилось, что высокотемпературная (более 2000°) термообработка подобных волокон при нормальном давлении, но без доступа воздуха приводит к полной графитизации.

Применение синтетических полимеров вместо природных смол сдвинуло с мертвой точки опыты по получению искусственного блочного графита. Спекание сажи происходит при температуре около тысячи градусов. Обычные синтетические полимеры или совсем не выдерживали такого нагрева (деструктировали и испарялись), или образовывали вспененную углеродистую массу. Ни в том, ни в другом случае графитовые микрочастицы не могли упорядочиться, притереться друг к другу, стать монолитной и однородной массой. Тогда обратились к термостойким полимерам, и с каждым опытом качество графитовых блоков стало улучшаться. Калифорнийские исследователи лос-аламосской лаборатории решили использовать для этой цели серию полимеров полиариленовой структуры, приготовленных по методу Ковачича. Полимер, синтезированный из пирена, был смешан с сажей, смесь спрессована при 400 атм и затем прогрета при постепенном повышении температуры до 2800°. Полученный графит оказался крепче, плотнее, однороднее любого из приготовленных до сих пор искусственных графитов. Он почти ни в чем не уступал лучшим образцам природного кускового графита и был достаточно дешев. Техно-

логия его получения настолько проста, что уже скоро можно будет начать массовое промышленное производство искусственного графита для любых целей — от учебных карандашей до атомных электростанций.

Конечно, в строгом смысле этот материал нельзя считать пластической массой. Но получен он из тех же компонентов, что и многие пластические массы: связующий — термопластичный полимер и наполнитель — сажа. Технология его приготовления (смешение, прессование, термообработка) мало отличается от технологии переработки обычных полимерных композиций. Поэтому синтезированный таким образом блочный графит, очевидно, можно считать предельным случаем термостойкого полимерного композиционного материала.

Карбонизованные волокна и ткани без вреда для себя выдерживают действие пламени обычной газовой горелки. А вот волокно энкатерм голландской фирмы Акзо само по себе и в виде ткани не менее 20 сек выдерживает действие пламенной струи ракетного двигателя! Конечно, 20 сек не так уж и много, но ведь до сих пор ни один синтетический полимер не выдерживал и 4 сек.

Очевидно все же, что органические полимеры — линейные, циклоцепные, даже лестничные и полисопряженные — приближаются к своему пределу термостойкости. Недаром в большинстве крупных полимерных лабораторий мира в последние годы все настойчивей ведутся поиски полимеров с неорганической главной цепью — боразолы, фосфиноборины, сплазаны, фосфазены, металло-силоксаны и многие другие. Подобные полимеры, хотя и обнадёживают, но до практического применения пока далеки. От всех них требуются не только высокая термостойкость, но и механическая прочность, хотя бы небольшая эластичность, удобство переработки и стабильность формы. В связи с этим решение проблемы получения термостойких материалов с заданным комплексом перечисленных свойств будет, по-видимому, компромиссным: сочетание в конструкции макромолекул органических и неорганических элементов, а затем создание композиционных материалов на основе полученных полимеров.

Проблема материалов, пригодных для преодоления тепловых барьеров, волнует не только химиков-полимерщиков. Очень во многих областях современной человеческой деятельности повышение рабочей температуры

могло бы привести к повышению коэффициента полезного действия отдельных узлов и целых сложных установок и систем.

Основными источниками тепла в технических процессах, по-видимому, следует считать: двигатели внутреннего и внешнего сгорания, электрогенераторы и электродвигатели, трение о среду и трение деталей друг о друга, теплоперенос в энергетических установках и химических реакторах. К прочим источникам тепла следует отнести: глубинное тепло Земли, теплоту, выделяющуюся в результате превращения различных видов лучистой энергии, теплоту, связанную с высокой температурой проведения технологических процессов, например в металлургии, и т. д. Где выделяется тепло, там нагревается материал, следовательно, надо знать, как он поведет себя при повышении температуры.

Во всех этих случаях материал, испытывающий тепловую нагрузку, может сохранить неизменными и форму, и химический состав; может потерять форму без изменения химического состава (назовем это плавлением); может претерпеть глубокое химическое разрушение (назовем это разложением). Для каждого материала, естественно, существуют температурные критические пределы сохранения химической структуры ( $T_{г.а.з.}$ ) и формы ( $T_{пл.}$ ). В зависимости от приложенной механической нагрузки  $T_{пл.}$  может снизиться, но при рассмотрении свойств материала в первом приближении этим снижением можно пренебречь.

Итак, для каждого материала существуют два критических уровня —  $T_{г.а.з.}$  и  $T_{пл.}$ . В зависимости от их соотношения все материалы, применяемые ныне, и все, какие когда-либо будут применяться (кроме жидких и газообразных), подразделяются на две большие группы. Первую группу материалов можно условно назвать «термопласты»: это материалы, у которых  $T_{пл.}$  ниже  $T_{г.а.з.}$ . К данной группе относятся термопластичные полимеры, металлы, стекло, многие виды керамики и др. Вторую группу составляют материалы, у которых  $T_{пл.}$  выше  $T_{г.а.з.}$ , т. е. те, которые начинают разлагаться, не плавясь. В эту группу, очевидно, входят дерево, некоторые виды керамики, бетон, терморезистивные полимеры и пр. Есть еще материалы, у которых  $T_{пл.} = T_{г.а.з.}$ . В твердом виде они не разлагаются, но начинают разрушаться сразу, как

только нагреются до температуры размягчения; для общности мы отнесем их ко второй группе.

В композиционных материалах, естественно, могут быть смешаны материалы обеих групп. В смесях материалы первой группы обычно называют связующими, второй — наполнителями. (Правда, строители терморезистивный цемент называют связующим, а термопластичный песок — наполнителем, но это исключение, которое подтверждает правило.) К сожалению, даже хорошо зная все свойства компонентов, нельзя предсказать, к какой группе будет принадлежать композиция, содержащая эти компоненты. Прогнозирование свойств композиционных материалов — одна из тех фундаментальных задач, которые предстоит решать в ближайшем будущем. До сих пор все попытки такого прогнозирования были эмпирическими и во многих случаях неудачными.

Все новые виды композиций появляются постоянно. Например, в Гомеле, в Институте механики металло-полимерных систем недавно был получен совсем необычный гибрид: сплав металла с полимером. В этом сплаве металл и полимер распределены друг в друге на атомно-молекулярном уровне. Правда, такой вид композиционного материала пока удалось получить лишь для одной пары: полиэтилен — свинец. Но, как говорится, лиха беда начало. Само существование сплава свидетельствует, что изучение существующих и новых композиционных материалов чрезвычайно перспективно, а возможности получения и применения их очень широки.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОСТИ

Экспериментальные открытия — непосредственный источник научного прогресса.

*Ю. В. Ходаков*

До сих пор речь шла о термостойкости различных полимеров и композиционных материалов на их основе. Однако четкого определения, что такое термостойкость, не

было дано. Это не случайно. Дело в том, что разнообразие технических применений материалов в различных областях техники влечет за собой и расхождения в понимании термина «термостойкость». Электротехники и инженеры-конструкторы, пожарники и другие специалисты изобретают свои специфические термины, такие, как температуростойкость, жаростойкость, теплостойкость. Общий смысл этих терминов сводится к тому, что все мы интуитивно подразумеваем, говоря о термостойкости.

Даже в тех случаях, когда речь идет только о полимерных материалах, нет еще четкого определения, что же, собственно, такое их термостойкость. Существует целый ряд объяснений этого термина. Вот некоторые из них: «Термостойкость — та предельная температура, при которой полимер теряет свою механическую прочность под действием той или иной нагрузки»; «Термостойкость — способность материала длительно сохранять свой состав и свойства при термическом воздействии»; «Термостойкость — та предельная температура, при которой происходит изменение химической структуры полимерных материалов, отражающееся на их свойствах». Если вдуматься в эти определения, то можно прийти к выводу, что автор первого работал только с термопластами, второго — с композиционными материалами, третьего — с терморезистивными полимерами.

Обобщая все определения, следует сказать, что главная характеристика термостойкости — сохранение химической структуры, так как термодеструкция того или иного полимера заключается прежде всего в разрушении его молекул. Но если есть разрушение — есть и продукты этого процесса, и для выяснения механизма деструктивных процессов надо тщательно изучать эти продукты. И действительно, качественное исследование продуктов деструкции всегда было одной из основных задач химиков. Сначала собирают в специальную ловушку, потом разделяют химическими и физико-химическими методами, устанавливают молекулярные веса, химическое строение и т. д. Не менее важное значение имеет количественное определение каждого продукта или хотя бы их смеси.

Исследование процессов термической деструкции полимеров обычно начинают с определения самого важного показателя — изменения веса образца при его нагрева-

нии. Этот метод исследования термодеструкции химических соединений называется термогравиметрией. По сути дела, именно термогравиметрией пользовался М. В. Ломоносов в знаменитых опытах по проверке теории флогистона. Для исследования полимеров этот метод начал систематически применяться с начала нашего века, но с тех пор его значительно усовершенствовали. Сконструированы приборы, позволяющие проводить опыты на образцах весом от 3 мг до 10 г на воздухе, в атмосфере инертных газов или в вакууме; при различных скоростях нагрева: от постоянной температуры в течение всего опыта до нагрева на  $1000^{\circ}$  за несколько секунд (метод теплового удара). Приборы эти оснащены множеством средств автоматизации: устройствами, регулирующими условия опыта, записывающими кривую изменения веса во времени и даже дифференцирующими эту кривую, чтобы можно было определять скорость процесса в любой момент.

Как известно, скорость химических реакций возрастает с повышением температуры. Точно так же будет возрастать скорость деструктивных процессов, а следовательно, и изменение веса образца, изучаемого методом термогравиметрии. Одинакового изменения веса можно достигнуть или быстро при высокой температуре, или медленно — при низкой. Эта особенность термодеструктивных процессов повлекла за собой развитие двух методически различных методов термогравиметрии. По первому методу образец нагревают, изменяя его температуру по заранее избранному режиму, например ступенчато, линейно или по иному закону. Такое исследование называют динамической термогравиметрией. Другой метод — статическая термогравиметрия — основан на наблюдении за изменением веса серии образцов, каждого при определенной постоянной температуре. Поэтому ее чаще называют изотермической.

Термогравиметрические опыты по обоим методам проводят в специальных приборах, термовесах. В простейшем варианте это обычные весы с коромыслом, к одному концу которого прикреплена фарфоровая, кварцевая или платиновая чашечка. В чашечку помещают точную навеску исследуемого вещества, уравнивают гириями на другом конце коромысла, затем вводят чашечку с образцом в нагревательную печь и регистрируют отклоне-

ния стрелки весов. При изотермической термогравиметрии поддерживают постоянную температуру печи в течение всего опыта, иногда несколько часов. При динамической — регулируют нагрев печи так, как было задумано. Конструкции термовесов могут сильно отличаться. Например, можно вообще обойтись без весов и коромысла. В кварцевую трубку помещают спираль из кварцевой нити, к которой подвешивают чашечку с образцом. По мере деструкции испытуемого образца чашечка становится легче, спираль сжимается, ее сокращения измеряют по заранее отградуированной шкале и записывают. В других, более сложных вариантах внутрь образца вводят термопару, провода которой выводят так, чтобы они не влияли на показания весов. Весы с образцом помещают в герметичный кожух, чтобы полностью улавливать все продукты деструктивного процесса.

Данные, полученные из термогравиметрических экспериментов, подвергают специальной математической обработке, позволяющей выяснить, какое именно место макромолекулы наиболее слабое, откуда начинается термодеструкция с образованием летучих продуктов. Например, надо выяснить, начинается ли деструкция по закону случая или с концевых групп. Берут несколько образцов одного и того же полимера, но с разным молекулярным весом, и подвергают их термогравиметрии в одинаковых условиях, а затем строят график зависимости начальной скорости деструкции от молекулярного веса. Если этот график — прямая линия, параллельная оси абсцисс, значит, мы имеем дело с иницированием по закону случая, а если начальная скорость обратно пропорциональна молекулярному весу — иницирование в концевых группах. Сейчас разработаны методы расчета и формулы, позволяющие выявить и более сложные закономерности деструктивных процессов, исходя из термогравиметрических данных.

Но бывают случаи, когда выделение низкомолекулярных летучих продуктов термодеструкции начинается позже разрушения основной структуры. Объясняется это тем, что макромолекулы могут разлагаться на крупные куски — они не летучи, но свойства их уже отличны от свойств исходного материала. Тут уже используют методы калориметрии и ее разновидностей — дифференциальный термический анализ, сканирующую калоримет-

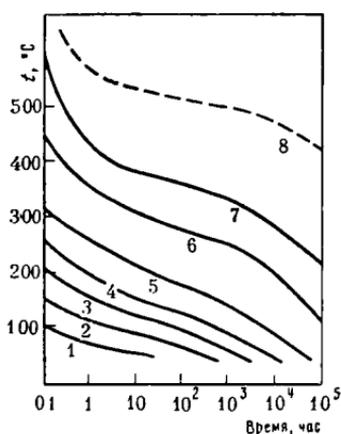
рию и др. Ведь любой химический процесс идет с поглощением или выделением тепла. В связи с этим температура внутри испытуемого образца может чуть-чуть отличаться от температуры эталона, который нагревается в идентичных условиях, но не претерпевает никаких химических изменений. Эту разницу температур можно измерить. В нагреватель помещают два тигля с одинаковыми навесками эталона и испытуемого вещества. В каждый тигель погружают термопары и подключают их к электронному регистратору так, чтобы фиксировалась только разница температур внутри эталона и образца. Если температура образца чуть выше, идет экзотермический процесс, если ниже — эндотермический. Наблюдая за тепловыми эффектами, можно составить определенные представления об основных химических реакциях термодеструкции.

Не менее важную информацию дают методы термомеханического анализа. Влияние температуры на предел прочности полимерного образца, его твердость, упругость и другие свойства позволяют судить не только о деструктивных процессах, но и о том, каково будет поведение материала в условиях практического применения.

Во всех этих методах чрезвычайно важную роль играет фактор времени. Полимер может начать разлагаться, скажем, при  $300^{\circ}$ , но разложение это может идти медленно или быстро. При медленном разложении изделие из этого полимера может послужить какое-то время — от нескольких минут до часов и суток. При быстром разложении применять его в долгодействующих установках нельзя.

На диаграмме рис. 10 показана зависимость свойств многих классов синтетических полимеров от времени и температуры. За основной критерий здесь избрана температура, при которой полимер в течение данного отрезка времени сохраняет по меньшей мере 50% исходных значений свойств — прочности, твердости, иногда веса и т. п. Как видно из диаграммы, все основные закономерности зависимости изменения свойств полимеров от их химической структуры подтверждаются.

Все указанные нами методы изучения термодеструкции полимеров и полимерных систем, конечно, дают однозначный ответ о механизме деструкции лишь в простейших случаях. В сложной композиционной системе,



- 1 — полиолефины, алифатические полиамиды, поливинилхлорид, полиуретаны;
- 2 — полиацетали, хлорированные полиэфиры, этилцеллюлоза;
- 3 — полихлортрифторэтилен, поливинилиденфторид;
- 4 — алкидные смолы, меламиноальдегидные и фенолформурольные смолы, полифениленоксид, полисульфоэфиры, поликарбонаты;
- 5 — полиакрилаты, полиэпоксиды, фенолальдегидные смолы, политетрафторэтилен;
- 6 — полиинсилилен, полибензимидазол, полифенилен;
- 7 — полиамидоимиды, полиимиды, лестничные полисилоксаны;
- 8 — полисопряженные жесткоцепные полимеры

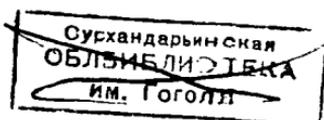
Рис. 10. Диаграмма распределения полимеров по зонам термостойкости с учетом предельной температуры и влияния длительности нагрева

да и просто в полимерах сложного строения термодеструкция может иметь весьма сложный механизм с перестройкой молекул, с рекомбинацией первичных осколков, с перекрыванием экзо- и эндотермических процессов. Чтобы во всем этом разобраться, приходится изучать термодеструкцию данного материала всеми известными методами, а зачастую изобретать на ходу новые. Это, конечно, длительная и сложная работа, но без нее нельзя точно предсказать поведение материала в условиях практического применения.

Изучить весь химический механизм деструкции в сложных многокомпонентных материалах — дело невообразимо трудное, требующее иногда многих лет работы. Поэтому приходится прибегать к эмпирическим методам изучения поведения готовых изделий и их моделей в условиях, приближенных к предполагаемым условиям эксплуатации. Такое моделирование требует от исследователя не только глубоких знаний, но и фантазии, богатого воображения и прежде всего горячего интереса к делу.

В заключение нам хочется подчеркнуть, что работа по созданию термостойких полимеров едва началась. Эта наука только выходит из эмпиризма, но впереди у нее широкие перспективы.

Кроме чисто химического направления в получении термостойких полимеров, о котором рассказывает эта книга, возможны и иные подходы к той же проблеме. Например, матричный синтез, модификация свойств полимеров под действием различных видов радиации, синергетическое, или взаимоулучшающее, взаимодействие двух полимеров и т. д. Но это уже особые вопросы, о каждом из которых можно долго и интересно рассказывать. Тема же данной книги — изложение истории и основных принципов получения термостойких полимеров химическим путем — более или менее исчерпана.



## СОДЕРЖАНИЕ

Введение . . . . .	3
Кому и зачем нужны термостойкие полимеры	17
Что такое полимеры, какие они бывают . . .	26
Что происходит при нагреве . . . . .	43
Упрочнение связей в линейных полимерах . .	49
«Лестница», «паркет» и спирополимеры . . . .	65
О двух открытиях и немного о технологии . .	74
Полимерные полупроводники . . . . .	88
Об огнестойкости и функциональных жидкостях	98
Термостойкие композиции . . . . .	106
Методы определения термостойкости . . . . .	113

---

Валерий Владимирович Копылов

### ШТУРМ ТЕПЛОГО БАРЬЕРА

Утверждено к печати редколлегией  
серии научно-популярных изданий Академии наук СССР

Редактор В. М. Тарасенко. Редактор издательства Н. Б. Прокофьева  
Художник В. М. Вовкобой. Художественный редактор И. К. Капралова  
Технический редактор В. Д. Прилепская.  
Корректоры Г. Н. Джиеова, И. С. Кляжицкая

Сдано в набор 5/1 1977 г. Подписано к печати 31/V-1977 г. Формат 84 × 108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>.  
Бумага типографская № 2. Усл. печ. л. 6,3. Уч.-изд. л. 6,3. Тираж 18000.  
Т-08576. Тип. зак. 16. Цена 38 коп.

Издательство «Наука». 117485. Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 94а  
1-я типография издательства «Наука». 199034, Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12