

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра органической химии

И.И. Журавлева, А.А. Данилин, В.А. Акопьян

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Учебное пособие

Часть V

**Природные и искусственные
полимеры**

Самара
Издательство «Самарский университет»
2007

ББК 24.7
УДК 541.6
Ж 911

Рецензент канд. техн. наук, доцент Самарского технического университета
Л.М. Тищенко

Ж 911 Журавлева И.И. **Высокомолекулярные соединения**: учебное пособие. Часть V: Природные и искусственные полимеры / И.И. Журавлева, А.А. Данилин, В.А. Акопян. – Самара: Изд-во «Самарский университет», 2007. – 324 с.

Данное учебное пособие является частью компьютерного учебного комплекса «Высокомолекулярные соединения», предназначенного для компьютерной поддержки процесса изучения курса «Высокомолекулярные соединения», читаемого студентам дневной и вечерней форм обучения химического факультета университета.

Применение компьютерных технологий обучения позволяет не только добиться саморегулирования учебной деятельности студентов, повышая уровень их обучения, но и способствует индивидуализации процесса обучения, развитию творческих возможностей обучаемого, существенно экономя при этом время преподавателя.

Кроме этого, компьютер открывает новые возможности дистанционного обучения на базе общих и локальных компьютерных сетей, что особенно важно для заочной и вечерней систем образования.

Комплекс состоит из учебного пособия, автоматизированных учебных курсов (АУК) и тренажеров. Учебное пособие содержит теоретические материалы по теме в виде учебного макета и графических иллюстраций к нему, рекомендации для преподавателей и студентов. Теоретический подход составляет основной стержень предлагаемого пособия. Он охватывает большую часть вопросов и позволяет получить достаточно ясное представление о современном уровне развития знаний по ряду важнейших разделов полимерной науки. При составлении данного пособия авторы ставили перед собой задачу, с одной стороны, показать общее в закономерностях свойств низкомолекулярных веществ и высокомолекулярных соединений, а с другой – охарактеризовать особенности веществ с большими макромолекулами.

Наличие типовых задач с решениями и контрольных вопросов в конце каждой части пособия облегчает студентам контроль за усвоением материала и закреплением теоретических знаний по изучаемому курсу.

Предлагаемый автоматизированный учебный комплекс может быть использован при самостоятельном изучении тем, при подготовке к зачетам и экзаменам, для формирования и развития практических умений при решении задач, а также для проведения контрольных работ на занятиях в компьютерном классе.

Авторы приносят благодарность Н.Г. Каменевой, канд. хим. наук, доценту Д.В. Пушкину и студентам химического факультета СамГУ О.Н. Якимовой, А.Н. Еникееву, Н.А. Редькину за помощь в подготовке рукописи к печати, а также выражают признательность д-ру хим. наук, профессору В.Н. Сереевскому за сделанные замечания и высказанные пожелания.

ББК 24.7
УДК 541.6

© Журавлева И.И., Данилин А.А., Акопян В.А., 2007
© Самарский госуниверситет, 2007
© Оформление. Изд-во «Самарский университет», 2007

Содержание

Введение.....	5
1. Описание комплекса и работа с ним.....	12
1.1. Назначение и состав комплекса.....	12
1.2. Автоматизированный учебный курс.....	13
1.3. Рекомендации по применению комплекса.....	18
1.3.1. Рекомендации студентам.....	18
1.3.2. Рекомендации для преподавателей.....	19
1.4. Краткая характеристика учебного материала.....	20
2. Биополимеры.....	24
2.1. Полисахариды.....	24
2.2. Белки.....	38
2.3. Нуклеиновые кислоты.....	69
3. Неорганические полимеры.....	100
3.1. Методы синтеза неорганических полимеров.....	101
3.1.1. Полимеризация.....	103
3.1.2. Поликонденсация.....	105
3.1.3. Поликоординация.....	108
3.2. Классификация неорганических полимеров.....	109
3.3. Полимеры I группы.....	123
3.4. Полимеры II группы.....	126
3.4.1. Полимеры бериллия.....	126
3.4.2. Полимеры магния.....	127
3.5. Полимеры III группы.....	128
3.5.1. Полимеры бора.....	128
3.5.2. Полимеры алюминия.....	135
3.5.3. Полимеры галлия, индия и талия.....	140
3.6. Полимеры IV группы.....	141
3.6.1. Полимеры углерода.....	141
3.6.2. Полимеры кремния.....	147
3.6.3. Полимеры олова.....	162
3.6.4. Полимеры германия.....	163
3.6.5. Полимеры титана и циркония.....	165
3.7. Полимеры V группы.....	167
3.7.1. Полимеры фосфора.....	167
3.7.2. Полимеры мышьяка, сурьмы и висмута.....	181

3.8. Полимеры VI группы.....	183
3.8.1. Полимеры серы.....	184
3.8.2. Полимеры селена и теллура.....	192
3.8.3. Полимеры хрома, молибдена и вольфрама.....	194
3.9. Полимеры VII и VIII групп.....	195
4. Полимерные материалы на основе природных и искусственных высокомолекулярных соединений.....	197
4.1. Волокна.....	197
4.1.1. Природные волокна растительного происхождения..	203
4.1.2. Искусственные полимеры и волокна на основе природных полисахаридов.....	206
4.1.2.1. Эфиры целлюлозы.....	206
4.1.2.2. Гидратцеллюлоза.....	225
4.1.2.3. Гидратцеллюлозные волокна.....	226
4.1.2.4. Эфиروцеллюлозные волокна.....	243
4.1.2.5. Альгинатные волокна	249
4.1.3. Природные волокна животного происхождения.....	252
4.1.4. Искусственные белковые волокна.....	260
4.1.5. Медицинские нити.....	266
4.1.6. Природные волокна минерального происхождения...	273
4.1.7. Новые типы химических волокон.....	273
4.2. Другие материалы на основе искусственных полимеров...	279
4.2.1. Гидратцеллюлозные пленки.....	279
4.2.2. Эфиروцеллюлозные пленки.....	281
4.2.3. Эфиروцеллюлозные лаки и эмали.....	283
4.2.4. Пластмассы на основе эфиров целлюлозы.....	287
4.2.5. Белковые пластики.....	291
4.2.6. Асбопластики.....	293
4.3. Природный каучук.....	296
4.3.1. Натуральный каучук.....	296
4.3.2. Гуттаперча.....	306
4.4. Природные смолы.....	309
4.5. Природные клеи и клеевые краски.....	313
Контрольные вопросы.....	318
Библиографический список.....	321

Введение

Среди многочисленных веществ, встречающихся в природе, резко выделяется группа соединений, отличающихся от других особыми физическими свойствами, высокой вязкостью растворов, способностью образовывать волокна, пленки и т.д. К этим веществам относятся целлюлоза, лигнин, пентозаны, крахмал, белки и нуклеиновые кислоты, широко распространенные в растительном и животном мире.

После длительной ожесточенной научной полемики, которая развернулась в печати в 30-х годах XX века, принято считать, что все эти вещества, а также некоторые другие, например каучук и природные смолы, состоят из молекул-гигантов, называемых макромолекулами. Поэтому все они получили общее название *высокомолекулярных соединений*.

Как выяснилось уже в настоящее время, только макромолекулы обладают комплексом свойств, необходимых для существования и функционирования живых организмов; более того, имеются веские основания полагать, что без предварительного образования высокомолекулярных соединений вообще невозможно было бы возникновение жизни на Земле.

Человек никогда не перестанет удивляться великому многообразию живой природы. Но еще более поразительны те скромные средства, которые использует природа: все богатство растительного и животного мира создано в основном из нескольких химических элементов – углерода, водорода, кислорода, азота, фосфора и серы. Что получится – пшеничный колос или гигантский кит, водоросль или пятнистый жираф, невидимая простым глазом бактерия или человек – в конечном счете определяется лишь различным сочетанием и количеством сравнительно несложных органических звеньев – нуклеотидов в молекуле дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) или гена. В длинных цепочках ДНК заложена программа для синтеза белков, неизменных участников всех химических процессов, протекающих в клетках.

Подобно тому, как из 33 букв алфавита складываются тысячи различных слов, молекулы ДНК через своих посредников РНК составляют из молекул двух десятков аминокислот миллиарды белковых макромолекул с самыми разнообразными функциями. Каждая клетка организма содержит множество необходимых ей белков, одни из которых у всех клеток общие, другие встречаются только в клетках данного типа.

И белки, и нуклеиновые кислоты относятся к биоорганическим полимерам – гигантским молекулам, обеспечивающим жизнедеятельность всех организмов. Это нерегулярные полимеры, у которых к скелету, построенному из одинаковых (нуклеиновые кислоты) или монотонно повторяющихся (белки) структурных звеньев, присоединены различные боковые группы.

Нерегулярность строения и громадные размеры позволяют молекулам нуклеиновых кислот кодировать бесчисленное множество белков и обес-

печивают исполнение белками столь различных функций в организме. Изучением физико-химических свойств и биологических функций этих сложных и многообразных веществ занимается сравнительно молодая наука – молекулярная биология. Принято считать, что молекулярная биология как самостоятельная область науки о жизни отсчитывает свой возраст с 1953 г., когда была предложена знаменитая теперь «двойная спираль» ДНК. К этому моменту разгадка тайны ДНК была подготовлена всеми предыдущими исследованиями по химии нуклеиновых кислот и, как говорится, «висела в воздухе»; не сделай это открытие Уотсон и Крик, оно все равно «не могло задержаться больше, чем на два или три года» (Ф. Крик).

Пространственная модель ДНК позволила объяснить механизм самовоспроизведения гена и передачи наследственной информации так же, как трехмерная структура белков, которой уделяется сейчас не меньшее внимание, дает ключ к пониманию их разностороннего биологического действия.

Во второй половине XX века в результате многочисленных исследований, осуществленных огромной армией химиков, физиков и технологов, было установлено не только строение некоторых природных высокомолекулярных соединений, но и найдены пути синтеза их заменителей из доступных видов сырья. В результате возникли новые отрасли промышленности, началось производство синтетического каучука, искусственных и синтетических волокон, пластических масс, лаков и красок, заменителей кожи и т.д.

Однако вскоре выяснилось, что ассортимент полимерных веществ не ограничивается только полимерными соединениями органического происхождения. Многие неорганические материалы, такие как стекло, цемент, песок, драгоценные камни, слюда и др., представляют собой, по существу, высокомолекулярные вещества, состоящие из макромолекул, хотя они и отличаются от органических своим элементным составом. Это полимерные соединения углерода, кремния, бора, алюминия, серы, магния, кислорода и некоторых других элементов, которые составляют приблизительно 77% от массы земной коры. Причем многие из них, вырабатываемые сегодня в огромных масштабах, начали использоваться человеком еще в глубокой древности. Например, изделия из глины появились за 10 – 15 тыс. лет, а изделия из стекла в Египте – за 3 тыс. лет до нашей эры.

Таким образом, мир полимеров огромен. Белки – основа всего живого, и неорганические полимеры, составляющие большую часть земной коры, – это два полюса полимеров и два полюса полимерной науки, ее самые труднодоступные области. Изучение этих полимеров поможет проникнуть в сокровенные тайны жизни, вооружит технику необычными материалами, значительно более прочными и термостойкими, чем металлы. Если XX век считали веком органических полимеров, то XXI век, несомненно, явится веком неорганических и биологических полимеров. Белки олицетворяют собой медицину, биохимию и биофизику будущего, а неорганические полимеры – его техническую мощь.

Сегодня полимерных веществ известно уже больше, чем простых; неорганических полимеров больше, чем органических. Однако изучение неорганических полимеров началось гораздо позднее, чем органических, а их полимерное строение установлено сравнительно недавно. Это обстоятельство объясняется двумя причинами. Во-первых, большой сложностью строения неорганических полимеров и, следовательно, трудностью изучения их и, во-вторых, тем, что только в последние годы новейшая техника потребовала от химии материалов с таким комплексом свойств, которым не обладают и не могут обладать органические вещества. Опираясь на современные методы исследования органических соединений, удалось выяснить строение целого ряда неорганических полимеров и научиться синтезировать многие из них, причем оказалось, что по своим свойствам новые вещества часто превосходят природные аналоги.

Таким образом, создание неорганических полимеров – результат развития общей науки о полимерах, ее составная часть. Важность новой области науки – неорганической полимерной химии – сейчас даже трудно представить. Установление факта полимерного строения многих неорганических соединений всколыхнуло всю неорганическую химию, ускорило изучение строения и свойств этих веществ, позволило усовершенствовать способы их получения. Многие экспериментальные данные приобрели новый смысл, многие получили более правильное толкование.

Поэтому можно сказать, что наука о неорганических полимерах находится в самом начале своего развития. Ее границы еще не определились и далеко не все представления в этой области сформировались достаточно четко. В настоящее время во многих лабораториях ведутся активные поиски и изучение неорганических полимеров, однако нет еще единого мнения о том, что означает выражение «неорганический полимер», так как разные авторы вкладывают различный смысл в выражения «неорганическая химия» и «полимер». Современная неорганическая химия характеризуется как «наука, объединяющая в одно целое синтез, качественный и количественный состав, строение и реакции соединений, большинство из которых не содержит углерода». Однако имеются и такие вопросы, которые неорганики не могут отнести к своей области и которые в общем являются предметом физической химии и значительной части органической химии.

Что касается термина «полимер», то под ним можно понимать такое вещество, многочисленные структурные единицы которого связаны между собой валентными связями любыми возможными путями. Если принять такое определение полимера наряду с вышеупомянутым определением неорганической химии, тогда к неорганическим полимерам должны относиться самые разнообразные вещества: большинство природных силикатов, кварц, фосфаты, стекла, алмаз, графит, нитрид бора кубической и гексагональной формы, фосфонитрилхлориды, силиконы, многие органометаллические и металлоорганические соединения, даже громадные ионные «молекулы» хлористого натрия. Поэтому термин «неорганический полимер» пока не

имеет еще общепринятого конкретного содержания. И это понятно, если учесть, что классификация и номенклатура органических и элементоорганических полимеров тоже находятся еще в стадии обсуждения.

Некоторые полагают, что термин «полимер» нужно использовать более ограниченно. Физико-химики, например, с органическими полимерами связывают такие свойства, как высокую вязкость и эластичность в широких пределах. Это в свою очередь ведет к тому, что расположение атомов, связанных валентными силами, в структуре таких веществ должно быть длинноцепочечным, чем расположение атомов в простых соединениях. Особенно важно было признать, что структура типичного полимера нерегулярна в том смысле, что, несмотря на многочисленные поперечные связи между цепями или сетками, число агрегатов между поперечными связями может значительно изменяться, а поэтому в структуру вводится элемент случайности. Такая структура весьма отличается от структуры алмаза, графита, кубического или гексагонального нитрида бора, где шестичленные кольца повторяются почти с безупречной регулярностью, или от структуры хлористого натрия, в которой каждый атом натрия окружен шестью атомами хлора, и наоборот. При плавлении такие высокоупорядоченные структуры разрушаются, тогда как при плавлении обычных полимеров целостность межагрегатных связей затрагивается не очень значительно. Это позволяет использовать при их обработке экструзию и литье в пресс-формах под давлением, что дало повод промышленникам и потребителям этих материалов, т. е. лицам, не имеющим отношения к техническим определениям, рассматривать такие свойства как характеристики «полимеров».

Подводя итог сказанному, можно отметить, что неорганики под полимером подразумевают каждую гигантскую молекулу, в то время как физико-химики полимерами считают только линейные цепеобразные гигантские молекулы, признавая, что при больших отклонениях от линейности, возникающих при поперечном сшивании, остается еще некоторая подвижность и эластичность. Различие в точке зрения на действительное строение полимера является, таким образом, относительным.

Сопоставляя сегодня органические полимеры с неорганическими, можно отметить, что органическим полимерам при их непереоцененном значении свойственны существенные недостатки. Как большинство органических веществ, они горючи и недостаточно термостабильны – только немногие из них стойки к воздействию температур в интервале 200 – 250°C. Разложение органических полимеров обычно является результатом взаимодействия атомов углерода с атмосферным кислородом. Они растворяются или набухают в горячих органических жидкостях, поэтому их нельзя применять в качестве герметиков или конструктивных элементов в авиационных и тепловых двигателях. Только немногие органические полимеры сохраняют гибкость и упругость при низких и высоких температурах. Поэтому в условиях Арктики и при эксплуатации высотных

самолетов жесткость и хрупкость органических полимеров могут представлять определенную опасность. Можно отметить и другие области, в которых нет пригодных для эксплуатации органических полимеров: космическая техника, требующая длительной стойкости к ультрафиолетовому излучению; текстильная промышленность, требующая негорючих тканей; медицина, нуждающаяся в материалах, не свертывающих кровь, – для производства искусственных органов; электротехническая промышленность и машиностроение, нуждающиеся в лаках и смазках, которые должны длительное время работать при очень низкой или очень высокой температуре, под очень высоким давлением или в глубоком вакууме, при огромных нагрузках или в контакте с химически активными веществами. Необходимость создания таких материалов определила быстрое расширение научных поисков. На этом этапе пристальное внимание привлекли элементоорганические вещества, в частности, кремнийорганические и фосфорорганические полимеры. По сравнению с органическими высокомолекулярными соединениями эти вещества имеют более высокую термостабильность, огнестойкость, устойчивость к действию окислителей, а многие фосфорорганические полимеры вообще не воспламеняются или, воспламенившись, самопроизвольно затухают.

Важнейшими для органических полимеров являются их технологические свойства: способность перерабатываться в изделия или материалы методами прессования, литья и экструзии. Все эти методы базируются в основном на способности органических полимеров переходить под действием нагрева в пластичное состояние. Для этого пластики нагревают выше температуры течения T_T (рис. 3.1, а), которая, естественно, должна быть ниже температуры разложения T_p , иначе полимеры разрушаются или даже коксуются, не перейдя в вязкотекучее состояние. Часто при переработке расплава (или раствора) полимера в какое-либо изделие или даже после переработки производят сшивание полимерных цепей. Возникновение поперечных связей между линейными молекулами приводит к образованию трехмерных жестких структур с высокой температурой плавления или вообще неплавких. Большинство неорганических полимеров такими свойствами не обладает, так как при нагревании до определенных высоких температур они перестраиваются: из линейных молекул или разветвленных образуются циклические структуры. Поэтому среди них нет неплавких, но есть тугоплавкие материалы. Методы их переработки в изделия – это либо спекание порошковых материалов в формах, как, например, в процессах порошковой металлургии или выпечки хлеба; либо мокрые методы, базирующиеся на вяжущих свойствах смесей из неорганических полимеров с водой. Известны газопламенные методы нанесения покрытия из неорганических полимеров.

Наблюдаемые различия в органических и неорганических полимерах связывают главным образом с их температурами стеклования, степенью

кристалличности и особенностями плавления. В большой степени эти различия обусловлены наличием и природой групп, присоединенных к главной цепи, а также наличием в полимерной цепи атомов органогенных элементов (O, N, S и пр.). Таким образом, изменением строения боковых групп или введением инородных атомов (часто кислорода или азота) в углеродные цепи можно получить еще несколько типов различных полимеров.

Природа – удивительно расчетливый конструктор. Построение ее объектов осуществляется без высоких температур и давлений. Этапы синтеза, кристаллизации, формирования конструктивных элементов совмещены и подчиняются эволюционным закономерностям. Это касается и органических, и неорганических полимеров.

Химия синтетических органических и элементоорганических полимеров начинается либо с мономеров, способных к полимеризации, либо с веществ, способных конденсироваться. Неорганические полимеры – это или природные вещества, например цеолиты, графит, асбест, или искусственные, получаемые переработкой природных полимеров, например стекло, цементный камень, бетон, или синтетические, получаемые методами конденсации.

Ряд искусственных неорганических полимерных систем известен уже давно. Так, например, производство стекол началось многие тысячи лет назад. Структурными элементами стекла являются линейные и циклические группировки из кремния и кислорода с металлами. Хорошо известно производство стеклянных волокон и тканей из них. Сегодня волокна и ткани производятся также из оксида алюминия, диоксидов титана и циркония. Лестничные полимеры (полимеры из двух цепей) содержатся в амфиболовых минералах, например в одной из форм асбеста. В обоих случаях отрицательные заряды атомов кислорода центральной цепи нейтрализуются положительными зарядами таких металлических ионов, как ионы натрия, кальция, магния. Эти несущие заряд боковые группы связывают поперечными связями прилегающие друг к другу цепи. Таким образом, вместо упругих эластомерных свойств или гибкости полимер характеризуется высокой температурой плавления. Если при этом имеет место образование ковалентных связей, как, например, в силикатных стеклах, образуется трехмерная сетка из связей кремний – кислород и в результате – тугоплавкий материал.

Приведенные примеры говорят о широких возможностях направленной целесообразной перестройки неорганических полимеров, их модифицировании.

Неорганические полимеры широко применяются в качестве наполнителей для органических полимеров, в том числе химически связывающихся с ними непосредственно или с помощью коагентов, например, определенных типов кремний- или титанорганических соединений. Для наполнения полиэтилена хризотиловым асбестом (сильно гидратированный силикат магния общей формулы $Mg_6[(OH)_4Si_2O_5]_2$) предложена обработка

полимера солью щелочного металла с ненасыщенными жирными кислотами, содержащими в цепи не мене 8 углеродных атомов.

Если учесть, что промышленное и жилищное строительство базируется в основном на неорганических полимерах – цементе, кирпиче, стекле, становится очевидным, что объем производства их намного превышает объем производства органических полимеров.

Ценные неорганические полимеры, например селен, теллур, иодистое серебро, так же как и органические полимеры с сопряженными двойными связями, могут быть полупроводниками; в живых биологических системах передача энергии, по-видимому, тоже имеет полупроводниковый механизм. Подобное явление обусловлено, вероятно, макромолекулярной структурой веществ.

Интересно, что в качестве источников энергии полимерные вещества также играют ведущую роль. Топливо – это органические и неорганические полимеры: каменный и древесный уголь, кокс, древесина, углеводы, гидриды бора и алюминия. Топливом для организма человека и животных служат полисахариды (крахмал), а строительным материалом – белки. Таким образом, ценные неорганические полимеры во многом подобны своим органическим собратьям. Однако дальнейшее развитие наиболее передовых областей техники, особенно авиации, ракетостроения и электроники, связывают с материалами, имеющими еще более высокие физико-химические характеристики и обладающими особыми свойствами – радиопрозрачностью, эрозионной и радиационной стабильностью, полупроводниковыми свойствами и т.д. Совместить все это в ряде случаев могут только неорганические полимеры.

В предлагаемом учебном пособии мы, к сожалению, не сможем рассказать о всех или даже хотя бы многих интересных природных биологических или неорганических полимерных объектах – их слишком много. Поэтому мы познакомим вас лишь с отдельными наиболее важными представителями органических и неорганических высокомолекулярных соединений, их свойствами и особенностями структуры, методами получения, переработки и модифицирования, а также с тем, какую роль они играют в природе и какое значение имеют в технике.

1. Описание комплекса и работа с ним

1.1. Назначение и состав комплекса

Ставя своей целью изучение высокомолекулярных соединений, необходимо, прежде всего, понять, что составляет основу полимера и что объединяет все эти различные материалы в единый класс веществ, а внимательно рассмотрев особенности, отличающие друг от друга разнообразные классы полимеров (каучуки, волокна, пластики и др.), выяснить, как уникальные физические свойства любого класса этих веществ увязываются с некоторыми общими чертами их химического и молекулярного строения и как они зависят от способа, которым молекулы связаны друг с другом в полимерную структуру.

Для решения этих задач на основе методики и инструментальной среды системы КАДИС, а также используя опыт создания подобных комплексов в Самарском государственном аэрокосмическом университете (СГАУ) и Самарском государственном университете (СамГУ), и был подготовлен автоматизированный учебный комплекс «Высокомолекулярные соединения». Одноименный учебный курс в полном объеме читается студентам химических факультетов университетов дневного и вечернего отделений, и, несомненно, применение в учебном процессе компьютерной поддержки в виде автоматизированного учебного комплекса (АУК) поможет не только закрепить теоретические знания по основным разделам изучаемого курса, но и позволит осуществить самоконтроль за усвоением материала.

Данный комплекс является результатом совместной разработки Центра новых информационных технологий (ЦНИТ) при СГАУ и кафедры органической химии СамГУ.

В состав комплекса входят учебное пособие и автоматизированные учебные курсы с различными режимами работы.

В данном учебном пособии даны краткое описание комплекса, рекомендации по его применению и теоретический материал по теме: «**Природные и искусственные полимеры**», а также приведены контрольные вопросы и список рекомендованной литературы по данной теме.

В создании комплекса принимали участие:

- **Журавлева Ирина Ивановна** (доцент кафедры органической химии СамГУ, канд. хим. наук) – методические указания, учебное пособие (главы 3 – 4), руководство работой;

- Данилин Андрей Александрович (доцент кафедры органической химии СамГУ, канд. хим. наук) – учебное пособие (глава 2);
- Акопян Виктор Альбертович (доцент кафедры химии СГПУ, канд. пед. наук) – автоматизированный учебный комплекс, учебное пособие;
- Соловов Александр Васильевич (зам. руководителя ЦНИТ СГАУ, доцент, канд. техн. наук), Пряничников Геннадий Юрьевич (зав. лабораторией ЦНИТ СГАУ) – программно-информационное обеспечение САПР АУК.

1.2. Автоматизированный учебный курс

Начало работы с комплексом. Прежде чем приступить к работе с комплексом, следует ознакомиться с теоретическим материалом по изучаемой теме (лекции, учебные пособия, рекомендуемая литература и др.). Работа на компьютере с учебным комплексом не требует специальной подготовки, достаточно уметь пользоваться клавиатурой и строкой подсказок.

Среди файлов комплекса выберите **start.bat** и запустите его (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Интерфейс Norton Commander

После запуска стартового файла в главном меню следует выбрать пункт «Просмотр теории» и в открывшемся окне можно увидеть оглавление (рис. 1.2), которое позволит выбрать нужный для пользователя раздел теории или комплекс задач и упражнений. Используя клавиши-стрелки, установить курсор на нужный пункт меню и нажать Enter: появится меню соответствующего АУК, в котором можно выбрать любой режим работы.

Режимы работы учебного комплекса. АУК содержит структурированный теоретический материал и систему упражнений для его осмысления и закрепления с помощью компьютера. Режимы работы АУК: просмотр теории, тренаж по теории, контроль, работа со словарем основных терминов и понятий.

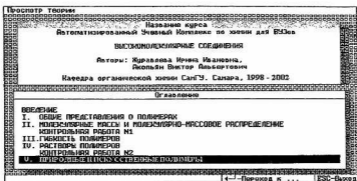


Рис. 1.2. Просмотр названия АУК и оглавления

Режим **просмотра теории** предъявляет обучаемому страницы информации, которые содержат краткое изложение теоретического материала в виде текстовых, графических экранов и анимационных вставок (мультипликация). В данном АУК используется схема гипертекста, которая позволяет обучаемому перелистывать экраны теории вперед или назад, сначала или с конца определенной темы, пользоваться оглавлением, находить нужный экран по номеру или по содержащемуся в нем тексту, просматривать определения и теоретический материал по терминам и т.д.

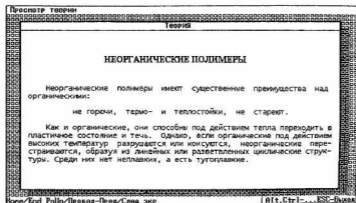


Рис. 1.3. Просмотр теории. Вид экрана со строкой подсказки

Для более удобного управления информацией используются команды, указанные в нижней строке экрана (рис. 1.3).

Некоторые из этих команд:

- <Пробел> – перейти к следующему экрану;
- <Page Down> – перейти к следующему экрану;
- <PgUp> – вернуться к предыдущему экрану;
- <Home> – перейти к первому экрану;
- <End> – перейти к последнему экрану;
- <Tab> – переход к полю следующего выделенного термина;
- <Ctrl>+<A> – показать оглавление и перейти к любому разделу;
- <Enter> – получить определение к выделенному термину (рис. 1.4);
- <Alt>+<N> – перейти к экрану с номером (рис. 1.5).

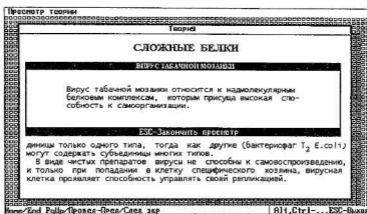


Рис. 1.4. Определение к выделенному в тексте термину

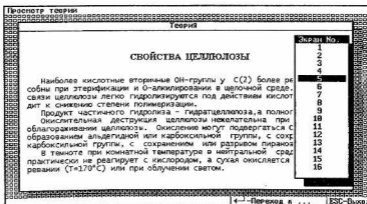


Рис. 1.5. Переход к экрану с выбранным номером (Alt-N)

Для более рационального и удобного использования возможностей гипертекста (по выделенным терминам) служат клавиши:

<Alt> + <H> – показать путь;

<Alt> + <F> – поиск экранов с текстом (рис. 1.6).

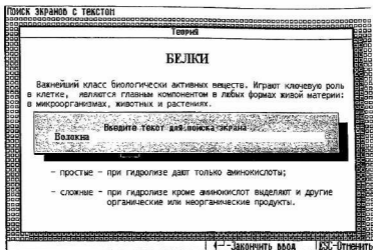


Рис. 1.6. Поиск экранов с текстом (Alt-F)

Подсказка о действии перечисленных комбинаций клавиш Alt –... и Ctrl –... выводится на экран при нажатии и удерживании их. Одновременное удерживание клавиши <Alt> или <Ctrl> и подсказанной клавиши приведет к выполнению нужной операции.

Таким образом, в режиме просмотра теории можно перелистывать страницы информации в том порядке, в каком это необходимо обучаемому. Работа в этом режиме может быть прервана по желанию обучаемого в любой момент при нажатии клавиши <Esc>.

Режим «Словарь терминов и понятий» работает как в гипертексте (содержит комментарии к выделенным терминам), так и в контролирующих АУК, позволяя выборочно просматривать определения и теорию по любому термину, а также проводить тренаж и контроль по термину. Однако функции словаря в режиме гипертекста и в контролирующих АУК (sqb-типа) различаются. В режиме гипертекста словарь позволяет только выборочно просмотреть теорию к определенному термину, а словарь терминов и понятий контролирующих АУК, кроме просмотра теории, предоставляет также возможность пройти *тренаж* и *контроль* по выбранному термину. Подобная форма контроля является очень удобной, т.к. позволяет работать в индивидуально выбранном темпе, в любой последовательности, результаты не заносятся в журнал, и, кроме того, тренаж может быть прерван в любую минуту по желанию обучаемого.

Для работы в режиме «Тренаж по теории» обучаемый переходит в соответствующие АУК, выбрав в оглавлении необходимый раздел. Тренаж предусматривает выполнение упражнений и предназначен для осмысления и запоминания теоретического материала, который был проработан на лекции, прочитан в учебнике или при работе с компьютерным комплексом. После выполнения каждого упражнения высвечивается сообщение о правильности решения, если же ответ был дан неверно, то обучаемому предлагается посмотреть правильный ответ и теоретический материал по данному вопросу (рис. 1.7).

Выборочный (случайный) тренаж

Вопрос 23

Основой каких из нижеперечисленных соединений являются белки:

1. Токсины;	4. Липиды;
2. Вирусы;	5. ферменты;
3. Гормоны;	6. Липопротеиды ?

Ответ 1
1, 2, 3

Количество ответов 7

Вы ответили неверно!

След. вопрос Правильный ответ Текстовый коп. Графический коп. Закончить

Нажмите клавишу с номером выбранного ответа

Рис. 1.7. Фрагмент тренажа по теории

Тренаж позволяет работать в двух формах: полной и выборочной. *Полный тренаж* позволяет выполнить все упражнения и задачи. В *выборочном тренаже* обучаемый сам задает количество упражнений и машина произвольно выдает их из базы данных. Причем данный режим не ограничивает времени ответа на вопрос и дает возможность работать в индивидуально выбранном темпе. Тренаж может быть прерван по желанию пользователя при выборе пункта «Закончить» или автоматически, если обучаемый делает очень много ошибок при работе в данном режиме.

Режим «Контроль по теории» предназначен для текущего или итогового контроля уровня усвоения теоретического материала по теме. Используется два вида контроля: контроль по вопросам и по билетам. Контроль по вопросам предусматривает случайную выборку заданного количества контрольных вопросов и задач из всей совокупности упражнений и задач АУК. Контроль по билетам дает возможность проконтролировать себя по вопросам, которые преподаватель скомпоновал по каким-либо признакам.

В этом режиме время на ответ ограничено, о чем сообщается непосредственно перед контролем. Контроль расхода времени при ответе на один вопрос отражается в виде индикаторной ленты в правом верхнем углу экрана, которая постепенно меняет свой цвет с желтого на серый.

Режим «Контроль по теории» не выдает сообщения о правильности ответов после каждого вопроса.

По окончании контроля, после получения итоговой оценки, обучаемый может проанализировать свои действия, вызвав протокол работы клавишей F3 (рис. 1.8). Этой операцией можно посмотреть формулировку вопроса, данный на него ответ и сравнить его с правильным ответом.

Контроль						
Название АУК Автоматизированный Учебный Комплекс для Б3.06						
КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ (I уровень) Кафедра органической химии СамГУ. Самара 2002						
Студент: Переломов						
1.	Вопрос	57	Ответ	2	Баллы	8
2.	Вопрос	6	Ответ	7	Баллы	5
3.	Вопрос	47	Ответ	6	Баллы	3
4.	Вопрос	28	Ответ	2	Баллы	2
5.	Вопрос	42	Ответ	1	Баллы	5
6.	Вопрос	35	Ответ	1	Баллы	5
7.	Вопрос	23	Ответ	5	Баллы	8
Набрано баллов : 28 из 35 (57.14%)						
F3-Показать вопрос и ответ					ESC-Продолжить	

Рис. 1.8. Протокол работы в режиме контроля

1.3. Рекомендации по применению комплекса

1.3.1. Рекомендации студентам

Рациональная последовательность учебной работы с комплексом включает следующие этапы:

- 1) знакомство с описанием комплекса и режимами работы с АУК (раздел 1 данного пособия);
- 2) внимательное чтение раздела 3 данного пособия, содержащего теоретический материал по теме, изучение материала лекций, а также литературы, рекомендованной преподавателем;
- 3) работа с автоматизированным учебным комплексом на компьютере, используя различные режимы.

1.3.2. Рекомендации для преподавателей

Работать с АУК «Высокомолекулярные соединения» можно как на отдельных компьютерах, так и в различных сетях. При работе в компьютерной сети следует защищать от записи все файлы комплекса, кроме журнального файла COURSE.JOU, предусмотрев для него возможность множественного доступа. Например, в сети Novell Netware это можно реализовать с помощью утилиты «File», назначив атрибуты «Shared» и «Transactional» файлу COURSE.JOU (исключив для него атрибут «Read only»), а всем остальным файлам присвоить атрибуты «Shared» и «Read only».

Преподаватели чаще всего работают с журналом АУК. Каждая запись журнала содержит фамилию и номер группы учащегося, имя АУК, дату работы, режим работы (фиксируется тренаж и контроль), итоговую оценку и протокол работы, включающий номера упражнений, которые выполнял учащийся, номера ответов, которые он вводил, и количество баллов, полученное за каждый ответ (рис. 1.9).

Журнал										
№	Студент (Ф.И.О.)	Группа		Дата	АУК					
1	Матвеева Оксана	441	Б	3 04/15/82	polimer.cqb					
2	Севергин Игорь	441	Б	3 04/15/82	pril-pol.cqb					
3	Песков Иван	441	Б	3 04/15/82	rastvor.cqb					
4	Ступизикова Екатерина	441	Б	5 04/15/82	mmr.cqb					
5	Преломов Павел	441	Б	3 04/15/82	polimer.cqb					
6	Спаская Любовь	441	Б	3 04/15/82	rastvor.cqb					
7	Чижова Галина	Студент: Севергин Игорь			82	mmr.cqb				
8	Хамитова Дина				2	rastvor.cqb				
9	Руднева Вера	2.	Вопрос	16	Ответ	1	Баллы	0	mmr.cqb	
10	Субочева Гал	3.	Вопрос	18	Ответ	1	Баллы	5	rastvor.cqb	
11	Окулович Дм	4.	Вопрос	23	Ответ	3	Баллы	3	polimer.cqb	
12	Мальчикова Н	5.	Вопрос	28	Ответ	3	Баллы	5	polimer.cqb	
13	Медведева Г	6.	Вопрос	14	Ответ	2	Баллы	5	rastvor.cqb	
14	Касаткина Св	7.	Вопрос	15	Ответ	3	Баллы	1	mmr.cqb	
		8.	Вопрос	25	Ответ	3	Баллы	8		
Всего записей:		Набрало баллов : 34 из 50 (68.00%)								
		Билет No. 2								

Рис. 1.9. Структура журнала

Программы работы с журналом реализуют функции сортировки (по АУК, учебным группам, режимам, датам, учебной работе (рис. 1.10)). Анализ статистических данных позволяет преподавателю выявить «легкий» и «трудный» для усвоения учебный материал и ввести необходимые коррективы в процесс обучения. Если учебная работа ведется не в сетевом классе, то с помощью специальных утилит (Jou-anal.exe и Jou-save.exe) можно собрать и проанализировать совместно журналы с разных ПЭВМ.

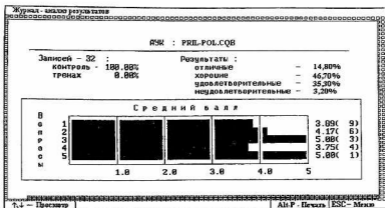


Рис. 1.10. Анализ статистики по учебной работе

В зависимости от целей применения учебного комплекса и контингента учащихся преподаватель может оперативно изменять характеристики контроля и тренажа, формировать контрольные билеты. Варьируя этими параметрами, можно установить необходимые вид и форму контроля, ужесточить или смягчить требования к уровню подготовки учащихся для контроля и тренажа.

1.4. Краткая характеристика учебного материала

Весь учебный материал, планируемый для изучения, в данном пособии разбит на отдельные *учебные элементы* (УЭ), совокупность которых представлена на рис. 1.11 в виде древовидного графа (графа содержания).

Состав учебного материала и требования к его изучению представлены в табл. 1.1.

Дидактические (целевые) показатели, с помощью которых структурировался весь учебный материал: *коэффициент представления материала* (β); *коэффициент усвоения* (α).

Уровень представления (уровень научности) принято обозначать коэффициентом β . Он может принимать значения $\beta = 1, 2, 3, 4$.

Различают четыре формы представления учебного материала.

1. Феноменологическая (описательная) ступень, на которой лишь описывают, констатируют факты, явления, процессы.

2. Аналитико-синтетическое описание (ступень качественных теорий), в котором излагают теорию частных явлений.

3. Математическое описание (ступень количественных теорий).

4. Аксиоматическое описание, в котором формулируют законы, обладающие междисциплинарной общностью.

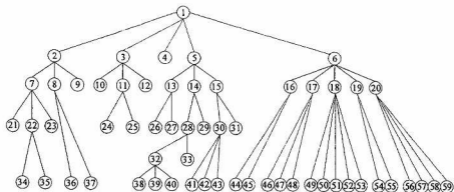


Рис. 1.11. Древоподобный граф содержания учебного материала темы «Природные и искусственные полимеры»

Показатели уровня усвоения учебного материала α классифицируют глубину проникновения и качество владения обучаемым учебным материалом.

Различают пять уровней усвоения учебного материала:

- 0 – понимание;
- 1 – опознание (узнавание);
- 2 – воспроизведение;
- 3 – применение;
- 4 – творческое действие.

Таблица 1.1

Состав и характеристики учебного материала

№ п/п	Наименование учебных элементов (УЭ)	Изложение		Усвоение		Осознанность	
		$\beta_{нач}$	$\beta_{кон}$	$\alpha_{нач}$	$\alpha_{кон}$	$\gamma_{нач}$	$\gamma_{кон}$
1	Природные и искусственные полимеры	1	2	1	2–3	1	2
2	Волокна	1	2	1	2–3	1	2
3	Каучуки	1	2	1	2–3	1	2
4	Природные смолы	1	2	1	2–3	2	3
5	Биополимеры	1	2	1	2–3	2	3
6	Неорганические полимеры	1	2	1	2	1	2
7	Природные волокна	1	2	1	2	1	2
8	Искусственные волокна	1	2	1	2	1	2

9	Синтетические волокна	1	2	1	2	1	2
10	Натуральный каучук	1	2	1	2	1	2
11	Резиновые смеси	1	2	1	2	1	2
12	Синтетические каучуки и каучукоподобные полимеры	1	2	1	2	1	2
13	Нуклеиновые кислоты	1	2	1	2	2	3
14	Полисахариды	1	2	1	2	2	3
15	Белки	1	2	1	2	2	3
16	Полимеры I и II группы	1	2	1	2	1	2
17	Полимеры III группы	1	2	1	2	1	2
18	Полимеры IV группы	1	2	1	2	1	2
19	Полимеры V группы	1	2	1	2	1	2
20	Полимеры VI – VIII групп	1	2	1	2	1	2
21	Природные волокна животного происхождения	1	2	1	2	1	2
22	Природные волокна растительного происхождения	1	2	1	2	1	2
23	Природные волокна минерального происхождения	1	2	1	2	1	2
24	Вулканизация	1	2	1	2	1	2
25	Применение резиновых смесей	1	2	1	2	1	2
26	ДНК	1	2	1	2	2	3
27	РНК	1	2	1	2	2	3
28	Гомополисахариды	1	2	1	2	2	3
29	Гетерополисахариды	1	2	1	2	2	3
30	Простые белки	1	2	1	2	2	3
31	Сложные белки	1	2	1	2	2	3
32	Крахмал	1	2	1	2	2	3
33	Целлюлоза	1	2	1	2	2	3
34	Хлопок	1	2	1	2	1	2
35	Лен	1	2	1	2	1	2
36	Ацетатное волокно	1	2	1	2	1	2
37	Вискозное волокно	1	2	1	2	1	2
38	Амилоза	1	2	1	2	1	2
39	Амилопектин	1	2	1	2	1	2
40	Клеи и клеевые краски на основе крахмала	1	2	1	2	1	2
41	Структура белков	1	2	1	2	2	3
42	Биологические функции белков	1	2	1	2	2	3

43	Природные клеи и краски на их основе	1	2	1	2	1	2
44	Полимеры бериллия	1	2	1	2	1	2
45	Полимеры магния	1	2	1	2	1	2
46	Полимеры бора	1	2	1	2	1	2
47	Полимеры алюминия	1	2	1	2	1	2
48	Полимеры галлия, индия и таллия	1	2	1	2	1	2
49	Полимеры углерода	1	2	1	2	1	2
50	Полимеры кремния	1	2	1	2	1	2
51	Полимеры олова	1	2	1	2	1	2
52	Полимеры германия	1	2	1	2	1	2
53	Полимеры титана и циркония	1	2	1	2	1	2
54	Полимеры фосфора	1	2	1	2	1	2
55	Полимеры мышьяка, сурьмы и висмута	1	2	1	2	1	2
56	Полимеры серы	1	2	1	2	1	2
57	Полимеры селена и теллура	1	2	1	2	1	2
58	Полимеры хрома, молибдена и вольфрама	1	2	1	2	1	2
59	Полимеры марганца, рения, железа, платины, никеля, палладия	1	2	1	2	1	2

2. Биополимеры

2.1. Полисахариды

Полисахариды – высокомолекулярные углеводы, построенные из остатков моносахаридов и не содержащие никаких компонентов неуглеводного характера. Полисахариды – одна из важных групп *биополимеров*. Они входят в состав тканей животных, растений и микроорганизмов. Общая формула наиболее распространенных полисахаридов $C_nH_{2m}O_n$.

Моносахаридный состав. В зависимости от моносахаридного состава (табл. 2.1) полисахариды делят на следующие классы:

Гомополисахариды – полимеры, состоящие из остатков только одного моносахарида, например из глюкозы (крахмал, целлюлоза, гликоген, декстран, ламинаран), маннозы (маннаны), галактозы (галактаны), фруктозы (фруктаны), ксилозы или арабинозы (ксиланы или арабаны).

Гетерополисахариды – сополимеры, в состав которых входят различные моносахариды, например глюкоза и манноза (глюкоманнан, эремуран), галактоза и манноза (галактоманнаны) или несколько моносахаридов (камеди растений).

В составе полисахаридов обнаружено свыше 20 различных моносахаридов, наиболее распространенными из которых являются гексозы (глюкоза, галактоза, манноза, фруктоза); пентозы (ксилоза и арабиноза); аминсахара (глюкозамин, галактозамин); дезоксисахара (фукоза, рамноза); урановые кислоты (глюкуроновая, галактуроновая, маннурановая, идуроновая). Особенно сложным составом отличаются полисахариды микроорганизмов. Большинство моносахаридов, входящих в состав полисахаридов, в соответствии с конфигурацией их циклической формы можно разделить на три группы: D-глюкозы, D-маннозы и D-галактозы. Производные остальных 5 типов альдогексоз в полисахаридах почти не встречаются.

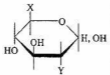
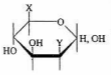
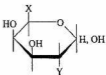
Свойства. Полисахариды – бесцветные, обычно аморфные вещества; делятся на растворимые и нерастворимые в воде. К нерастворимым относится большинство полисахаридов, которые в организмах выполняют структурные функции. Большинство полисахаридов, являющихся запасными веществами в растениях и у животных, легко набухают в воде и образуют в ней вязкие коллоидные растворы.

Химические свойства полисахаридов обусловлены наличием большого числа остатков моносахаридов и одной свободной альдегидной группы на конце цепи; восстанавливающие свойства полисахаридов проявляются очень слабо. Гидролиз гликозидных связей в полисахаридах идет под влиянием кислот и специфических ферментов. Свободные гидроксильные группы полисахаридов ацилируются и алкилируются. При окислении полисахаридов иодной кислотой циклы моносахаридных компонентов, содержащих смежные гидроксилы, разрываются с образованием альдегид-

ных группировок. Для установления строения полисахаридов используются общие методы изучения углеводов.

Таблица 2.1

Группы моносахаридных компонентов полисахаридов

Заместители в моносахаридном компоненте			
X = CH ₂ OH Y = OH	D-глюкоза	D-манноза	D-галактоза
X = COOH Y = OH	D-глюкуроновая кислота	D-маннуровая кислота	D-галактуоновая кислота
X = H Y = OH	D-ксилоза	D-ликтоза	L-арабиноза
X = CH ₂ OH Y = NH-CO-CH ₃	N-ацетил-D-глюкозамин	N-ацетил-D-маннозамин	N-ацетил-D-галактозамин

Биологическое значение и применение. Полисахариды выполняют в организмах весьма важные функции. По биологической функции полисахариды делят на структурные (например, целлюлоза, хитин), запасные, или энергетические (крахмал, гликоген, зремуран), и физиологически активные (гепарин, полисахариды веществ группы крови). Многие полисахариды обладают высокой биологической активностью, например гепарин – сильный антикоагулянт крови, влияет на липидный обмен; гиалуроновая кислота участвует в минеральном обмене и регулирует проницаемость тканей. Большинство полисахаридов обладает иммунными свойствами. Особенно большое значение имеют полисахариды, которые входят в состав смешанных биополимеров, например полисахариды веществ группы крови. Биосинтез полисахаридов в живой клетке идет сложными путями, различными для разных полисахаридов; характерным для этого процесса является ферментативный перенос гликозильных остатков с участием уридиновых коферментов. Синтез полисахаридов, близких по строению гликогену, удалось осуществить вне организма, исходя из фосфорилированной глюкозы с применением системы специфических ферментов. Полисахариды – основной источник углеводов в питании.

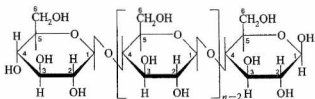
Многие полисахариды широко используют в различных областях промышленности, особенно целлюлозу, крахмал и камеди. Запасные полисахариды применяют в бродильной промышленности, в качестве клеящих веществ и как сырье для производства волокон и пленок. Конструкцион-

ные полисахариды используют для формирования волокон, в гидролизной промышленности. Большое значение приобретают модифицированные полисахариды. Физиологически активные полисахариды и камеди применяют в медицине.

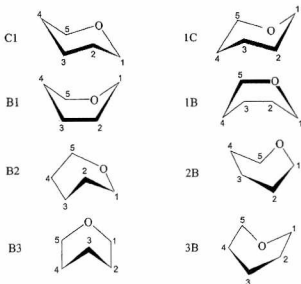
Целлюлоза – полисахарид $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, один из самых распространенных природных полимеров, главная составляющая клеточных стенок высших растений.

Структура и свойства. Очищенная от примесей целлюлоза – белое волокнистое вещество фибриллярной капиллярнопористой структуры.

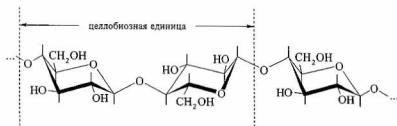
Макромолекулы целлюлозы – линейные неразветвленные цепи, построенные из большого числа остатков D-глюкопиранозы, соединенных между собой 1,4-β-глюкозидными связями.



Ангидро-D-глюкопиранозное звено целлюлозы находится в конформации C1. Эта конформация, как показал Ривз, является наиболее устойчивой из восьми возможных конформационных форм пиранозного кольца:



В конформации С1 в β -D-глюкопиранозе все гидроксилы экваториальны:



Стереорегулярное строение макромолекулы целлюлозы и устойчивость конформационной формы ее элементарного звена, по-видимому, выделяют целлюлозу из всего ряда полисахаридов. Целлюлоза обладает очень ценными физико-механическими свойствами и большой стойкостью к химическим воздействиям по сравнению с другими полисахаридами.

Степень полимеризации для нативной растительной целлюлозы составляет 1400 – 12500, для технической – 800 – 2000. Для целлюлозы характерна значительная полидисперсность по молекулярной массе. Кривые распределения характеризуются наличием одного (древесная целлюлоза лиственных пород) или двух (древесная целлюлоза хвойных пород, а также целлюлоза хлопка и льна) максимумов.

Целлюлоза – сравнительно жесткоцепной полимер; ее макромолекулы обладают высокой степенью асимметрии вследствие циклической структуры элементарного звена, наличия сильнополярных OH-групп и их интенсивного межмолекулярного взаимодействия. Межмолекулярное взаимодействие в целлюлозе осуществляется как физическими силами с малой энергией взаимодействия (вандерваальсовыми), так и водородными связями. Выдвинута гипотеза о складчатости макромолекул. Целлюлоза и ее полностью замещенные производные – стереорегулярные высокоориентированные кристаллические полимеры. Степень кристалличности древесной целлюлозы около 60%, пересаженной – 40 – 45%.

Целлюлоза имеет несколько структурных модификаций. Наиболее изучены модификации природной целлюлозы и гидратцеллюлозы.

Целлюлоза растворима лишь в водных растворах комплексных соединений гидроокисей некоторых поливалентных металлов с аммиаком или аминами, в 80 – 95%-ной H_3PO_4 .

Температура плавления целлюлозы выше ее температуры разложения; температура стеклования около $220^{\circ}C$, причем в присутствии ряда низкомолекулярных жидкостей она снижается ниже комнатной. Влажная целлюлоза находится в высокоэластичном состоянии, сухая – в застеклованном.

Химические свойства целлюлозы определяются наличием в каждом элементарном звене одной первичной и двух вторичных ОН-групп, а также ацетальных (гликозидных) связей между элементарными звеньями. Вследствие разной кислотности ОН-группы обладают различной реакционной способностью. Наиболее кислотные вторичные ОН-группы у С2 более реакционноспособны при этерификации и О-алкилировании в щелочной среде. При этерификации в кислой среде, как правило, более реакционноспособны первичные ОН-группы.

Гликозидные связи целлюлозы легко гидролизуются под действием кислот в процессе выделения ее из растительных тканей и дальнейшей химической переработки, что приводит к существенному снижению степени полимеризации. Продукт частичного гидролиза целлюлозы – гидроцеллюлоза, а полного – глюкоза. Ферментативный гидролиз целлюлозы приводит к целлобиозе.

Окислительная деструкция целлюлозы нежелательна при ее отбелке и облагораживании, в то же время на окислении целлюлозы и ее простых эфиров основана одна из важных стадий производства вискозного волокна. Окислению могут подвергаться ОН-группы у С6 с образованием альдегидной или карбоксильной группы, а также у С2 и С3 с сохранением или разрывом пиранозного кольца.

В темноте при комнатной температуре в нейтральной среде целлюлоза практически не реагирует с молекулярным кислородом. Сухая целлюлоза окисляется им при нагревании до 170°C или при облучении светом. Термическая деструкция целлюлозы начинается при 150°C и сопровождается выделением летучих продуктов и ухудшением эксплуатационных свойств целлюлозных материалов.

Получение. Целлюлозу вырабатывают из древесины, соломы, сельскохозяйственных отходов и коротковолокнистого хлопка (хлопкового пуха), который не находит непосредственного применения в текстильной промышленности.

Технология получения древесной целлюлозы (полуцеллюлозы, целлюлозы высокого выхода, небеленой и беленой целлюлозы) включает следующие операции: 1) удаление коры с древесины (окорка); 2) получение древесной щепы; 3) варка щепы с кислотными, щелочными или нейтральными водными растворами реагентов, обеспечивающих перевод лигнина в растворимое состояние и его удаление; 4) сортирование; 5) отбелка и облагораживание; 6) сортирование, сушка и резка целлюлозы.

Как правило, варку ведут по сульфатному или сульфитному способу.

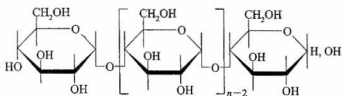
При получении древесной целлюлозы около 50% массы древесины переходит в растворенное состояние. При сульфатном способе большая часть этих веществ сжигается в системе регенерации; при сульфитном – углеводная часть щелоков сбраживается в спирт и превращается в кормовые дрожжи.

Крахмал – полисахарид растений общей формулы $(C_6H_{10}O_5)_n$. Крахмал – самый распространенный резервный материал растений. Он образуется в листьях в результате фотосинтеза и откладывается в корнях, клубнях и семенах в виде зерен.

Крахмал состоит из полисахаридов – *амилозы* и *амилопектина* (см. рис. 2.11 и 2.12).

Крахмал и выделенные из него амилоза и амилопектин – белые вещества, нерастворимые в холодной воде, спирте, эфире. В теплой воде зерна крахмала разрушаются с образованием клейстера, этот процесс идет в три стадии. Вначале зерна крахмала набухают, присоединяя небольшое количество воды (эта стадия обратима). При дальнейшем повышении температуры объем зерен увеличивается в несколько сот раз; одновременно повышается вязкость раствора (эта стадия необратима). Наконец, более растворимые полисахариды извлекаются водой, зерна теряют форму, превращаясь в мешочки, суспендированные в растворе. Из крахмального клейстера при длительном хранении амилоза выпадает в осадок (*ретроградация*).

Амилоза является линейным полимером, построенным из ангидридов D-глюкопиранозы, связанных α -гликозидными связями в положении 1→4:

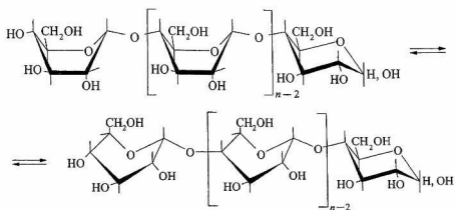


Длина цепи 200 – 1000 звеньев

В то время как в β -глюкопиранозе в конформации С1 все гидроксильные группы экваториальны, в α -глюкопиранозе в этой конформации гидроксил у первого углеродного атома аксиален. Построение моделей показывает, что возникновение гликозидной связи между двумя остатками моносахарида в положении 1→4 возможно только в том случае, когда оба гидроксила, участвующие в ее образовании, экваториальны. Поэтому построение α -гликозидной связи между ангидридами глюкопиранозы в конформации С1 крайне затруднительно и маловероятно. Ривз для глюкопиранозного цикла амилозы предложил конформации ванны 3В и В1, которые находятся в равновесии.

В конформации 3В все гидроксилы, в том числе и гликозидный, экваториальны, в конформации В1 гидроксил у второго углеродного атома аксиален. В конформации С1 находится, по-видимому, только одно кон-

цвое ангидрогликопиранозное звено амилозы со свободным гликозидным гидроксилом:



Такое строение амилозы очень хорошо согласуется с ее свойствами. Амилоза нерастворима в отличие от целлюлозы в медно-аммиачном растворе, но при добавлении к нему щелочи амилоза переходит в раствор. Удельное вращение амилозы, равное в нейтральном растворе $+200^\circ$, в щелочных растворах уменьшается до $+155^\circ$, что можно объяснить только изменением конформации гликопиранозного звена амилозы. Ривз предположил, что стабильной конформацией амилозы в нейтральной среде является конформация B1. Кристаллическая амилоза почти нерастворима в воде. В соответствии с общими закономерностями растворения полимеров это свидетельствует, по видимому, о регулярной структуре молекулярных цепей и большой суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия. Расстояние между гидроксилами гликолевой группировки ангидрогликопиранозного звена в конформации B1 таково, что оно не способствует образованию медно-аммиачного комплекса, поэтому амилоза не растворяется в медно-аммиачном растворе. В щелочной среде кислый аксиальный гидроксил у второго углеродного атома начинает диссоциировать, его эффективный объем возрастает, и происходит переход некоторых гликопиранозных звеньев в конформацию 3B, в которой гидроксил у второго углеродного атома экваториален. Нарушается регулярность строения – амилоза растворяется, изменяется ее удельное вращение. Расстояние между гидроксилами гликолевой группировки ангидрогликопиранозы в конформации 3B отвечает требованиям образования медно-аммиачного комплекса. В концентрированных растворах щелочи все элементарные звенья амилозы переходят в конформацию 3B, снова цепь приобретает регулярное строение, и амилоза выпадает из раствора, теряет растворимость (явление *ретроградации*).

Конформация ванны менее устойчива, чем конформация кресла, что сказывается на химических свойствах амилозы. Скорость кислотного гидролиза амилозы выше скорости гидролиза целлюлозы, тогда как для всех α -гликозидов характерна более высокая устойчивость к гидролизу, чем для β -гликозидов. Под действием кислот крахмал гидролизуеться сначала до декстринов, а затем до D-глюкозы. Гидролиз идет с образованием таких продуктов, как декстрины, мальтоза, глюкоза и др. Ферменты, гидролизующие крахмал, называются *амилазами*.

Возможно, что конформационными особенностями элементарного звена амилозы обусловлена ее способность легко свертываться в спирали (см. цветной вкладыш, рис. 2.11).

Амилопектин – разветвленный полимер. Соотношение амилозы и амилопектина в крахмале зависит от вида растения. В среднем крахмал содержит 25% амилозы и 75% амилопектина. Его основная цепь и боковые цепи, присоединенные к ней в положении 1→6, построены так же, как в амилозе. Схема строения амилопектина показана на рис. 2.1 и 2.12 (цветной вкладыш); кружочками обозначены остатки глюкопиранозы. Разделение амилозы и амилопектина основано на: 1) лучшей растворимости амилозы в некоторых растворителях (горячей воде, разбавленных щелочах, хлоральгидрате); 2) способности амилозы образовывать комплексы с некоторыми веществами (*n*-бута-нолом, циклогексанолом, изоамиловым спиртом) и осаждаться из дисперсий крахмала дихлорэтаном, CCl_4 и др. Амилопектин с молекулярной массой 100000 – 1100000 сильно набухает, а при меньшей молекулярной массе растворяется в воде.

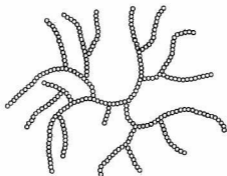


Рис. 2.1. Схема строения амилопектина

Свойства. Растворы крахмала оптически активны, $[\alpha]_D$ варьируется от -180 до -210 .

Крахмал и его компоненты образуют ряд сложных и простых эфиров. При метилировании крахмала диметилсульфатом образуется продукт, гид-

ролиз которого дает смесь 2,3,6-триметилглюкозы, 2,3-диметилглюкозы и 2,3,4,6-тетраметилглюкозы, по соотношению которых судят о степени разветвленности полисахаридов крахмала. При действии на крахмал этиленоксида образуются оксиметиловые эфиры; ангидриды или хлорангидриды кислот (в присутствии оснований) образуют с крахмалом и его компонентами ацилированные производные. Формиаты, ацетаты, пропионаты, пальмитаты и др. сложные эфиры амилозы сходны с соответствующими эфирами целлюлозы. При действии на крахмал азотной кислоты образуются его нитраты (нитрокрахмал), которые являются взрывчатыми веществами.

Амилоза легко образует нерастворимые кристаллические комплексы со спиртами (бутиловым, амиловым и др.), жирными кислотами, фенолами, нитропарафинами, пиридином, а амилопектин – с гидроокисью алюминия.

Крахмал окрашивается иодом в синий цвет. Амилоза дает интенсивное синее окрашивание, амилопектин – красно-фиолетовое. При нагревании до 70°C и выше окраска иодкрахмального комплекса исчезает, а при охлаждении появляется вновь.

Качественно крахмал определяют, используя иодную реакцию или путем микроскопии исследования препаратов, а количественно – негидролитическими и гидролитическими методами. Негидролитические методы основаны на определении негидролизованного крахмала, извлеченного соответствующими растворителями (холодная соляная кислота, надхлорная, трихлоруксусная и сульфосалициловая кислоты, растворы CaCl_2 , ZnCl_2 , MgCl_2 , щелочи, глицерин, формамид и др.). Далее крахмал осаждают спиртом и определяют весовым путем, поляриметрически или иодометрически. Гидролитические методы основаны на определении восстанавливающих веществ (глюкозы), образующихся при гидролизе крахмала.

Получение. В промышленном масштабе крахмал получают из картофеля и кукурузы, меньше из пшеницы, риса, сорго и других растений. Технология производства зависит от вида сырья и целей, для которых производится крахмал.

Применение. Крахмал широко используют в различных отраслях промышленности:

- в пищевой для переработки в патоку и глюкозу, приготовления разных кулинарных изделий, в производстве колбас;
- в бродильной для получения этилового и *n*-бутилового спиртов, ацетона, молочной, лимонной и глюконовой кислот, глицерина и других важных продуктов;
- в фармацевтической (для производства антибиотиков, витаминов и др.);
- в текстильной (для шлихтования тканей и загущения красок);
- в бумажной (для проклеивания бумаги и картона);
- для производства декстринов и разнообразных промышленных клеев.

Из амилозы получают прочные пленки типа целлофана. Амилопектин применяют в качестве клеев и в пищевой промышленности.

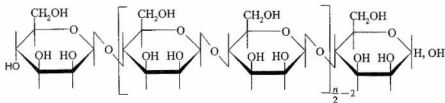
Ацилированный крахмал используют для изготовления покрытий и загустителей, ацелированную амилозу – для производства пленок и волокон.

Гликоген является резервным полисахаридом животных организмов. Он представляет собой разветвленный полисахарид, по строению близкий к амилопектину. Основная цепь его состоит из ангидридов глюкопиранозы, связанных α -гликозидными связями в положении 1→4, и содержит большое число ответвлений, присоединенных к основной цепи в положении 1→6. Молекулярная масса гликогена колеблется от 300000 до 3000000.

Декстраны – разветвленные полисахариды, построенные из остатков глюкозы, являются продуктами жизнедеятельности некоторых микроорганизмов. Ангидро- α -глюкопиранозные звенья связаны в основном в положении 1→6, но имеются также связи 1→3 и 1→4. В зависимости от происхождения декстраны различаются по типу связи, степени разветвленности и молекулярной массе. Различные производные декстранов пространственного строения (*сефадексы*) используются в качестве молекулярных сит для фракционирования полимеров.

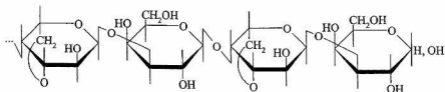
Продукт частичного гидролиза декстрана с молекулярной массой 70000 в виде 10%-ного раствора используется в качестве заменителя плазмы крови.

Маннаны содержатся во многих растительных материалах. Они являются спутниками целлюлозы в древесине, содержатся в значительном количестве в каменном орехе и пекарских дрожжах. Строение маннанов, встречающихся в природе, различно. Маннаны из дрожжей и других источников имеют, как правило, разветвленное строение и различные типы связей. Маннан каменного ореха имеет линейное строение. Его молекула построена из ангидро-D-маннопираноз, связанных β -гликозидными связями в положении 1→4:



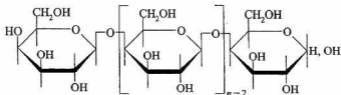
Галактаны входят в состав пектиновых веществ и широко распространены в растительном мире. В некоторых водорослях встречаются галактаны, частично этерифицированные серной кислотой. К ним относятся, например, агар, каррагинины.

Агар входит в состав красных водорослей, он, так же как и крахмал, состоит из двух полисахаридов – *агарозы* (см. рис. 2.13) и *агаропектина*. Достаточно надежно установлена структура только агарозы. Это сульфатированный полисахарид, построенный из чередующихся остатков D-галактозы и 3,6-ангидро-L-галактозы, при этом галактоза связана с ангидрогалактозой β -1 \rightarrow 4-связями, а 3,6-ангидрогалактоза с остатками галактозы соединена α -1 \rightarrow 3-связями:



Аналогичное строение имеют и некоторые другие сульфатированные полисахариды красных водорослей, например каррагинины.

Достаточно хорошо изучен галактан из семян люпина. Он имеет линейное строение и построен из ангидро-D-галактопираноз, связанных β -гликозидными связями в положении 1 \rightarrow 4:

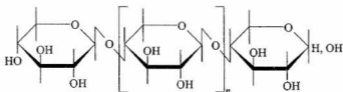


Молекулярная масса галактана 30000, он хорошо растворим в воде.

О конформации элементарного звена галактана так же, как и маннана, никаких данных нет. Исходя из общих представлений о конформации элементарного звена целлюлозы и амилозы, можно предположить, что маннопираноза и галактопираноза входят в состав соответствующих полисахаридов в конформации ванны. В галактозе в конформации кресла C1 гидроксил у четвертого водородного атома, принимающий участие в гликозидной связи, аксиален, и поэтому образование гликозидной связи в этой конфигурации затруднено и элементарное звено галактана, возможно, находится в конформации ванны, в которой гидроксилы у первого и четвертого углеродных атомов экваториальны. Для маннозы вследствие большого числа факторов неустойчивости в конформации C1 более устойчивой, по видимому, является конформация ванны.

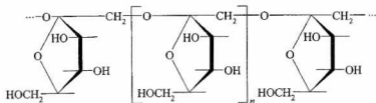
Таким образом, из всех известных линейных полисахаридов, в которых ангидрогексозы связаны в положении 1→4 (целлюлоза, амилоза, маннан, галактан), только элементарное звено целлюлозы находится в наиболее устойчивой для пиранозного кольца конформации кресла C1, во всех других полисахаридах элементарные звенья имеют, по-видимому, конформацию ванны. Возможно, этим и следует объяснить исключительные свойства целлюлозы, выделяющие ее из всего ряда полисахаридов.

Ксилан является наиболее широко распространенным пентозаном. Вместе с целлюлозой он входит в состав древесины и содержится в большом количестве в кукурузных кочерыжках, подсолнечной шелухе и других сельскохозяйственных отходах. В зависимости от того, из какого источника выделен ксилан, он имеет различную структуру. Основная цепь ксилана из соломы построена из ангидро-D-ксилопираноз, связанных β-гликозидными связями в положении 1→4:



Ксилан используется для получения фурфурола и ксилита.

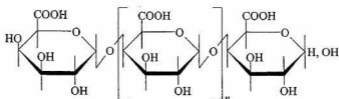
Фруктозаны – резервные полисахариды некоторых растений, которые содержатся главным образом в клубнях. Одним из представителей фруктозанов, структура которого достаточно хорошо изучена, является инулин земляной груши. *Инулин* – полимер, построенный из звеньев ангидрофруктофуранозы, связанных в положении 2→1:



Молекулярная масса инулина 5000 – 6000. Вследствие того, что фруктоза входит в инулин в фуранозной форме, он очень легко гидролизуется.

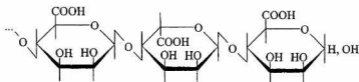
Полиуроновые кислоты довольно широко распространены в растительном мире.

Пектиновая кислота, представляющая собой полимер остатков галактуроновой кислоты с α -гликозидными связями в положении 1→4,



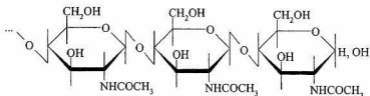
входит в состав пектиновых веществ. Часть карбоксильных групп пектиновой кислоты этерифицирована метиловым спиртом.

Альгиновая кислота, являющаяся полимером остатков D-маннуроновой и L-гулуруоновой кислот с гликозидными связями в положении 1→4,



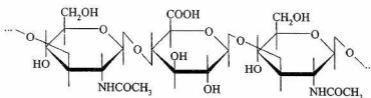
содержится в больших количествах в морских бурых водорослях и используется для получения водорастворимых волокон, а также в кондитерской промышленности.

Хитин является основной составляющей панцирей членистоногих, входит в состав грибов. Хитин построен из остатков N-ацетил- β -глюкозамина, связанных связями 1→4:



Хитин по строению очень близок к целлюлозе, отличаясь лишь функциональной группой у C2 элементарного звена. Хитин практически не растворяется без разрушения ни в одном из растворителей. Он имеет высокую степень упорядоченности. При нагревании в щелочи хитин дезацетируется с одновременной деструкцией молекулы. Полученный полимер глюкозамина носит название хитозана.

Гиалуроновая кислота содержится в соединительных тканях, стенках сосудов, стекловидном теле глаза, коже. Она играет большую роль в защите организма от проникновения бактерий. Гиалуроновая кислота построена из остатков глюкуроновой кислоты и N-ацетилглюкозамина:



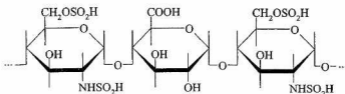
При гидролизе в жестких условиях она распадается на глюкуроновую кислоту и глюкозамин, в более мягких условиях выделяется дисахарид – 3-O-(β-глюкуронил)-глюкозамин. Остатки N-ацетил-β-глюкозамина связаны с глюкуроновыми звеньями 1→4-связями.

Растворы гиалуроновой кислоты в воде имеют очень высокую вязкость. В организме животных гиалуроновая кислота образует комплекс с белком.

Хондроитинсульфаты (А, В, С) в комплексе с белком составляют основу хрящевой ткани, а также входят в состав всех соединительных тканей. Они построены из чередующихся остатков N-ацетил-β-галактозамина и D-глюкуроновой или L-идуроновой кислоты. При этом уронидные звенья соединены β-1→3-связями с остатками N-ацетилгалактозамина, который 1→4-связями соединен с остатками уоновых кислот. Сульфатные группы входят в состав N-ацетилгалактозамина и находятся в положении 4 или 6.

Молекулярная масса хондроитинсульфатов колеблется от 200000 до 300000. Хондроитинсульфаты обладают сильноокислыми свойствами и связаны с белком O-гликозидными связями через оксиаминокислоты (серин и треонин).

Гепарин выполняет ответственные функции в организме, являясь антикоагулянтом крови. Его действие как антикоагулянта заключается в том, что он легко связывает белок-фермент и затрудняет образование вещества, вызывающего свертывание крови (тромбина). Он содержится в крови, печени, легких, мышцах. Гепарин построен из остатков глюкуроновой кислоты и глюкозамина, связанных α-1→4-связями:

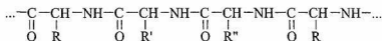


Сульфатные группы, расположенные у C2 и C6 глюкозамина, образуют соответственно сульфамидные и сложноеэфирные группировки. Молекулярная масса гепарина 17000 – 20000. Он связан с белком О-гликозидными связями через оксиаминокислоты (серин, треонин).

2.2. Белки

Белки (протеины) являются важнейшими биополимерами, которые очень широко распространены в природе и составляют основу всех процессов жизнедеятельности. Химия белка выделилась в самостоятельный раздел химии высокомолекулярных соединений, и ей посвящены специальные монографии. Поэтому ниже очень кратко изложены принципы построения белков и их свойства.

Белки построены из α -аминокислот, связанных амидными связями, и относятся к природным полиамамидам. Амидную связь, соединяющую остатки α -аминокислот в белках, называют пептидной, а полимеры α -аминокислот – полипептидами:



Классификация. Удовлетворительная классификация белков по их структурным и функциональным свойствам отсутствует. До сих пор распространена предложенная еще в 1908 году классификация белков по их растворимости, кислотности или основности, наличию в белках небелковых компонентов. В соответствии с этими принципами белки делят на простые, или протеины, сложные, или протеиды, а также на производные белков.

К *простым* относят белки, которые при полном гидролизе дают только аминокислоты. Сюда входят: *альбумины* (растворяющиеся в чистой воде); *глобулины* (растворяющиеся к присутствию солей); *склеропротеины*, или *структурные белки*, составляющие основное вещество кожи, соединительной ткани, роговых образований; *проламины* и *глутелины* – белки растительного происхождения (первые растворяются в 70%-ном этаноле, вторые – в разбавленной щелочи); *протамины* и *гистоны* – содержат большое количество основных аминокислот, встречаются в веществе ядер клеток. К сложным белкам относят: комплексы белков с нуклеиновыми кислотами (*нуклеопротеиды*), с полисахаридами (*гликопротеиды*), с липидами (*липидопротеиды*), с окрашенными веществами (*хромопропротеиды*), с остатками фосфорной кислоты (*фосфопротеиды*), с ионами тяжелых металлов (*металлопротеиды*). Наименее охарактеризованы производные белков – продукты их частичного гидролиза, которые

иногда называют *протеозами* и *пептонами*; первые, в отличие от вторых, осаждаются из раствора, насыщенного сульфатом аммония.

В зависимости от пространственной структуры все белки делятся на два больших класса: *фибриллярные* и *глобулярные*.

Полипептидные цепи фибриллярных белков имеют форму спирали, которая закреплена расположенными вдоль цепи внутримолекулярными водородными связями. В волокнах фибриллярных белков закрученные пептидные цепи расположены параллельно оси волокна, они как бы ориентированы относительно друг друга и имеют высокую степень асимметрии. Фибриллярные белки плохо растворимы или совсем нерастворимы в воде. При растворении в воде они образуют растворы высокой вязкости. К фибриллярным белкам относятся белки, входящие в состав тканей и покровных образований.

Пептидные цепи глобулярных белков сильно изогнуты, свернуты и часто имеют форму жестких шариков-глобул. Молекулы глобулярных белков обладают низкой степенью асимметрии, они хорошо растворимы в воде, причем вязкость их растворов невелика. Это прежде всего белки крови – гемоглобин, альбумин, глобулин, многие протеолитические ферменты и др.

Следует отметить условность деления белков на фибриллярные и глобулярные, так как существует большое число белков с промежуточной структурой. По функциональным свойствам белки классифицируют на ферменты, гормоны, антитела и др.

Структура. В состав полипептидных цепей белков могут входить до 25 различных α -аминокислот (из них 20 аминокислот входят практически во все белковые молекулы), различающихся строением радикала R (табл. 2.2). Все эти аминокислоты, за исключением глицина, оптически активны и имеют L-конфигурацию. Таким образом, белки являются сополимерами большого числа α -аминокислот с различным набором и чередованием элементарных звеньев. Молекулярная масса белков колеблется от нескольких тысяч до нескольких миллионов. На одном конце каждой пептидной цепи имеется свободная или ацилированная аминогруппа, на другом – свободная или амидированная карбоксильная группа.

Конец цепи с аминогруппой называется N-концом, конец цепи с карбоксильной группой – C-концом пептидной цепи. Между CO-группой одной пептидной группировки и NH-группой другой пептидной группировки могут легко образовываться водородные связи. Группы, входящие в состав радикала R аминокислот, могут вступать во взаимодействие друг с другом, с посторонними веществами и соседними белковыми и иными молекулами, образуя сложные и разнообразные структуры.

Свойства белка и его функции в организме очень тесно связаны с его пространственным строением, которое, в свою очередь, определяется





аминокислотным составом пептидных цепей и последовательностью расположения аминокислот в цепи.

Таблица 2.2

Аминокислоты, входящие в состав белков

Название	Формула	Сокращенное обозначение
Алифатические аминокислоты		
Глицин (гликоколь)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	гли
Аланин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ала
Валин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{HC}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	вал
Лейцин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HC}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	лей
Изолейцин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{HC}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	изл
Алифатические оксиаминокислоты		
Серин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	сер
Треонин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	тре

Алифатические серосодержащие аминокислоты		
Цистеин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array}$	цис
Цистин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \quad \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{S} \text{-----} \text{S}-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{цис}-\text{S} \\ \\ \text{цис}-\text{S} \end{array}$
Метионин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$	мет
Алифатические дикарбоновые (кислые) аминокислоты		
Аспарагиновая	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	асп
Глутаминовая	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	глу
Алифатические основные аминокислоты		
Лизин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$	лиз
Аргинин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{NH} \end{array}$	арг
Ароматические аминокислоты		
Фенилаланин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	фен (фал)
Тирозин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \end{array}$	тир

Гетероциклические аминокислоты		
Пролин		про
Оксипролин		оксипро
Гистидин		гис
Триптофан		три

При рассмотрении структуры белка удобно пользоваться представлением о наличии в них разных уровней структурной организации: *первичной*, *вторичной*, *третичной* и *четвертичной*.

Первичная структура. Первичной структурой называют полипептидную цепь с фиксированной в ней последовательностью расположения остатков аминокислот; сюда же относят ковалентные связи между отдельными участками полипептидной цепи, например, дисульфидные связи между остатками цистеина. Структурный остов белка – полипептидная (или пептидная) цепь, образующаяся в результате взаимодействия α -аминовых и α -карбоксильных групп аминокислот:

$\sim \text{CHR} - \text{CO} - \text{N} - \text{HR} - \text{O} \sim$, где R – боковые группы или цепи.

Валентные углы и межатомные расстояния в фрагменте полипептидной цепи представлены на рис. 2.2.

Связь C – N, соединяющую остатки аминокислот, называют *пептидной связью*. Группу атомов CO – NH называют *пептидной группой*; все атомы этой группы вследствие частично двойного характера связи C – N находятся в одной плоскости (планарность пептидной группы). Для описания конформации полипептидной цепи белка принято использовать углы вращения вокруг связей остова цепи $\sim \text{NH} - \text{C}_\alpha \text{HR} - \text{C}'\text{O} \sim$. Углом φ обозначают угол вращения вокруг связи N – C, углом ψ – вокруг связи $\text{C}_\alpha - \text{C}'$.

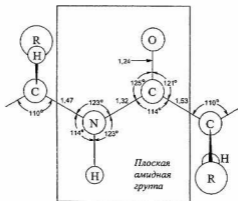


Рис. 2.2. Строение фрагмента полипептидной цепи (межатомные расстояния даны в Å; 1 Å = 0,1 нм)

Количественный аминокислотный состав белков определяют после их полного гидролиза в специальных автоматических анализаторах. Такой анализ может быть проведен в течение 1 – 2 дней при использовании 1 мг белка.

В изучении первичной структуры белка достигнуты большие успехи. Установлена последовательность расположения остатков аминокислот во многих полипептидных цепях. Сенгер (1953 г.) впервые выяснил строение полипептидных цепей инсулина (21 и 30 остатков аминокислот) и дал химическую формулу этого белка с локализацией дисульфидных связей (рис. 2.3). Расшифрована первичная структура многих десятков белков, в том числе таких крупных, как химотрипсиноген (245 остатков аминокислот), субтилизин (275 остатков) и вируса табачной мозаики (рис. 2.4).

Изучение химического строения белка начинают с определения аминокислотного состава. Для этого проводят полный кислотный гидролиз белка с последующим разделением и идентификацией аминокислот гидролизата. С развитием методов хроматографии эта задача решается достаточно просто.

Значительно более сложным является определение последовательности аминокислот в пептидных цепях белка.

При расшифровке последовательности остатков аминокислот в белках частично гидролизуют полипептидную цепь. Разделяют получающиеся фрагменты, определяют их аминокислотный состав и выясняют так называемыми N- и C-концевыми методами чередование в них аминокислотных остатков. Применяя различные способы частичного гидролиза, устанавливают строение большого числа различных пептидных фрагментов, затем находят тождественные (перекрывающиеся) участки этих пептидов; по этим данным устанавливают последовательность расположения остатков в исходной цепи. Если молекула белка состоит из нескольких полипептидных цепей, то их предварительно разделяют. Полипептидную цепь, состоящую из большого

числа (более 150 – 200) остатков, предварительно подвергают селективному гидролизу на несколько частей (например, обработкой бромцианом, обычно разрывающим пептидные связи около немногочисленных остатков метионина). Локализацию дисульфидных связей устанавливают частичным (обычно ферментативным) гидролизом, выделением пептидов с дисульфидными связями и разрывов этих связей окислением (например, надмуравьиной кислотой); каждую образующуюся пару пептидов с сульфогруппами цистеиновой кислоты разделяют. Устанавливают строение пептидов и находят их места в уже расшифрованной полипептидной цепи.

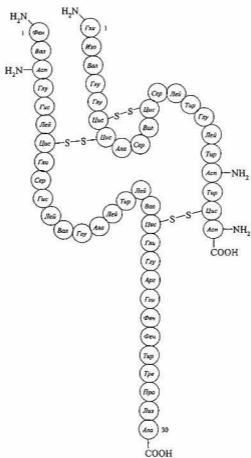


Рис. 2.3. Структура инсулина

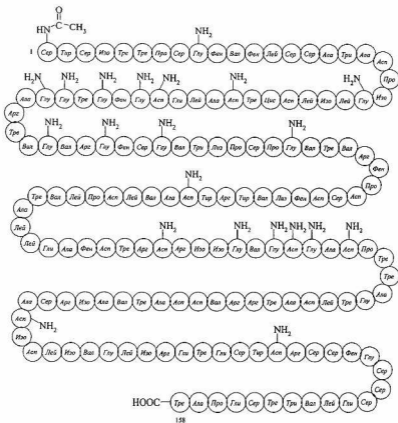


Рис. 2.4. Структура белка вируса табачной мозаики

Как уже отмечалось, при изучении первичной структуры пользуются N- и C-концевыми методами, позволяющими установить природу остатка аминокислоты, находящегося на N-конце и C-конце полипептидной цепи со свободными группами $\alpha\text{-NH}_2$ и $\alpha\text{-COOH}$ соответственно. N-Концевую аминокислоту определяют обработкой 2,4-динитрофторбензолом (*метод Сенгера*), 1-диметиламино-5-нафталинсульфохлоридом (*дансильный метод*) или фенилизотиоцианатом (*метод Эдмана*). Последний метод позволяет последовательно отщеплять по одной аминокислоте с N-конца; этот метод положен в основу конструкций разрабатываемых автоматических анализаторов аминокислотных последовательностей в белках (секвенаторов). C-Концевые аминокислоты определяют ферментативным методом путем последовательного отщепления аминокислот карбоксипептидазой, так как надежных химических методов их определения пока нет.

Известен также метод пептидных карт, позволяющий устанавливать незначительные различия в первичной структуре родственных белков. Для этого белки частично гидролизуют специфическими протеолитическими ферментами (особенно удобен трипсин, разрывающий пептидные связи у карбонильных групп остатков лизина и аргинина), затем пептиды каждого белка разделяют электрофорезом и распределительной хроматографией. При сравнении полученных пептидных карт различных белков оказывается, что все идентичные пептиды располагаются в определенных (одних и тех же) местах, за исключением пептидов, по которым белки отличаются друг от друга. Этим методом впервые обнаружено, что при замене одного остатка глутаминовой кислоты в молекуле гемоглобина на остаток валина образуется серповидноклеточный гемоглобин, встречающийся при одном из видов анемии. Методом пептидных карт изучают генетические аспекты эволюционных изменений белков и выявляют их изменения при различных заболеваниях.

Разнообразие остатков аминокислот и большое их общее число в белках должно, казалось бы, обуславливать существование бесконечного множества белков. На самом деле в процессе эволюции оставались только белки, в которых изменения первичной структуры не нарушали функциональных свойств и, следовательно, определенного типа структуры молекул. Поэтому число встречающихся групп белков может быть не так уж и велико. Например, исследование первичной структуры цитохромов у самых разнообразных организмов показало, что даже у цитохромов дрожжей и человека имеется большое сходство в первичной структуре. Следует также отметить, что никаких явных закономерностей в чередовании остатков аминокислот в полипептидной цепи не обнаружено. Очевидно, образование первичной структуры в процессе эволюции происходило в соответствии с необходимостью придания белкам определенных функциональных свойств.

Вторичная структура. Вторичной структурой называют регулярную конфигурацию участков полипептидной цепи, получающуюся в результате определенного расположения остатков аминокислот друг относительно друга. Обнаружены и сравнительно хорошо изучены два типа вторичных структур: свернутая в спираль полипептидная цепь (α -спираль) и растянутые параллельно расположенные участки цепи (плоские складчатые слои, или β -структура).

α -Спираль. На основании рентгенографического определения строения некоторых аминокислот и простых пептидов Полинг и Кори определили в этих соединениях размеры межатомных расстояний и валентных углов. Затем, исходя из общих молекулярно-физических представлений, Полинг постулировал ряд положений и предсказал (1951 г.) α -спиральную конфигурацию как универсальную структуру полипептидной цепи (рис. 2.5 и 2.14).

α -Спираль характеризуется планарностью пептидной группы, максимальным насыщением водородных связей между CO- и NH-группами пептидной цепи, направлением этих связей вдоль оси спирали. На один виток спирали приходится 3,60 остатков аминокислот, смещение (трансляция) вдоль оси на остаток равно 0,15 нм (1,5 Å), шаг спирали 0,544 нм (5,44 Å), радиус 0,187 нм (1,88 Å). Остов спирали составляет цепочка атомов $\sim N-C-C-N-C-C-N-C-C\sim$, боковые группы остатков аминокислот направлены наружу и находятся вне спирали.

Пептидная цепь может быть закручена как в правую, так и в левую спирали, но, по-видимому, правая спираль из остатков L-аминокислот стабильнее, чем левая. Результаты, полученные для ряда белков, говорят о присутствии в них правых спиралей.

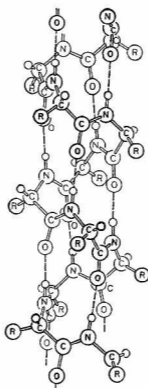


Рис. 2.5. α -Спиральная конформация полипептидной цепи (пунктирными линиями указаны водородные связи)

Последующие исследования белков в общем подтвердили правильность теоретических положений Полинга, однако во многих случаях сте-

пень спирализации полипептидной цепи оказалась далекой от возможной. Если в миоглобине и гемоглобине степень α -спирализации достигает 75%, то в лизоциме она равняется 40%, а в химотрипсине 3%. Это объясняется деформирующим действием остатков пролина, а также значительным взаимодействием боковых групп остатков аминокислот между собой. Последнее обстоятельство не учитывалось в идеализированной модели Полинга. Таким образом, по современным представлениям α -спираль является одной из возможных конформаций полипептидной цепи в белках.

β -Структура, или структура плоских складчатых слоев (рис. 2.6), рассмотрена Полингом в качестве альтернативы α -спирали. В этом случае полипептидные цепи растянуты, уложены параллельно друг другу и связаны между собой водородными связями между пептидными группами. Остов цепи не лежит в одной плоскости; вследствие небольших изгибов при C_{α} -углеродных атомах слой слегка волнистый. Боковые группы (R) остатков аминокислот располагаются перпендикулярно плоскости слоев (рис. 2.15). В зависимости от направления полипептидных цепей, которое условно выбрано от N- к C-концу, различают два типа складчатых структур: из параллельных и антипараллельных цепей. Подобный тип структур имеется в фибриллярных белках и обнаружен недавно в глобулярных белках.

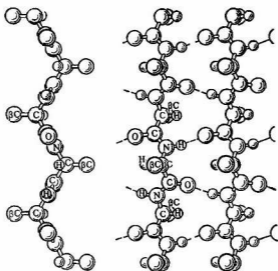


Рис. 2.6. Модель β -структуры (пунктиром указаны водородные связи; слева – вид цепи сбоку)

Вторичная структура белка определяется первичной. Аминокислотные остатки в разной степени способны к образованию водородных связей,

это и влияет на образование α -спирали или β -слоя. К спиралеобразующим аминокислотам относятся аланин, глутаминовая кислота, глутами, лейцин, лизин, метионин и гистидин. Если фрагмент белка состоит главным образом из перечисленных выше аминокислотных остатков, то на данном участке сформируется α -спираль. Валин, изолейцин, треонин, тирозин и фенилаланин способствуют образованию β -слоев полипептидной цепи. Неупорядоченные структуры возникают на участках полипептидной цепи, где сконцентрированы такие аминокислотные остатки, как глицин, серин, аспарагиновая кислота, аспарагин, пролин.

Во многих белках одновременно имеются и α -спирали, и β -слои. Доля спиральной конфигурации у разных белков различна. Так, мышечный белок параамиозин практически на 100% спирализован; высока доля спиральной конфигурации у миоглобина и гемоглобина (75%). Напротив, у трипсина и рибонуклеазы значительная часть полипептидной цепи укладывается в слоистые β -структуры. Белки опорных тканей – кератин (белок волос), коллаген (белок кожи и сухожилий) – имеют β -конфигурацию полипептидных цепей.

Третичная структура. Под третичной структурой понимают характер расположения полипептидной цепи в глобулах белков. В случае биологически активных белков вследствие своеобразной укладки полипептидной цепи некоторые функциональные группы остатков аминокислот приходят в контакт, в результате чего и образуется активный центр.

В стабилизации структуры белков решающее значение имеет кооперативное действие ряда связей, условно названных вторичными (в отличие от «первичной» пептидной связи); к таким связям относят водородные, солевые, вандерваальсовы, дисульфидные, гидрофобное взаимодействие, поперечные связи между различными участками цепи за счет координационно-связанных металлов.

Знания тонких деталей третичной структуры ограничены лишь несколькими примерами (миоглобин, лизоцим, химотрипсин, рибонуклеаза, карбоксипептидаза, папаин, субтилизин, инсулин и др.), для которых методами рентгеновской кристаллографии определены структуры (рис. 2.16 и 2.17) с разрешением порядка 0,2 нм (2 Å).

Большие успехи в технике рентгеноструктурного анализа белков и получении изоморфных производных с тяжелыми атомами позволяют предполагать, что появятся модели атомной структуры молекул и других белков.

Ограниченный фактический материал еще не позволяет говорить об общих закономерностях строения молекул глобулярных белков. Однако можно полагать, что белковые молекулы во многих случаях должны иметь конформацию, при которой максимальное число гидрофобных боковых групп остатков аминокислот находится внутри глобулы, а гидрофильные группы располагаются на ее поверхности в контакте с окружающей водной

средой. Этот принцип построения глобулярных белков предложен С.Е. Бреслером и Д.Л. Талмудом (1944).

Интересная особенность третичной структуры белков – конформационная гомогенность, т.е. однотипность пространственной структуры всех молекул данного белка, подтверждающаяся самой возможностью ее выявления методами рентгеновской кристаллографии. Широко распространено представление, что первичная структура определяет третичную. Это подтверждается ренатурацией ряда белков путем специфического скручивания полипептидной цепи из развернутого состояния (рибонуклеаза и др.). Однако при этом следует иметь в виду, что немаловажное значение при формировании третичной структуры могут играть условия биосинтеза белков в клетке, например последовательное закручивание участков растущей полипептидной цепи.

Большое значение для функционирования белков в качестве биологически активных веществ может иметь конформационная лабильность их молекул. Очевидно имеются локальные изменения конформации, например в области активного центра ферментов.

Четвертичная структура. Этот термин относится к макромолекулам, в состав которых входит несколько полипептидных цепей (субъединиц). При этом речь идет не о беспорядочной агрегации молекул из одной полипептидной цепи, а об образовании в значительной степени уникальных и очевидно монодисперсных макромолекул. Следует отметить, что белки с четвертичной структурой широко распространены и, по-видимому, этот уровень морфологической организации типичен для многих белков с молекулярной массой больше 50000. Отдельные субъединицы в таких белках соединены вторичными (водородными, солевыми, гидрофобными, дисульфидными и др.) связями. Разрыв этих связей при действии тех или иных агентов (изменение рН, ионной силы, температуры, действие мочевины, гуани-динхлорида, детергентов и пр.) приводит к диссоциации белков на субъединицы. Удаление диссоциирующих агентов может привести к реассоциации и образованию исходных макромолекул из субъединиц.

Механизм образования белков с четвертичной структурой в клетках пока мало изучен. В опытах *in vitro* (вне организма) в соответствующих условиях удастся довольно легко получить некоторые белки с четвертичной структурой из отдельных субъединиц, поэтому весьма вероятно, что такие белки образуются путем самосборки.

Белки с четвертичной структурой привлекают внимание потому, что именно наличие четвертичной структуры обуславливает ряд важных свойств белков, необходимых для выполнения некоторых биологических функций. Так, четвертичная структура определяет функции опорных (структурных) белков, например коллагена, ферментативную функцию ряда ферментов, иммунные свойства антител (γ -глобулинов) и т.д. При

нарушении четвертичной структуры утрачиваются соответствующие свойства этих белков. Еще большее общебиологическое значение имеет участие белков с четвертичной структурой в регуляторных системах живых организмов.

Для белков с четвертичной структурой характерна конформационная лабильность, имеющая существенное значение для выполнения биологических функций. Эта лабильность выражается в «движении» отдельных субъединиц в макромолекуле. При этом могут происходить небольшие изменения конформации полипептидных цепей внутри субъединиц. Для фибриллярных белков, представляющих собой сильно асимметричные образования из вытянутых и часто параллельно расположенных полипептидных цепей, окончательных моделей строения пока нет.

Из фибриллярных белков наиболее изучен *коллаген*, составляющий основную массу коллагеновых волокон соединительной ткани, кожи, сухожилий, костей. Коллаген состоит преимущественно из глицина, пролина и оксипролина; его молекулярная масса около 300000. Молекулы коллагена имеют форму тонких и длинных нитей длиной 280 нм (2800 Å) и толщиной 1,5 нм (15 Å). Каждая из нитей состоит из скрученных вместе трех спиральных полипептидных цепей ($\alpha 1$ -, $\alpha 2$ - и $\alpha 3$ -цепи). Длина проекции аминокислотного остатка на ось спирали равна 0,29 нм (2,9 Å). В молекуле различают неполярные и полярные участки. В неполярные участки входит глицил-пролил-R, где R – остаток оксипролина или другие аминокислоты. Последовательность в полярных участках не установлена. Важное свойство коллагена – способность к тепловой денатурации – называют «свариванием» коллагена. Так, при кипячении коллагена в воде происходит распад трехспиральной структуры и сворачивание отдельных полипептидных цепей в беспорядочные клубки. Продукты такого «сваривания» называют *желатиной*. Наименее деградированную желатину из коллагена получают в растворах при температуре порядка 35°C.

Соединительные ткани и кожа состоят из фибрилл шириной 200 – 1000 Å, которые, как это было показано рентгенографическим методом, состоят из молекул коллагена, расположенных параллельно большой оси. На электронной микрофотографии видны правильно расположенные полосы, отстоящие друг от друга на расстоянии 700 Å и пересекающие фибриллы. Предполагают, что эти полосы соответствуют молекулам коллагена, расположенным в одном направлении параллельно друг другу, но сдвинутым одна относительно другой приблизительно на одну четвертую их длины (рис. 2.7).

Превращения фибрилл коллагена при производстве выделанной кожи связаны прежде всего с образованием поперечных связей между молекулами белка. Для этой цели могут быть использованы различные вещества, но особенно быстро действующим агентом являются соли хрома.

Менее изучены другие фибриллярные белки.

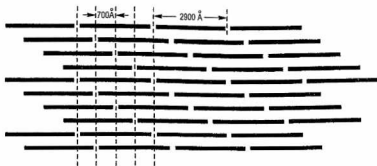


Рис. 2.7. Схематическое изображение молекул коллагена в фибрилле; молекулы сдвинуты одна относительно другой на расстояние 700 Å, что соответствует картине, видимой в электронном микроскопе

Фиброин шелка тутового шелкопряда представляет собой полипептид сравнительно простого строения, состав которого варьирует в зависимости от вида вырабатывающих его шелколичных червей. Промышленный продукт, получаемый из коконов тутового шелкопряда, состоит главным образом из следующих аминокислот: глицина, L-аланина, L-серина и L-тирозина.

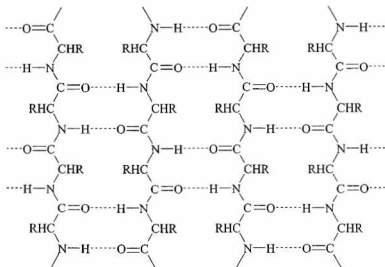
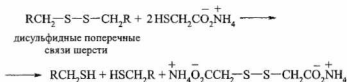


Рис. 2.8. Структура фиброина шелка, содержащая водородные связи. Следует обратить внимание на то, что пептиды в соседних цепях ориентированы различным образом, но эта ориентация повторяется через одну цепь

Полипептидные цепи сгруппированы таким образом, что образуют складчатые слои, причем конфигурация каждой цепи такова, что повторяющиеся фрагменты параллельны оси волокна (а не α -спирали); каждая цепь связана водородными связями с двумя соседними цепями, в которых ориентация фрагментов обращена (рис. 2.8). Предполагается, что волокна фиброина содержат упорядоченные (кристаллические) участки, которые чередуются с аморфными участками. Последние более разнообразны по аминокислотному составу.

Белки волос, шерсти и других роговых образований (*кератины*), по-видимому, состоят из нескольких α -спиральных полипептидных цепей, скрученных вместе подобно веревкам в канате. Структура шерсти сложнее структуры фиброина шелка, так как шерсть, подобно инсулину, содержит значительное количество цистина, что делает возможным образование дисульфидных поперечных связей между пептидными цепями. Эти дисульфидные связи обуславливают высокую стабильность, нерастворимость волокон, а также оказывают большое влияние на механические свойства шерстяного волокна: при их восстановлении (что может быть осуществлено в растворе тиогликолята аммония) волокно значительно легче изменяет форму.



Это явление используется при завивке волос – после восстановления и завивки дисульфидные связи воссоздаются при действии мягкого окислительного агента.

Физические и химические свойства. Физические и химические свойства белков определяются их высокомолекулярной природой, компактностью укладки и неразветвленностью полипептидных цепей, специфической химической природой и взаимным расположением остатков аминокислот. Определенное влияние на свойства сложных белков – протеидов – оказывает природа компонента, с которым белок связан.

Максимум поглощения в УФ-области спектра находится вблизи 280 нм, поглощение резко увеличивается при 185 – 240 нм, что, очевидно, обусловлено возбуждением электронов азота пептидной группы.

В ИК-области спектра белки поглощают за счет CO- и NH-групп в области 1600 и 3100 – 3300 см^{-1} . Исследование спектров и дихроизма в этой области позволяет изучать водородные связи и их направление в белках. Значение удельного оптического вращения белков отрицательно и колеблется в широких пределах около среднего значения порядка -50° . При на-

рушении регулярных вторичных структур глобулярных белков при денатурации происходит сдвиг значения этой величины в отрицательную область. Исследования дисперсии оптического вращения, эффекта Коттона и кругового дихроизма широко используют для изучения степени спирализации в белках и регулярных структур вообще.

Белки – амфолиты, так как содержат кислые и основные группы; рК титруемых групп в белках имеют следующие значения:

α-карбоксильная	3,0 – 3,6
ω-карбоксильная	3,0 – 4,7
гидроксильная тирозина	9,8 – 10,4
сульфгидрильная	9,1 – 10,8
имидазольная	5,6 – 7,0
α-аминная	7,5 – 8,4
ε-аминогруппа лизина	9,7 – 10,6
гуанидиновая аргинина	12,0 – 13,0

Диссоциация этих групп определяет наличие заряда на молекулах белков и, следовательно, подвижность в электрическом поле (электрофорез). Значение электрофоретической подвижности белков имеет порядок 10^{-5} см²/(В·с) и зависит от рН и ионной силы. Значение рН, при котором нет избытка отрицательных или положительных зарядов, называют *изоэлектрической точкой* белков.

Для определения молекулярных масс белков широко пользуются *ультрацентрифугированием*: методами седиментационного равновесия и неустановившегося равновесия Арчибальда – Тротмана. Реже применяют методы *светорассеяния, осмометрии, метод рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами* и др. В последнее время распространение получает метод *гель-фильтрации* на сефадексе при калибровке с помощью белков с известной молекулярной массой. Этот метод уступает другим по точности, но достаточно прост и не требует сложного оборудования.

Одно из важных свойств белков – способность к денатурации (нарушению конформации полипептидных цепей, вторичной и третичной структуры без разрыва пептидных связей). При денатурации утрачиваются присущие нативному белку свойства (биологическая активность, способность кристаллизоваться, растворимость и др.). Денатурацию белков обычно вызывают: нагревание растворов (выше 60°C), подкисление (рН < 3 – 4) или защелачивание (рН > 10), облучение УФ-светом или ультразвуком, добавление мочевины или гуанидинхлорида, а также органические растворители, соли тяжелых металлов, детергенты и др. Денатурация белков может происходить на поверхности раздела фаз при образовании пены (перемешивание или встряхивание растворов). При денатурации нарушается укладка полипептидных цепей и происходит их разворачивание. Степень денатурации

может быть различной – от незначительных структурных изменений до полного нарушения расположения полипептидных цепей. Денатурацию изучают посредством *вискозиметрии*, исследованием дисперсионных параметров оптического вращения и др. В случае фибриллярного белка – растворимого коллагена (проколлагена) – денатурационные изменения сопровождаются разрушением спиральной структуры и образованием из отдельных полипептидных цепей беспорядочно свернутых клубков.

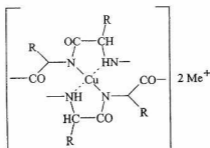
При нагревании с кислотами, щелочами или протеолитическими ферментами белки гидролизуются с освобождением аминокислот. Полный гидролиз белков происходит при их кипячении с 6 н соляной кислотой в течение 12 – 70 ч. При кислотном гидролизе получают L-аминокислоты (рацемизация отсутствует). Триптофан при кислотном гидролизе распадается полностью, глутамин и аспарагин превращаются в соответствующие аминокислоты. Для получения триптофана и указанных амидов проводят полный ферментативный гидролиз смесью папаина, лейцинаминопептидазы и карбоксипептидазы.

Белки осаждаются из растворов фосфорно-вольфрамовой, фосфорно-молибденовой, салициловой, трихлоруксусной и пикриновой кислот.

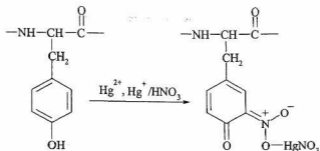
Химические реакции белков определяются реакционной способностью боковых функциональных групп аминокислот, которые могут изменяться вследствие их специфического сочетания или окружения. Кроме того, некоторые функциональные группы могут быть скрыты в молекулах белков и освобождаться при нарушении нативной структуры (денатурации).

Анализ. Белки дают ряд цветных реакций, используемых главным образом для их качественного анализа. Важнейшими из них являются:

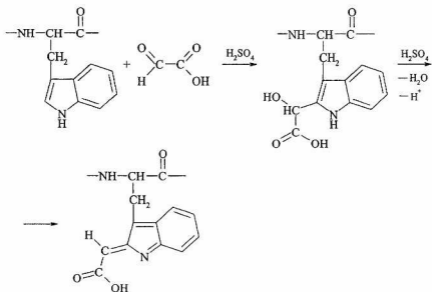
1) *биуретовая реакция* – с солями меди (в щелочной среде), при этом образуются медные биуретовые комплексы с пептидной группой CO – NH:



2) *Миллона реакция* – с азотнокислыми солями закиси и окиси ртути в азотной кислоте. Белки дают красное окрашивание за счет образования ртутных солей нитропроизводных остатков тирозина:



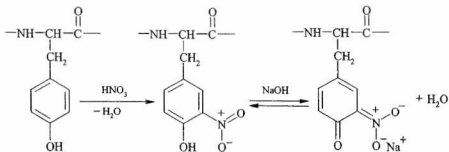
3) *Адамкевича реакция* – с серной кислотой, добавляемой к раствору белка в глиоксильной кислоте. На границе соприкосновения жидкостей появляется фиолетовое кольцо, что обусловлено реакцией с индольными кольцами остатков триптофана:



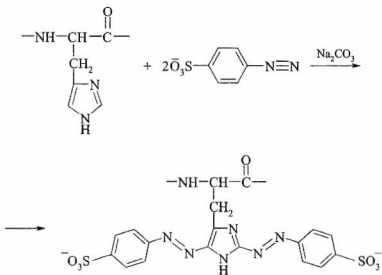
4) *Сакагучи реакция* – с гипохлоритами и α -нафтолом, которые дают с остатками аргинина в белках красное окрашивание. Химическая природа реакции до конца не выяснена;

5) при кипячении раствора белка с уксуснокислым свинцом в щелочной среде раствор темнеет вследствие наличия в нем остатков цистеина и цистина;

6) *ксантопротеиновая реакция* – с концентрированной HNO_3 , в этом случае развивается желтая окраска за счет нитрования ароматических колец:



7) Паули диазореакция – с диазобензолсульфокислотой, которая дает с белком красное окрашивание за счет реакции диазосочетания с остатками тирозина и гистидина:



Количественно белки можно определить:

1) по общему азоту методом Кельдальда – кипячением белка в концентрированной серной кислоте. Полученный сульфат аммония обрабатывают щелочью, а освобождающийся аммиак поглощают титрованной H_2SO_4 ;

2) колориметрически – по методу Лоури (сочетание биуретовой реакции на пептидные группы с реакцией на остатки ароматических аминокислот). В лабораторной практике при необходимости серийных определений количества белка в растворах широко пользуются спектрофотометрией при 280 нм.

Выделение. Белки обычно выделяют из тканей и органов, клеток и субклеточных элементов животных и растений, а также из микроорганизмов. Получение чистых препаратов белков в большинстве случаев довольно трудная задача. Белки в основном экстрагируют разбавленными растворами солей, кислот и щелочей. Получающиеся сложные смеси подвергают фракционированию. Широко применяется фракционное осаждение (неорганическими солями, особенно сульфатом аммония, этанолом, ацетоном), изменение pH, ионной силы, температуры. Широко распространены методы хроматографии на ионообменных смолах (главным образом на целлюлозной основе), а также методы *гель-фильтрации*. Критериями чистоты белков являются гомогенность при седиментации в ультрацентрифуге, электрофорезе и хроматографии. Нерастворимые белки очищают от растворимых примесей водными растворами солей, кислот, щелочей, органическими растворителями.

Биосинтез. Белки синтезируются в субклеточных частицах – рибосомах, представляющих собой нуклеопротеиды (комплексы рибонуклеиновых кислот и белков). Информация о первичной структуре белка, т.е. о последовательности остатков аминокислот, «хранится» в соответствующем гене – участке дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК); она «записана» здесь в виде определенного сочетания нуклеотидных триплетов (кодонов). Эта информация передается путем синтеза на цепи ДНК комплементарной цепи матричной рибонуклеиновой кислоты (м-РНК). Последняя попадает в рибосомы и является здесь рабочей матрицей при синтезе белка. С другой стороны, в рибосомы поступают активированные аминокислоты. Активация аминокислот происходит в присутствии аденозинтрифосфорной кислоты, ферментов аминоацил-т-РНК-синтетаз и транспортных РНК (т-РНК). Через стадию аминоациладенилатов получают производные аминокислот – аминоацил-т-РНК, которые и поступают в рибосомы. Здесь в присутствии м-РНК, ионов магния, гуанозинтрифосфата происходит распад комплексов аминоацил-т-РНК и включение остатков аминокислот в растущую полипептидную цепь. Наличие в т-РНК участков, комплементарных определенным кодирующим триплетам в м-РНК, обуславливает определенную последовательность расположения остатков аминокислот в синтезируемой полипептидной цепи. Механизм формирования пространственной структуры белков остается до конца невыясненным.

Установление механизма биосинтеза белков – одно из выдающихся достижений науки.

Синтез. В области синтеза белковых веществ за последние годы достигнуты блестящие результаты. Помимо полного синтеза антибиотика грамицидина синтезирован инсулин, осуществлен полный синтез фермента рибонуклеазы (рис. 2.9). Синтезированный фермент имеет 78% активности природного фермента. Синтезирован пептидный фрагмент фермента N-ацетилглюкозаминидазы – лизоцима. Синтезированный пептидный фраг-

мент проявляет до 25% активности природного лизоцима. Синтетические полипептиды - гормоны (в том числе 25-членный адренокортиковый гормон) широко применяют в качестве лекарственных препаратов (рис. 2.10).

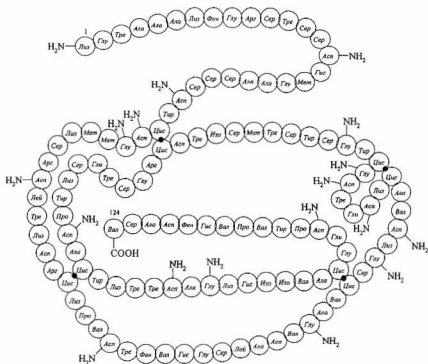


Рис. 2.9. Структура рибонуклеазы (* – места дисульфидных мостиков)

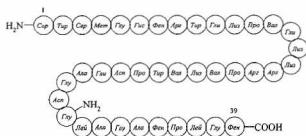


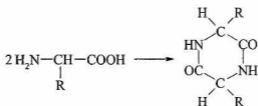
Рис. 2.10. Структура адренокортикотропина свиньи

Синтез полипептидов с заданной последовательностью аминокислот представляет большие трудности. Пептидная связь является частным слу-

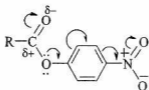
чаем амидной связи (связи между остатками α -аминокислот). Но для синтеза полипептидов в отличие от синтеза полиамидов не может быть использован метод прямой поликонденсации аминокислот. Амидная группировка образуется в результате нуклеофильной атаки аминогруппой электрофильного углерода карбоксильной группы. Заряд на углеродном атоме карбоксильной группы невелик



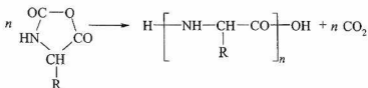
особенно у амфотерных α -аминокислот. Вследствие этого поликонденсация аминокислот возможна только при очень высокой температуре, в условиях, при которых α -аминокислоты быстро разлагаются, а частично превращаются в дикетопиперазины за счет замыкания образующихся димеров в шестичленные циклы:



Для проведения реакции в более мягких условиях используют «активированные» аминокислоты. Обычно активируют карбоксильную группу аминокислоты, получая эфиры, тиоэфиры, амиды или смешанные ангидриды, что приводит к повышению электрофильности углеродного атома этой группы, например:



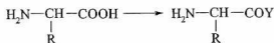
Для синтеза пептидов можно применять и циклические ангидриды аминокислот. Наибольшее распространение получил метод поликонденсации N-карбоксиянгидридов α -аминокислот (известных под названием ангидридов Лейкса). Реакция протекает в присутствии катализаторов ионного типа:



С помощью этого метода удается получить полипептиды с молекулярной массой 10000 – 100000. Однако полимеризацией ангидридов N-карбокси- α -аминокислот или поликонденсацией аминокислот, активированных другим способом, можно получить только гомополипептиды, построенные из остатков одной аминокислоты, или полипептиды, в состав которых входят остатки различных беспорядочно расположенных аминокислот. Такие полипептиды могут быть использованы, например, для формирования волокон, но они являются очень отдаленной моделью природных пептидных цепей.

Для синтеза природных полипептидных цепей со строго заданной последовательностью аминокислотных остатков необходим многоступенчатый синтез, в котором число стадий конденсации равно степени полимеризации получаемого полипептида. Так как для направленного синтеза необходимо, чтобы вводимая аминокислота прореагировала только с другой заданной аминокислотой или пептидом, то она должна быть монофункциональна и соответственно одна из групп – амино- или карбоксильная группа – должна быть защищена определенной группировкой, которая перед проведением следующей ступени синтеза может быть достаточно легко снята без разрыва пептидной связи. В упрощенном виде пептидный синтез может быть представлен следующей схемой:

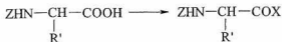
1) защита карбоксильной группы:



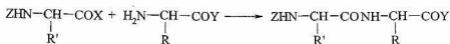
2) или защита аминогруппы:



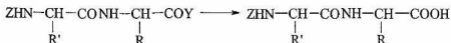
3) активация карбоксильной группы (или аминогруппы):



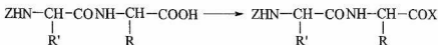
4) конденсация:



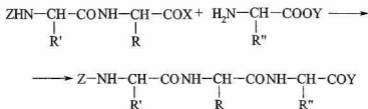
5) снятие защитной группы с карбоксильной группы дипептида:



6) активация карбоксильной группы дипептида:



7) конденсация с соответствующим производным следующей аминокислоты:



После окончания синтеза пептидной цепи защитные группы удаляются как с C-, так и с N-конца. Наибольшую трудность в пептидном синтезе представляет выделение пептида, полученного на каждой стадии конденсации, причем это особенно осложняется с увеличением молекулярной массы синтезированного пептида.

Замечательные успехи в синтезе белков, достигнутые в последние годы, стали возможны после того, как Меррифилдом был разработан метод синтеза на твердом носителе. Принцип метода состоит в том, что исходная C-концевая аминокислота связывается ковалентно с нерастворимым полимером пространственной структуры и затем все последовательные стадии синтеза пептидной цепи проводятся на этом носителе. При этом отпадает необходимость выделения на каждой стадии синтеза полученных пептидов, так как они остаются «привязанными» к носителю, и становится воз-

участии биокатализаторов – ферментов, которые играют также важную роль в регуляции определенно направленных химических превращений. В регуляции обмена веществ важное значение имеют белки-гормоны. Белки-антитела несут важные защитные функции, обуславливая явления иммунитета. Белки входят в состав мышечных элементов и определяют механо-химические функции. Из белков образуются опорные ткани; входя в состав мембран и оболочек клеток, наряду со структурной ролью они проявляют и функциональные свойства.

Белки – необходимая составная часть продуктов питания. С обработкой белков постоянно имеют дело в пищевой и легкой промышленности, при производстве кожевенных материалов, желатины, клеев и др. Из белков получают *белковые искусственные волокна* и *белковые пластики*. Важное значение имеет обработка белков при производстве медицинских препаратов (гормонов, токсинов, антисывороток, кровезаменителей и др.).

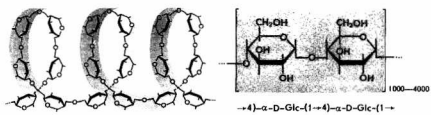


Рис. 2.11. Пространственное строение амилозы

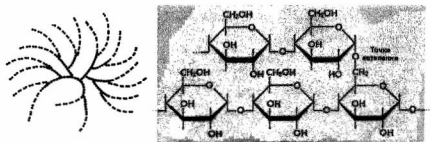


Рис. 2.12. Пространственное строение амилопектина

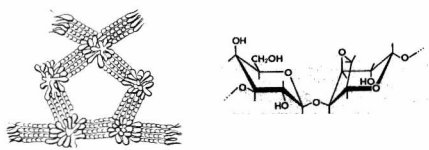


Рис. 2.13. Пространственное строение агарозы

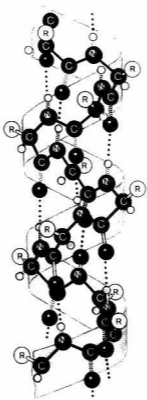


Рис. 2.14. Модель α -спиральной конформации полипептидной цепи

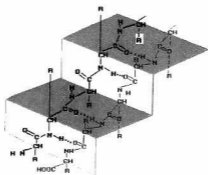


Рис. 2.15. β -структура (складчатый лист)



Рис. 2.16. Модель структуры миоглобина

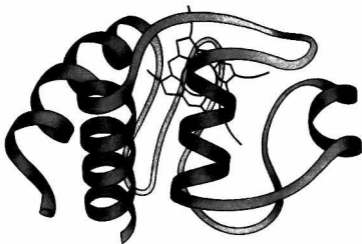


Рис. 2.17. Схематическое изображение укладки полипептидной цепи в цитохроме С

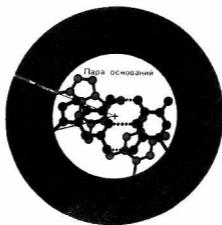
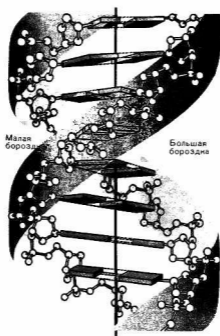


Рис. 2.18. Конформационные характеристики двойной спирали ДНК в β -форме

2.3. Нуклеиновые кислоты

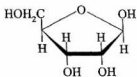
Нуклеиновые кислоты занимают особое место среди полиэфиров. Они относятся к природным биологически активным высокомолекулярным соединениям (биополимерам) и выполняют исключительно важные функции в процессах жизнедеятельности, принимая непосредственное участие в биосинтезе белка и передаче наследственных признаков организма. Нуклеиновые кислоты были выделены впервые Мишером из ядра (*nucleus*) животной клетки, отсюда и произошло их название [*nucleus* (ядро)]. Нуклеиновые кислоты делятся на 2 химически различных типа: *дезоксирибонуклеиновую кислоту (ДНК)* и *рибонуклеиновую кислоту (РНК)*. У высших организмов ДНК сосредоточена главным образом в клеточном ядре. У бактерий нет, строго говоря, отдельного дифференцированного ядра и ДНК собрана в специальной органелле – хромосоме. Роль ДНК в природе – хранение и передача потомству генетической информации, т.е. программирование структуры всех синтезируемых клеткой белков. Однако непосредственно в синтезе белков ДНК не участвует. Эту работу выполняет сосредоточенная в основном в цитоплазме РНК, которая особым образом копируется с ДНК (см. ниже). Таким образом, ДНК есть хранилище генетической информации в клетке, а РНК – инструмент, с помощью которого информация реализуется. Оба типа нуклеиновых кислот обязательно входят в состав всех живых организмов. Особняком стоят вирусы, которые могут содержать одну РНК. Содержание ДНК в клетках чрезвычайно постоянно и инвариантно: после деления все клетки данного вида содержат ее в одинаковом количестве. Перед новым делением ДНК в точности удваивается. Бурно растущие, быстро размножающиеся и синтезирующие много белка клетки (бактерии, дрожжи, эмбриональные ткани, опухоли, железы) содержат относительно много РНК (у дрожжей до 10% от сухой массы). В клетках, прекративших рост, ее гораздо меньше.

Способы выделения. Источником получения ДНК обычно является вилочковая железа (тимус) телят, т.к. в ее клетках ядра составляют больше половины объема. Для получения РНК удобнее всего использовать дрожжи. Нуклеиновые кислоты всегда тесно связаны с белками в нуклеопротеидных структурах. Для их освобождения проводят денатурацию белков добавлением к взвеси клеток (предварительно вскрытых путем разрушения их оболочки) раствора фенола высокой концентрации, а также некоторых детергентов (например, додецилсульфата) или хлороформа. Обычно фенольная депротеинизация ведется так, что фенола дается большой избыток и после отстаивания или центрифугирования образуются два слоя: внизу – фенол, насыщенный водой, сверху – вода, насыщенная фенолом. Денатурированные белки сосредоточиваются в нижнем слое и у границы раздела, нуклеиновые кислоты – в верхнем водном слое, откуда их осаждают спиртом. При фенольной экстракции возможно частичное фракционирование

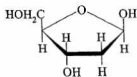
нуклеиновых кислот на ДНК (растворяется преимущественно при pH = 9) и РНК (растворима и при pH = 5). Однако полностью отделить ДНК и РНК друг от друга удается только дополнительным воздействием специфическими гидролитическими ферментами: ДНК-азой и РНК-азой. Эти ферменты добываются из поджелудочной железы рогатого скота, подвергаются тщательной очистке и кристаллизации. Действуя ДНК-азой, разрушают ДНК и получают чистую РНК. С помощью РНК-азы очищают ДНК от РНК. После ферментативной обработки полученные продукты снова подвергают фенольной депротеинизации с последующим осаждением нуклеиновых кислот спиртом.

Химическое строение. В состав нуклеиновых кислот входят пентофуранозы – *D*-рибоза или *D*-2-дезоксирибоза, пуриновые и пиримидиновые основания и фосфорная кислота.

Моносахариды:



D-рибоза

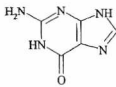


D-2-дезоксирибоза

Из оснований в составе нуклеиновых кислот наиболее часто встречаются два пуриновых (аденин и гуанин)



аденин

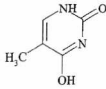


гуанин

и три пиримидиновых (урацил, тимин и цитозин):



урацил

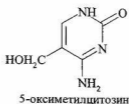
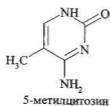


тимин

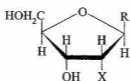


цитозин

Реже и в значительно меньших количествах в состав нуклеиновых кислот входят основания 5-метилцитозин и 5-оксиметилцитозин и некоторые другие:



В основе нуклеиновых кислот лежат нуклеозиды, состоящие из пентозы и связанного с ней через первый углеродный атом β -*N*-гликозидной связью основания. Нуклеозиды, в состав которых входит D-рибоза, называются *рибонуклеозидами*; нуклеозиды, построенные с участием D-2-деоксирибозы, называются *дезоксирибонуклеозидами*:



Рибонуклеозид: R – основание (аденин, гуанин, цитозин, урацил); X – гидроксильная группа. Дезоксирибонуклеозид: R – основание (аденин, гуанин, цитозин, тимин); X – водород

Названия нуклеозидов образуются из названия основания. Так, нуклеозид аденина называется аденозином, нуклеозид гуанина – гуанозином с соответствующей приставкой рибо- или дезоксирибо-. Наиболее часто встречающиеся в нуклеиновых кислотах нуклеозиды приведены в таблице 2.3.

Рибонуклеиновые кислоты (РНК) построены из рибонуклеозидов, связанных в положении 3,5 сложной эфирной связью с фосфорной кислотой (рис. 2.19). Дезоксирибонуклеиновые кислоты (которые сокращенно называют ДНК) построены из дезоксирибонуклеозидов, также связанных в положении 3,5 сложной эфирной связью с фосфорной кислотой. Вследствие этого нуклеиновые кислоты относятся к классу полиэфиров (рис. 2.20).

Таким образом, нуклеиновые кислоты можно рассматривать как продукты конденсации монофосфорных эфиров нуклеозидов, называемых соответственно *рибонуклеотидами* или *дезоксирибонуклеотидами* (табл. 2.4). Поэтому их объединяют под общим названием «*полинуклеотиды*».

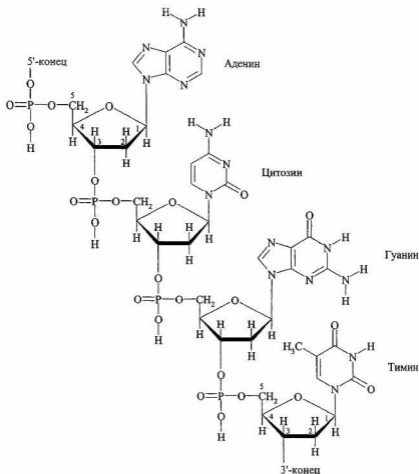


Рис. 2.19. Первичная структура РНК

В ДНК отсутствуют 2'-гидроксилы в пентозном цикле (дезоксирибоза вместо рибозы). Это отличие делает ДНК химически более инертной, сообщает ей устойчивость к щелочному гидролизу; концевой пентозный цикл ДНК оказывается устойчивым к окислению HIO_4 (требующему двух гидроксильных групп в β -положении). В цепи главных валентностей к 1' атому пентозного цикла присоединены боковые группы – 2 различных пуриновых основания (аденин и гуанин) и 2 пиримидиновых (цитозин и тимин – в ДНК, цитозин и урацил – в РНК; в этом еще одно различие между двумя типами нуклеиновых кислот). Нуклеиновые кислоты спо-

способны диссоциировать на протоны (в каждой фосфатной группе) и полианионы. Они довольно сильные кислоты, показатель диссоциации этих дважды этерифицированных фосфатных групп $pK = 1,5$. Таким образом, нуклеиновые кислоты – это сополимеры 4 типов мономерных звеньев, являющихся нуклеотидами.

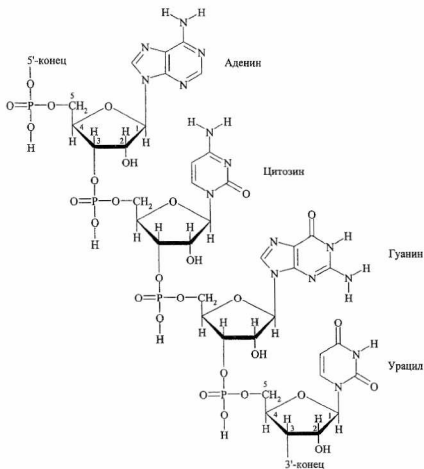


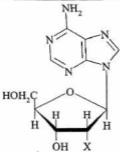
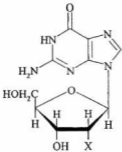
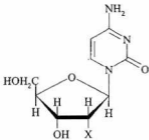
Рис. 2.20. Первичная структура ДНК

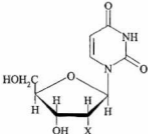
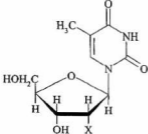
Нуклеиновые кислоты являются линейными полимерами. Молекулярная масса их колеблется в очень широких пределах – от десятков тысяч до нескольких сотен миллионов.

В животных и растительных организмах содержится громадное число РНК и ДНК, которые различаются последовательностью чередования нуклеотидов. Число возможных комбинаций этих мономерных единиц бесконечно велико даже для относительно низкомолекулярных нуклеиновых кислот.

Таблица 2.3

Нуклеозиды, наиболее часто встречающиеся в нуклеиновых кислотах (X = Н или ОН)

Название	Формула
Аденозин (А)	
Гуанозин (Г или G)	
Цитидин (Ц или С)	

Уридин (У или U)	
Тимидин (Т)	

Общее строение нуклеиновых кислот строго доказано. При гидролизе нуклеиновые кислоты распадаются на соответствующие нуклеотиды. Место связи рибозы с фосфорной кислотой установлено с помощью избирательного гидролиза. В зависимости от природы фермента получают нуклеозид-5'-монофосфат, или нуклеозид-3'-дифосфат, или нуклеозид-3'-монофосфат, следовательно, остатки рибозы связаны в нуклеиновых кислотах фосфорной кислотой в положении 3,5. Природа оснований установлена путем их идентификации в продуктах гидролиза нуклеотидов. Наконец, нуклеиновые кислоты титруются как одноосновные кислоты. Это указывает на то, что две гидроксильные группы фосфорной кислоты связаны с двумя остатками рибозы.

Цепь нуклеиновых кислот несимметрична вследствие того, что фосфорная кислота, соединяющая попарно все нуклеозиды, присоединена к пентозе в двух структурно различных положениях: к 3'-атому С и к 5'-атому С. Поэтому полинуклеотидная цепь векториальна, ей можно условно приписать направление. Все известные сейчас синтетические ферменты, ведущие реакции наращивания полинуклеотидных цепей, присоединяют очередное звено всегда только к 3'-гидроксилу концевое звена (этот гидроксил должен быть свободен от фосфатной группы). Следовательно, рост цепей нуклеиновых кислот происходит всегда в направлении от 5'-атома С к 3'-атому. Такова специфичность биокатализаторов ферментов.

Наряду с указанными главными пуриновыми и пиримидиновыми основаниями в состав ДНК входят в небольшом количестве так называемые

минорные основания: 5-метилцитозин, 6-N-метиладенин, 1-метилгуанин, N²-диметилгуанин. В разных типах РНК (транспортной и рибосомной) суммарное количество минорных оснований достигает 10%, и они весьма разнообразны. По большей части это продукты метилирования главных оснований (например, 1-метилгуанин, N²-диметилгуанин) или их гидрирования (5,6-дигидроурацил); продукт дезаминирования аденина – гипоксантин и его метилированная форма – 1-метилгипоксантин. Наконец, в небольших количествах имеются азотистые основания, сильно отличающиеся от главных по своему строению, например псевдоурацил (I) и пиримидины, содержащие тиогруппу (II).



I

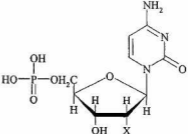
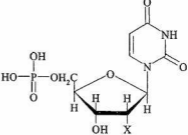
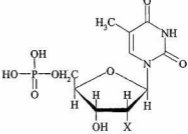


II

Таблица 2.4

Нуклеотиды, наиболее часто встречающиеся в нуклеиновых кислотах (X = Н или ОН)

Название	Формула
Адениловая кислота (аденозин-5'-фосфат)	
Гуаниловая кислота (гуанозин-5'-фосфат)	

<p>Цитидиловая кислота (цитозин-5'-фосфат)</p>	
<p>Уридиловая кислота (уридин-5'-фосфат)</p>	
<p>Тимидиловая кислота (тимидин-5'-фосфат)</p>	

Роль минорных оснований окончательно не выяснена. Возможно, что своеобразие в расположении минорных оснований важно для того, чтобы деструктивные клеточные ферменты могли отличать свои нуклеиновые кислоты от чужеродных, например бактериальных или вирусных.

Как уже говорилось, анализ нуклеиновых кислот начинают с того, что расщепляют полимерную цепь в основном до нуклеозидов (с помощью 70%-ной HClO_4 в течение 1 ч при нагревании до 100°C) и образовавшуюся смесь четырех типов нуклеозидов разделяют хроматографией (на бумаге или ионообменнике) или электрофорезом.

В ДНК (но не в РНК) содержание различных звеньев подчиняется правилам Чаргафа:

$$A = T \text{ и } G = C \text{ или } \frac{A+G}{T+C} = 1,$$

где А, Т, Г, Ц – количества соответственно аденина, тимина, гуанина и цитозина.

Эти правила были проверены на громадном числе объектов и оказывались точными за очень редкими исключениями (например, для ДНК бактериофага ФХ174). Из правил Чаргафа в совокупности с рентгеноструктурными данными можно сделать очень важные заключения о макромолекулярной структуре ДНК.

Соотношение между А и Г зависит от конкретного объекта. Так называемый *фактор специфичности* ДНК (Г/А) меняется у разных видов микроорганизмов в пределах 0,45 – 2,8 (Белозерский и Спирын). У высших растений и животных это соотношение составляет 0,55 – 0,93.

Макромолекулярная структура дезоксирибонуклеиновой кислоты. В выяснении строения макромолекулы ДНК решающую роль сыграл рентгеноструктурный анализ волокон, вытянутых из литиевой соли ДНК (Уилкинс). Рентгенограммы этих волокон бедны (всего около 100 рефлексов), т.к. кристаллическая структура несовершенна. Однако основные топологические принципы упаковки получаются довольно непосредственно из анализа рентгеноструктурной картины: 1) полимерная цепь ДНК – двухзаходная спираль, 2) боковые группы, т.е. азотистые основания, заполняют всю внутреннюю часть спирали, укладываясь в ней подобно столбику монет.

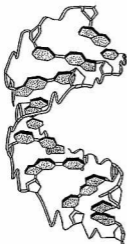


Рис. 2.21. Схема расположения циклических оснований в двухцепочечной спирали дезоксирибонуклеиновой кислоты

Выше уже рассмотрена так называемая *первичная структура нуклеиновых кислот* (см. рис. 2.2 и 2.3). Но наряду с первичной у ДНК существует *вторичная структура*, т.е. регулярная пространственная конформация полимерной цепи, определяемая молекулярными силами между ковалентно насыщенными атомами и группами. Существование двухспиральной вторичной структуры ДНК (рис. 2.18 и 2.21) было доказано Уотсоном и Криком в 1953 году. Причины образования такой своеобразной структуры заключаются в следующем.

Боковые группы ДНК, а именно пиримидиновые и пуриновые основания, стремятся создать параллельные слои внутри

спирали, так как таким путем лучше всего насыщаются их вандерваальсовы взаимодействия. Кроме того, из соображений равенства поперечных сечений спирали явствует, что рядом с пиримидиновым основанием всегда должно быть пуриновое и наоборот. Между этими основаниями могут возникать водородные связи.

Детальное рассмотрение всех возможностей приводит к однозначному решению, изображенному на рис. 2.22. Аденин способен образовать две водородные связи только с тимином, а гуанин – три водородные связи с цитозином. Поскольку реализуется структура с максимально возможным числом водородных связей, то против каждого аденина, принадлежащего одной из нитей двухзаходной спирали, лежит тимин во второй нити и против каждого гуанина находится цитозин. Подобная картина спаривания оснований А – Т и Г – Ц носит название принципа *комплементарности Уотсона-Крика*. Таким образом, обе спирали в двухниточной структуре ДНК зависимы друг от друга. Структура одной из них полностью детерминирует структуру второй.

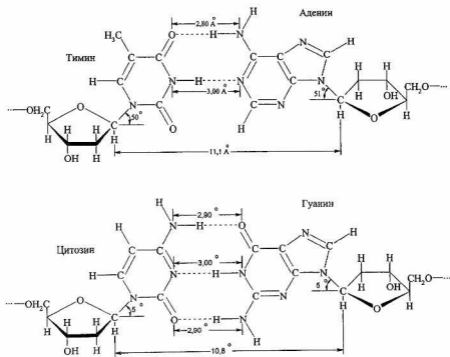


Рис. 2.22. Комплементарность оснований во вторичной структуре ДНК

В этом заложено воспроизведение ДНК. В определенных условиях в живой клетке спираль разворачивается, и молекулярная цепь воспроизводит себе подобную.

Матричный синтез. Ни один из известных химических приемов получения регулярных сополимеров не позволяет синтезировать длинную полимерную цепь с полным повторением всего чередования различных мономеров при соблюдении математической точности и безошибочности. Клетка же при делении передает обеим дочерним клеткам весь свой комплект генетической информации, т.е. полные цепи ДНК, идентичные той цепи, которая содержится в материнской клетке. Единственное возможное объяснение этому явлению можно дать на основе идеи о матричном синтезе, т.е. о принудительном наборе цепи ДНК из 4 типов мономеров под влиянием шаблона, или матрицы, которая навязывает порядок чередования звеньев в сополимере.

Идея о матричном синтезе высказывалась давно как некая умозрительная абстракция. Принцип комплементарности придает ей вполне ясный физический смысл. При синтезе новых цепей ДНК двойная спираль нарушается на некотором участке. Взамен разорванных водородных связей возникают новые благодаря сорбции мономеров на освободившихся местах. Мономеры будут сортироваться из раствора с соблюдением принципа комплементарности. Затем происходит поликонденсация (мономерами являются нуклеозидтрифосфаты и при каждом акте реакции отщепляется пирофосфат) и вместо одной двойной спирали ДНК образуются 2 идентичные двойные спирали. Каждая дочерняя спираль имеет в своем составе одну материнскую неповрежденную нить, послужившую матрицей, и одну вновь синтезированную. Но обе дочерние спирали структурно неотличимы друг от друга. Этот процесс называется *полуконсервативной редупликацией* (или удвоением). Термин «полуконсервативная» указывает на то, что макромолекула материнской ДНК разделилась пополам между потомством.

Синтез ДНК – ферментативный процесс. Это означает, что существует специальный фермент (белок ДНК-полимераза), который образует комплекс с концом растущей цепи и молекулой мономера и ускоряет поликонденсацию. Реакция не идет без фермента и без ДНК-матрицы. Фермент не селективен по отношению к 4 типам мономеров. Он может образовать комплекс с любым из них. Отбор правильного мономера происходит автоматически благодаря принципу комплементарности.

В самой структуре двойной спирали заложен принцип матричного синтеза и редупликации ДНК. Физической основой правильного функционирования матрицы при синтезе ДНК являются молекулярные силы – взаимодействие А с Т и Г с Ц посредством водородных связей. Принцип полуконсервативной редупликации ДНК подвергся весьма детальной и полной проверке и сейчас является одним из самых значительных завоеваний биологической науки.

Второй не менее важный процесс – синтез РНК по ДНК, называемый *транскрипцией*. Этот процесс осуществляется с помощью фермента РНК-полимеразы. Образование водородных связей между нитью ДНК и нитью РНК происходит так же, как между двумя комплементарными нитями ДНК. Тот факт, что одно из пиримидиновых оснований – тимин, заменено на урацил, никак не сказывается на способе спаривания, так как метильная группа, отличающая тимин от урацила, находится в положении 5 и не участвует в образовании водородных связей.

Транскрипция в принципе протекает почти так же, как редупликация. Главное отличие ее в том, что транскрибируется в каждой области молекулы ДНК лишь одна из двух нитей, вторая остается инертной. При этом транскрипция разных областей ДНК может происходить с разных нитей. Но в каждом месте матрицей служит лишь одна из двух комплементарных нитей ДНК. ДНК содержит особые области, так называемые промоторы, к которым прикрепляется фермент РНК-полимеразы – специфический катализатор поликонденсации рибонуклеозидтрифосфатов. Этот фермент получен в чистом виде и изучен в модельных внеклеточных условиях.

От областей, специфически узнаваемых ферментом, начинается транскрипция, причем фермент перемещается вдоль вновь синтезируемой цепи РНК в направлении от 5'- к 3'-положению рибозы.

Выше уже отмечалось, что каждая цепь ДНК имеет направление, т.е. представляет собой вектор (или асимметрична в пространстве). Более того, обе цепи ДНК в двойной спирали антипараллельны, т.е. направлены в противоположные стороны. Транскрипция происходит в одних местах с одной, в других – со второй цепи ДНК. При этом молекулы фермента движутся то в одном, то в обратном направлениях, как это указывает положение соответствующего промотора. В силу однониточности РНК она не может образовать длинные спирали Уотсона-Крика. В цепи РНК образуются, благодаря наличию случайных комплементарных отрезков цепи, внутренние короткие спиральные участки, перемежающиеся с бесструктурными областями типа статистических клубков (рис. 2.23).



Рис. 2.23. Вторичная структура рибонуклеиновой кислоты

Отметим, что у небольших бактериофагов типа ФХ 174 ДНК также однониточна. При этом ее вторичная структура такая же, как у нитей РНК.

Кроме случайных коротких автокомплементарных участков, у нитей РНК имеются и более длинные закономерные области комплементарности, которые заставляют соответствующие участки цепей РНК образовывать спиральные складки. Функциональное значение этих складок еще не ясно. Возможно, что в этих участках происходит «узнавание» цепей РНК специфическими белками.

Матричный синтез в живой природе не ограничивается случаями редупликации ДНК и транскрипции РНК. Синтез белка происходит также путем набора аминокислотной последовательности на матрице. В этом случае матрицей служит РНК, и физический механизм, осуществляющий работу матрицы, сводится все к тому же принципу комплементарности.

Физические свойства. Макромолекулы ДНК ведут себя как деформируемые жесткие стержни. Полуэластичные цепи изгибаются при тепловом движении плавно, как стальная проволока. Однако при большой длине они многократно меняют свое направление и образуют, в конечном счете, клубки. Размеры этих клубков таковы, как если бы полимер представлял собой свободносочлененную цепь, состоящую не из мономерных, а из гораздо более длинных звеньев — так называемых статистических сегментов. У ДНК статистический сегмент имеет длину порядка 900 – 1000 Å, т.е. содержит около 300 мономерных звеньев. Следовательно, ДНК — жесткая пружина, которая на больших протяжениях все же обнаруживает известную гибкость.

Цепи ДНК очень велики. Установлено, что каждая хромосома содержит одну двухнитевую цепь ДНК. Следовательно, у бактерий длина цепи составляет 40000 – 20000 статистических звеньев, а у высших организмов в десятки раз больше. Однако при извлечении ДНК из клеток она чаще всего подвергается фрагментации до кусков порядка 100 – 300 статистических звеньев. Все эти цепи ДНК достаточно велики, чтобы вести себя как гауссовы клубки.

У РНК статистический сегмент гораздо короче (около 100 Å), что вполне согласуется с рассмотренной выше вторичной структурой РНК. Для ДНК была установлена связь между гидродинамическими свойствами, характеристической вязкостью, константой седиментации и молекулярной массой. В большинстве препаратов ДНК, получаемых из клеток бактерий или высших организмов, молекулярная масса достигает 10^7 – $3 \cdot 10^7$. Повидимому, в процессе освобождения ДНК от белка длинные цепи рвутся случайным образом на подобные фрагменты. Разрывы вызываются гидродинамическими сдвиговыми силами или градиентом скорости.

С помощью гидродинамических методов (включая обработку ультразвуком) удастся разбить макромолекулы ДНК на фрагменты все более низкой молекулярной массы. Построены диаграммы констант седиментации и характеристических вязкостей, пригодные для измерения молекулярных масс ДНК, не превосходящих 10^7 . У ДНК вирусов, в частности бактерио-

фагов, молекулярные массы гораздо более высокие. Соблюдая необходимые предосторожности, удается получить фаговую ДНК неповрежденной и монодисперсной, в отличие от ДНК бактерий и высших организмов, которая фрагментируется и образует статистический набор цепей различной длины. Для вирусных ДНК вполне обычны молекулярные массы от $3 \cdot 10^7$ до $13 \cdot 10^7$. Для определения таких молекулярных масс по константам седиментации S пользуются формулой Бурги и Херши, которая была выведена на основании измерений, произведенных для ДНК ряда бактериофагов:

$$S = 2,4 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,543}$$

Калибровка молекулярной массы ДНК фагов производилась с помощью аналитического определения количества ДНК в расчете на один вирион. Принято считать, что вся ДНК бактериальной хромосомы состоит из одной длинной непрерываемой двойной цепи (ее масса в случае *Escherichia coli* составляет $2,9 \cdot 10^9$).

Выделить ДНК очень высокой молекулярной массы без разрывов молекулы весьма затруднительно. Из бактерий удалось получить фрагменты ДНК молекулярной массы 10^9 , что составляет значительную часть от хромосомы.

РНК отличается гораздо более низкой молекулярной массой, поскольку транскрипция с ДНК идет по относительно небольшим областям. Большую часть клеточной РНК (по массе) составляет РНК рибосом – специальных телец, в которых синтезируется белок. В рибосомы входят три типа РНК. В бактериях *рибосомная* РНК (р-РНК) имеет константы седиментации 5, 16 и 23 единицы Сведберга, что соответствует молекулярным массам 35000, 550000, 1100000. В высших организмах соответственно рибосомы содержат РНК с молекулярными массами 40000, 700000, 1700000.

Молекулярная масса РНК (среднемассовая) вычисляется из константы седиментации по эмпирической формуле (при ионной силе 0,15):

$$S = 0,98 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0,56}$$

Кроме рибосомной РНК, в клетке всегда имеются *транспортные* РНК (т-РНК) – семейство близких по структуре полимеров сравнительно низкой молекулярной массы (25000 – 30000, что соответствует степеням полимеризации 75 – 90). т-РНК, число которых в клетке порядка 60, составляют приблизительно 1/10 от массы всей клеточной РНК.

Матрицами для синтеза белков служат молекулы *матричной* (информационной) РНК (м-РНК), которая транскрибируется с многочисленных областей хромосомы. Молекулярные массы м-РНК достигают $3 \cdot 10^6$ – $5 \cdot 10^6$. Содержание м-РНК в бактериальной клетке составляет всего около 3% от

всей РНК. м-РНК в бактериальной клетке быстро расщепляется под действием ферментов, но очень быстро синтезируется. Наблюдаемая в среднем концентрация м-РНК является результатом установившегося стационарного процесса распада и синтеза. Остальные типы РНК, как и ДНК, являются вполне стабильными и заметно не разрушаются в течение многих клеточных поколений.

Пуриновые и пиримидиновые основания имеют полосы поглощения в близком ультрафиолете. В результате суммирования парциальных поглощений отдельных нуклеотидов нуклеиновые кислоты обнаруживают полосу поглощения с максимумом вблизи 2600 Å.

Важным свойством нуклеиновых кислот является *гипохромный эффект* – уменьшение удельной экстинкции в полосе поглощения, когда ДНК находится в регулярной спиральной конфигурации, по сравнению с экстинкцией в состоянии «аморфного» клубка. По значению гипохромного эффекта (он может достигать 40 – 45%) можно приблизительно оценивать степень регулярности или степень спиральности ДНК. Следует только учитывать, что гипохромный эффект обусловлен параллельным расположением плоскостей молекул гетероциклических оснований. Поэтому он не полностью исчезает при нарушении регулярной структуры ДНК, так как корреляция между ближайшими звеньями цепи частично сохраняется.

Другой метод оценки степени спиральности основан на измерении оптической активности. Нуклеиновые кислоты образуют спирали только правой конфигурации и вращают плоскость поляризации света вправо. Оптическая активность ДНК лишь в малой степени объясняется оптической активностью асимметрических атомов углерода, входящих в сахара. Главный вклад дает асимметрическая структура спиральных цепей как целое. Поэтому при переходе спираль – клубок происходит резкое падение оптической активности ДНК (при исследовании в видимой области спектра, т.е. вдали от полосы поглощения ДНК).

Образование двойной спирали напоминает кристаллизацию, т.к. при этом возникает система с ближним и дальним порядком. Но кристаллизация эта своеобразна, т.к. в ней участвуют две объединившиеся полимерные цепи. При нагревании ДНК в растворе происходит плавление упорядоченной спиральной структуры. Плавление ДНК (переход спираль – клубок) – это кооперативный переход, напоминающий фазовые переходы в трехмерных системах. Однако переход происходит хотя и резко, но во вполне измеримом температурном интервале (в отличие от плавления обычных кристаллов). У ДНК бактериофагов, которая вполне гомогенна по своему составу, ширина интервала плавления ΔT (вычисленная путем проведения касательной в центре кривой перехода) составляет около 3°C.

Цепи ДНК бактерий гетерогенны по составу (т.е. по показателю Г/А). Такую гетерогенность полимерных цепей можно назвать блочной, пони-

мая под блоками участки с различным средним составом. В этом случае ΔT достигает 5°C . У высших организмов степень блочной гетерогенности значительно больше, чем у бактерий, вследствие большей дисперсии по составу. Соответственно и ΔT повышается до 10°C . Под точкой плавления ДНК, обозначаемой T_m , понимают середину интервала перехода. Эта величина есть функция фактора специфичности ДНК, т.е. отношения Γ/A . Между парами Γ - Ц образуются 3 водородные связи, а между A - T и A - У - всего 2. Поэтому T_m линейно растет с ростом содержания пар Γ - Ц .

Следить за плавлением ДНК можно по исчезновению гипохромного эффекта или вращения плоскости поляризации, а также по падению характеристической вязкости раствора. Цепи ДНК сильно повышают вязкость раствора вследствие своей вытянутой формы. Переход спираль - клубок вызывает резкое уменьшение вязкости. ДНК в состоянии клубков называется *денатурированной*. Как правило, она теряет при денатурации свою функциональную биологическую активность.

В баланс молекулярных сил, поддерживающих двойную спираль, входят водородные связи между азотистыми основаниями в каждой паре, электростатические силы взаимодействия ионизируемых групп и вандерваальсовы (дисперсионные) силы между параллельно расположенными пуриновыми и пиримидиновыми циклами. Влияя на те или иные силы, ослабляя или усиливая их, можно сдвигать точку плавления цепей ДНК. В частном случае можно заставить ДНК плавиться при комнатной температуре.

ДНК превращается в клубок при смещении рН как в кислую, так и в щелочную области. В первом случае это объясняется ионизацией NH_2 -групп гуанина, цитозина и аденина и возникающими дополнительными силами кулоновского отталкивания. Во втором случае при рН = 12 происходит ионизация енольных групп, образующихся из кетогрупп гуанина и тимина, вследствие чего разрываются водородные связи.

Влияние растворителя на водородные связи между основаниями также весьма ясное. Так, замена воды на этиленгликоль вызывает укрепление водородных связей и повышает T_m на несколько десятков градусов (она становится выше 100°C). Замена воды на формамид вызывает ослабление водородных связей. В 80%-ном формамиде ДНК хорошо растворима, но переходит в клубок уже при комнатной температуре. То же наблюдается и при добавлении мочевины к воде. Денатурированная ДНК способна к обратному переходу клубок - спираль, т.е. к ренатурации при медленном изменении состояния (медленном охлаждении раствора, называемом «отжигом», или медленном удалении мочевины, формамида или кислоты). При этом ренатурация вирусной ДНК происходит быстро (время порядка минуты) и полно, т.к. в среднем одно столкновение макромолекул из двух дает нужную комбинацию комплементарных цепей.

Бактериальная ДНК ренатурируется гораздо медленнее (время порядка часа) и значительно менее полно, т.к. в смеси из 300 сортов фрагментов лишь одно столкновение из 300^2 , т.е. из 10^5 , эффективно. В ДНК высших организмов имеется некоторая часть (достигающая 30 – 40%), способная ренатурироваться довольно быстро (за время того же порядка, что и бактериальная ДНК). Эта часть ДНК содержит повторяющиеся или многократно дублированные последовательности нуклеотидов. Наличие «повторов» в цепи ДНК высших организмов, а возможно и бактерий, имеет, по-видимому, глубокое функциональное значение и связано с явлениями регуляции процесса транскрипции.

Функции дезоксирибонуклеиновой кислоты; ее химическая модификация. Как уже отмечалось выше, в ДНК в форме линейной последовательности нуклеотидов зашифрована структура всех клеточных белков. Так как белки составлены из 20 типов аминокислот, а нуклеиновые кислоты из 4 типов нуклеотидов, должен существовать специальный генетический код, связывающий обе последовательности звеньев. Этот код триплетный: тройка соседних нуклеотидов образует *кодон*, соответствующий одному аминокислотному остатку белковой цепи. Число возможных кодонов составляет $4^3 = 64$, т.е. оно избыточно для кодирования 20 аминокислот. Поэтому генетический код является «вырожденным»: в большинстве случаев несколько кодонов соответствуют одной аминокислоте. Генетический код во всей живой природе универсален, но картина его вырожденности носит отпечаток эволюционной истории.

Код для некоторых простейших аминокислот вырожден многократно (например, для лейцина – шестикратно). Самый распространенный тип вырожденности кодонов – различие в третьем нуклеотиде при фиксированных первых двух. Это дает чаще всего встречающееся 4-кратное вырождение. Одна из самых сложных аминокислот, триптофан, представлена всего одним кодоном.

Генетический код приведен в таблице 2.5. Всякое химическое изменение ДНК, затрагивающее хотя бы одно из азотистых оснований, может привести к мутации, так как изменяется соответствующий кодон, а следовательно, в одном из белков происходит замена аминокислотного звена, изображаемого измененным кодоном. Получается белок с «ошибкой» в одном звене цепи, и это изменение наследуется, так как при редупликации ДНК измененный кодон повторяется в потомстве. Мутации могут быть *спонтанными (самопроизвольными)* и *индуцированными*.

Из уровня спонтанных мутаций у бактерий в расчете на одно поколение рассчитано, что вероятность одной репликационной ошибки при синтезе ДНК составляет порядка 10^{-9} . Эту величину можно рассматривать как отношение скоростей реакций правильной репликации ДНК (с соблюдением принципа комплементарности) и ошибочной репликации.

Реальный «уровень шумов», создающий спонтанные мутации, согласуется с тем энергетическим барьером, который защищает правильную репликацию матрицы от ошибочной. Спонтанные мутации – главный фактор изменчивости живых организмов.

Яркие примеры мутированных белков человека – разнообразные гемоглобины, встречающиеся при заболеваниях крови. Изменение одного аминокислотного звена гемоглобина из 287 оказывается достаточно, чтобы вызвать тяжелейшие недуги вследствие нарушения функции этого белка. Химический анализ белковой цепи позволяет изучить материальную природу каждой конкретной мутации, т.е. понять, замена какой аминокислоты и в каком месте белковой молекулы вызвала нарушение функции. Зная генетический код, можно легко выяснить, какое изменение претерпел соответствующий кодон. Чаще всего модифицируется лишь одно нуклеотидное звено ДНК.

Таблица 2.5

Генетический код

Первый нуклеотид	Второй нуклеотид				Третий нуклеотид
	У	Ц	А	Г	
У	Фен Фен Фен Фен	Сер Сер Сер Сер	Тир Тир «Охра» «Янтарь»	Цис Цис «Опал» Три	У Ц А Г
Ц	Лей Лей Лей Лей	Про Про Про Про	Гис Гис Гли Гли	Арг Арг Арг Арг	У Ц А Г
А	Изо Изо Изо Мет*	Тре Тре Тре Тре	Асп Асп Лиз Лиз	Сер Сер Арг Арг	У Ц А Г
Г	Вал Вал Вал Вал	Ала Ала Ала Ала	Асп Асп Глу Глу	Гли Гли Гли Гли	У Ц А Г

* У 5'-конца цепи кодон служит инициатором роста белковой цепи и кодирует N-формилметионин у бактерий или метионин у высших организмов.

Примечание. Ала – аланин, Арг – аргинин, Асп – аспарагин, Асп – аспарагиновая кислота, Вал – валин, Гис – гистидин, Гли – глицин, Гли – глутамин, Глу – глутаминовая кислота, Изо – изолейцин, Лей – лейцин, Лиз – лизин, Мет – метионин, Про – пролин, Сер – серин, Тир – тирозин, Тре – треонин, Три – триптофан, Фен – фенилаланин, Цис – цистеин.

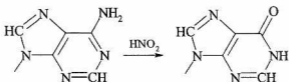
Большая часть мутаций нарушает функцию белков и приносит вред организму. Постепенно такие мутации исчезают в результате естественного отбора. Лишь в редких случаях мутации могут несколько усовершенствовать функциональную активность. Такие полезные для организма мутации закрепляются естественным отбором.

Три кодона в таблице, помеченные символами «янтарь», «охра» и «опал», являются «бесмысленными», т.е. им не соответствует никакая-либо аминокислота. Когда значащий кодон превращается в «бесмысленный», синтез белковой цепи обрывается в соответствующей точке. По всем данным, «бесмысленные» кодоны выполняют свою необходимую функцию – они являются сигналами к окончанию синтеза белковой цепи.

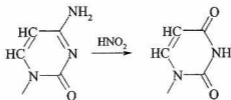
Индукированные мутации вызываются мутагенными веществами или излучениями. Особенно ясные результаты получаются при изучении мутагенеза на самых простых объектах – бактериофагах и вирусах. Проще всего оказалось действие азотистой кислоты на нуклеиновые кислоты, которое сводится к обычному дезаминированию оснований:



В итоге аденин превращается в гипоксантин, который спаривается водородными связями с цитозином, а не с тиминном.

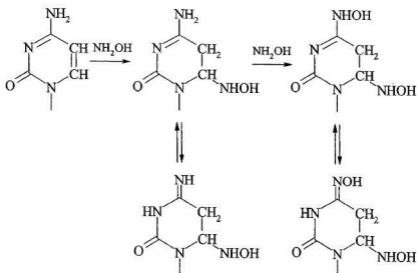


Цитозин после дезаминирования превращается в урацил, который спаривается с аденином вместо гуанина.



Поэтому под действием HNO₂ возникают мутации типа замен пар А – Т на Г – Ц или наоборот. На некоторых очень ясных примерах, например мутагенном действии HNO₂ на вирус табачной мозаики, эту схему удалось хорошо подтвердить путем анализа химических изменений, произошедших в мутированных белках.

Модифицирующее действие гидроксиламина сосредоточено на цитозине:



В результате появления группы NH в положении 3 кольца пиримидин начинает спариваться водородной связью с аденином вместо гуанина.

Следовательно, этот мутаген стремится создавать замены только в сторону Г – Ц → А – Т.

В самой структуре пуринов и пиримидинов содержатся возможности для неправильных спариваний вследствие таутомерных превращений, кето-енольных и amino-иминных переходов. На рис. 2.24 изображены «неправильные» пары, способные образоваться вследствие таутомерии. Правда, статистический вес таутомерных форм очень низок, но и мутации образуются очень редко, если на ДНК не воздействуют мутагенными агентами. Хорошим подтверждением роли таутомерии оснований в мутагенезе служит следующий факт. Если бактерии подпитывать 5-бромурацилом, то этот пиримидин частично включается в ДНК на место тимина. 5-Бромурацил оказывает при этом сильное мутагенное действие на клетки: вследствие электроотрицательности брома происходит сильное смещение равновесия в пользу енольной формы, и это основание начинает гораздо чаще образовывать «ошибочную» пару с гуанином, чем это делал тимин. Суммарное число мутаций у бактерий под действием этого агента может достигать нескольких процентов на поколение.

Функции рибонуклеиновой кислоты; ее роль в синтезе белка. Как уже отмечалось, функцией РНК является реализация матричного синтеза белка. Выше мы рассмотрели принципы кодирования белковой цепи. Разберем теперь механизм реализации этого принципа. Информация о струк-

туре белка содержится в матричной РНК, которая является копией одной из цепей ДНК (с заменой дезоксирибозы на рибозу и тимина на урацил, что не отражается на спаривании оснований). Матричную РНК можно себе представить разбитой на триплеты (кодона). Нужная последовательность аминокислот на матрице набирается с помощью транспортной рибонуклеиновой кислоты.

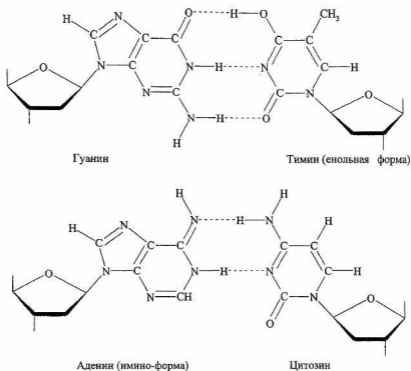


Рис. 2.24. «Неправильное» спаривание оснований, служащее причиной спонтанных мутаций

Каждая аминокислота присоединяется в клетке к своей т-РНК эфирной связью к концевому 3'-гидроксили рибозы. Образовавшиеся соединения носят название *аминоацил-т-РНК*. Молекулы т-РНК имеют вторичную и третичную структуру. Они свертываются так, чтобы образовать возможно большее число водородных связей по принципу Уотсона-Крика. Выращены монокристаллы отдельных т-РНК, и одна из них изучена рентгеноструктурным анализом. т-РНК образует две не полностью спирализованные цилиндрические палочки, сложенные концами под прямым углом.

В «аморфной части» центрального участка цепи т-РНК находится триплет оснований, комплементарный кодону (*антикодон*), который и служит для набора аминокислот на матрице.

На рис. 2.25 изображена работа «машин», синтезирующей белок. В рибосоме, состоящей из двух слипшихся субъединиц разного размера, имеются два участка для сорбции т-РНК. В одном из них располагается т-РНК, связанная со строящейся, еще незавершенной белковой (пептидной) цепью. Последняя прикреплена к 3'-углероду концевой рибозы сложноэфирной связью. Это соединение называют *пептидил-т-РНК*. Сама т-РНК закреплена своим антикодоном на соответствующем кодоне матричной РНК. Во втором участке сорбируется аминоксил-т-РНК с антикодоном, комплементарным к соседнему кодону матрицы. Далее происходит удлинение пептидной цепи на одно звено. Свободная аминогруппа аминоксил-т-РНК осуществляет нуклеофильную атаку эфирной связи между пептидной цепью и т-РНК в пептидил-т-РНК. При этом образуется новая пептидная связь с вновь добавленной аминоксил-т-РНК, которая превращается в пептидил-т-РНК, удлиненную на одно звено.

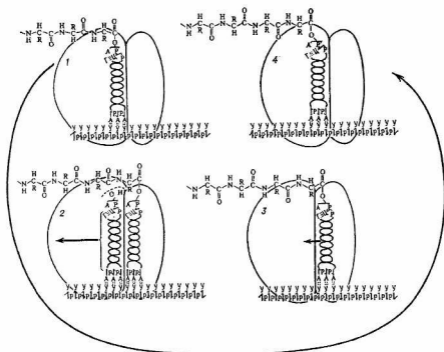


Рис. 2.25. Циклически работающая «машина», ведущая синтез полипептидной цепи на рибосоме

Таким образом, пептидная цепь передается от одной молекулы т-РНК, так называемой донорной, ко второй, акцепторной. Освободившаяся т-РНК переходит в раствор. Далее удлиненная на одно звено пептидил-т-РНК перемещается в тот специфический участок рибосомы, где она может вновь выступить в роли донора пептидной цепи. Кроме того, м-РНК продвигается относительно рибосомы точно на один триплет, и тогда машина готова к приему следующего аминоксил-т-РНК. Каждый шаг этого процесса, включая и перемещение (*транслокацию*), доказан многочисленными экспериментами.

Таким образом, разные типы РНК являются орудиями, осуществляющими матричный набор аминокислотной последовательности в белковой цепи. Точность набора зависит от связи кодон – антикодон, т.е. в конечном счете определяется принципом комплементарности оснований.

Идентификация антикодона в т-РНК проведена весьма убедительными экспериментами. Получены мутанты, содержащие мутационную ошибку в самом антикодоне определенной т-РНК. Затем путем полного химического анализа цепи т-РНК показано, какой именно нуклеотид оказался замененным. Здесь и находился антикодон. Связь кодон – антикодон осуществляется тремя нуклеотидами, а не длинной цепочкой. Поэтому возможность ошибок, или «уровень шумов», в процессе *трансляции* (так называют синтез белка) выше, чем при редупликации ДНК или транскрипции РНК. Вероятность ошибки при наборе белковой цепи достигает 10^{-4} (вместо 10^{-9} при матричном синтезе дезоксирибонуклеиновой кислоты).

Анализ. Задача определения точного порядка чередования нуклеотидов вдоль цепи исключительно сложна. Можно идти по пути постепенного отщепления звеньев с того и другого концов цепи, для чего служат ферменты *экзонуклеазы*. Существуют ферменты различной специфичности, ведущие ступенчатый гидролиз, – одни с 5'-, другие с 3'-конца полимерной цепи. Однако возможность постепенного отщепления концевых звеньев ограничена, и чем далее оно продолжается, тем больше возможность путаницы. Поэтому чаще полимерную цепь расщепляют на относительно большие блоки, которые разделяют затем хроматографически и исследуют последовательность в пределах каждого блока. Чтобы правильно расставить блоки в цепи, приходится прибегать к различным приемам. Один из них заключается в том, что разбивку на блоки осуществляют двумя независимыми методами. Затем после полного анализа каждого из блоков пользуются сопоставлениями первой и второй серии фрагментов. Другой прием основан на том, что путем очень краткого импульса радиоактивного предшественника ДНК или РНК (обычно одного из меченых нуклеозидтрифосфатов) осуществляют преимущественную метку полимерной цепи с одного конца.

Провести в жизнь эту программу удалось пока только в случае сравнительно коротких цепей (около 400 звеньев). Для т-РНК известно уже

около 30 структурных формул. Для успеха решающее значение имело нахождение ферментов, так называемых *эндонуклеаз* (они выделяются из микроорганизмов), специфично расщепляющих внутренние эфирные связи цепи РНК. Примером удачного фермента служит гуанил-РНКаза, способная расщеплять РНК только по остаткам гуаниловой кислоты. При относительно низких температурах и за короткое время подобные эндонуклеазы позволяют осуществить разбиение цепи рибонуклеиновой кислоты на большие и притом воспроизводимые блоки.

Из наиболее трудных задач, решаемых в настоящее время, можно упомянуть анализ вирусной РНК с длиной цепи порядка 4500 звеньев и рибосомальной РНК кишечной палочки. Наибольшим достижением явилась расшифровка последовательности нуклеотидов в пределах целого гена (387 звеньев) в вирусной РНК. Для анализа ДНК эта программа еще практически не осуществлялась. Та часть цепи, которая кодирует белки, нам известна, так как можно определить структурные формулы белков (это сделать гораздо легче), а генетический код изучен. Но в полинуклеотидной цепи имеются дополнительные участки, служащие целям регуляции – запускающие редупликацию и транскрипцию, помогающие управлять этими процессами, а также и другими не менее важными генетическими процессами (например, рекомбинацией – образованием смешанного потомства). Изучение структурных формул нуклеиновых кислот обещает пролить свет на многие неизвестные стороны биологических явлений.

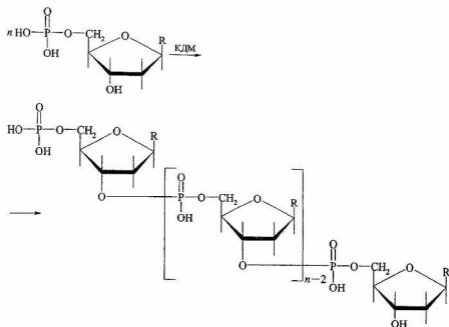
Синтез. Как уже упоминалось, в природе нуклеиновые кислоты синтезируются ферментативно при участии матриц. Исходными мономерами для дезоксирибонуклеиновой и рибонуклеиновой кислот служат нуклеозидтрифосфаты.

Эти процессы удается реконструировать и воспроизвести *in vitro* на выделенных ферментах и индивидуальных матрицах (вирусных нуклеиновых кислотах). Безошибочность синтеза подтверждается тем, что синтезированная *in vitro* ДНК или РНК бактериофага обладает нормальной инфекционностью (Корнберг, Шпигельман).

При изучении редупликации ДНК столкнулись вначале с серьезным противоречием. Опыты с изотопной (третиевой) меткой показали (Кэрнс), что хромосома редуплицируется постепенно, начиная с определенной точки и путем продвижения точки редупликации вдоль матрицы. Это трудно согласовать с тем, что ДНК-полимераза наращивает цепь ДНК только в направлении от 5'- к 3'-атому дезоксирибозы, а обе цепи в одной макромолекуле ДНК антипараллельны. Следовательно, фермент должен был бы двигаться в разные стороны вдоль обеих цепей.

Оказалось, что дело обстоит иначе. В месте репликации двойная спираль ДНК слегка расплетается, и обе цепи реплицируются небольшими фрагментами по 500 – 1000 мономерных единиц в длину (Оказаки, Сугимото). Эти блоки образуются действительно путем встречного движения

обычно поликонденсацией мононуклеотидов под действием дициклогексилкарбодимида:



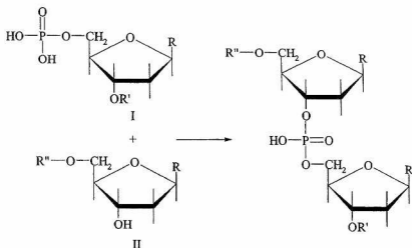
где R – азотистое основание; КДМ – карбодимид.

Во избежание циклизации образующихся олигонуклеотидов в реакционную смесь добавляют определенное количество регулятора молекулярной массы – нуклеотида с защищенной, например, ацетилованной гидроксильной группой. Такой нуклеотид как бы обрывает реакционную цепь наращивания олигонуклеотидов и делает невозможной ее циклизацию. Таким образом, были синтезированы различные олигонуклеотиды со степенью полимеризации 15. При конденсации не мононуклеотида, а ди- или тетрануклеотидов различного строения получаются «блокол oligонуклеотиды», построенные из блоков, каждый из которых содержит различные нуклеотиды.

Более сложной проблемой является синтез гетероолигонуклеотидов с заданной последовательностью нуклеотидных звеньев. В этом случае задача состоит в последовательном наращивании определенных звеньев. На каждом этапе наращивания молекулярной цепи исходные соединения должны быть монофункциональны, что исключает гомополиконденсацию.

Для синтеза таких олигонуклеотидов используют два метода. Один из них, так называемый «фосфодиэфирный», основан на конденсации нук-

леотида (I) с защищенной гидроксильной группой с нуклеозидом (II), имеющим свободную гидроксильную группу, например:

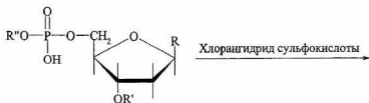


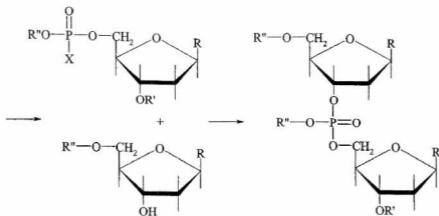
где R – азотистое основание, а R' и R'' – защитные группы нуклеозида.

Реакция протекает под действием конденсирующего агента, чаще всего дициклогексилкарбодиимида.

Другой метод, называемый «триэфирным», отличается тем, что в качестве нуклеотидной компоненты в конденсацию вводят диэфир фосфорной кислоты и реакцию проводят в присутствии хлорангидридов ароматических сульфокислот. Полученный динуклеотид конденсируется со следующей молекулой нуклеотида и т.д.

Таким образом, синтез даже относительно небольшого олигонуклеотида является сложным многостадийным процессом, поэтому для синтеза больших фрагментов нуклеиновых кислот обычно сочетают химический синтез с биохимическим. Получение ряда ферментов в чистом виде позволило использовать их для синтеза полинуклеотидных цепей заданной структуры:





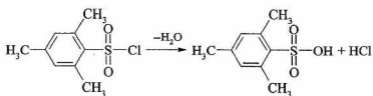
где R – азотистое основание нуклеотида или нуклеозида; R', R'', R''' – замещающие группы.

Первые успехи в этой области относились еще к синтезу полирибонуклеотидов (гомополимеров) с помощью фермента полинуклеотидфосфорилазы (Очоа и Гринберг – Манаго). Мономерами служили нуклеозиддифосфаты, поликонденсация шла с выделением ортофосфата.

Удалось получить сразу ряд гомополимеров полиА, полиГ, полиУ, полиЦ достаточно высокой молекулярной массы (до 10^6). Эти полимеры оказались чрезвычайно полезными в качестве простых моделей нуклеиновых кислот. Они образуют двойные комплексы полиА–полиУ и полиГ–полиЦ, которые имеют структуру двойных спиралей Уотсона-Крика, обнаруживают гипохромный эффект, оптическую активность и другие свойства природных нуклеиновых кислот. Кроме того, эти полимеры послужили самыми простыми матрицами для синтеза полипептидов и позволили расшифровать сразу четыре кодона – УУУ, ААА, ГГГ, ЦЦЦ, что дало огромный толчок работам по расшифровке генетического кода и стимулировало дальнейшие усилия по осуществлению полного синтеза полинуклеотидных цепей заданной структуры.

Последние успехи связаны с синтезом небольших областей ДНК, являющихся генами, с которых могут транскрибироваться т-РНК (Корана). Структурные формулы ряда т-РНК сейчас уже известны. Следовательно, можно «спроектировать» ту область ДНК, с которой транскрибируется данная т-РНК (рис. 2.26). Это и есть ген для синтеза т-РНК. На схеме обе комплементарные цепи, каждая длиной в 77 звеньев, разбиты на блоки длиной от 8 до 12 нуклеотидов. Эти блоки были синтезированы по заданной программе методами классического органического синтеза. Далее соседние блоки соединялись друг с другом, и стыковка их производилась ферментативным путем с помощью полинуклеотидлигазы. Ряд обстоятельств очень важен для успеха всей программы.

Далее ступенчато, звено за звеном, шел химический синтез отдельных олигомеров строго детерминированной структуры. Все активные функциональные группы в мононуклеотидах защищали реагентами, которые по окончании синтеза отщепляли в мягких условиях. Только реагирующие группы, а именно ОН-группа в фосфате одного из нуклеотидов (мономерами служили 5'-нуклеотиды, т.е. нуклеозид-5'-фосфаты) и ОН-группа в положении 3' у дезоксирибозы следующего нуклеотида, оставались свободными. Затем следовало действие конденсирующего агента, способного активировать эти гидроксилы, т.е. отнять от них молекулу воды, соединив нуклеотиды фосфозфирной связью. Синтезы велись в безводном пиридине в качестве растворителя, конденсирующим агентом служил мезитилен-сульфохлорид:



Применяли маскирующие группы; 5'-гидроксил дезоксирибозы, не участвующий в реакции, защищали монометокситритилом, 3'-гидроксил – ацетиллом $\text{H}_3\text{C} - \text{CO} -$, N⁶-аминогруппу цитозина – анизоилом $n\text{-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) -$, N⁶-аминогруппу аденина – бензоилом, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(=\text{O}) -$

N²-аминогруппу гуанина – изобутирилом $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CO} -$.

После каждого сочетания продукт очищали в водном растворе с помощью хроматографии на ДЕАЕ-целлюлозе (анионите). Чтобы хроматография протекала исключительно по ионообменному механизму, к раствору добавляли мочевины. Защитные группы снимали кислотным или щелочным гидролизом. Синтезированные блоки фосфорилировали с 5'-конца специальным ферментом (фосфокиназой), затем соединяли попарно водородными связями и стыковали с помощью полинуклеотидлигазы. Самый большой из синтезированных генов представлял собой двойную цепь ДНК в 85 нуклеотидов.

Вполне реален синтез гена, кодирующего структуру простого белка, например инсулина. На очереди стоят задачи синтеза генов для ряда белков, а также введения этих искусственных генов в клетки в таких условиях, когда они могут «выражаться», т.е. подвергаться транскрипции, и запустить синтез соответствующих белков. Решение этих задач составляет содержание «генной инженерии».

3. Неорганические полимеры

Область существования большинства неорганических полимеров ограничена элементами II – VI групп периодической системы Д. И. Менделеева. Элементы VII группы могут быть лишь концевыми атомами, а элементы VIII группы встречаются только в координационных неорганических полимерах.

Особое положение занимает углерод из-за его способности к образованию только чисто ковалентных связей (за счет неспаренных электронов). Элементы слева от IV группы образуют донорно-акцепторные связи $M \leftarrow L$ (за счет вакантных орбиталей атома M), а справа от IV группы – дативные связи $M \rightarrow L$ (за счет неподеленных пар атома M). При образовании таких гетероцепных связей возникают соответствующие смещения электронной плотности (между донором и акцептором электронов), связанные иногда с возникновением заметной полярности. Такие «частично ионные» связи обычно прочнее чисто ковалентных. Кроме того, если атом M принадлежит к элементам второго периода (B, N, O), а атом L – к элементам третьего или последующих периодов, т. е. имеет валентные d-орбитали, то кратность и реальная прочность связи типа $M - L$ может быть выше, чем в цепях органических полимеров. Поэтому среди линейных неорганических полимеров такого типа должны встречаться весьма термостойкие вещества.

Что касается аналогов углерода по IV группе, то простая σ -связь $C - C$ в углероде заметно прочнее, чем π -компоненты кратных связей $C = C$ или $C \equiv C$. Уже одно это обстоятельство объясняет способность производных этилена или ацетиленов к образованию свободных радикалов и последующей полимеризации. По мере продвижения вниз по IV группе баланс энергий σ - и π -связей меняется неблагоприятным образом из-за постепенной «металлизации», которая уже у Ge достаточно сильно выражена. Как только энергия π -компонент становится больше, чем энергия σ -компонент, образование длинных цепей с простыми связями становится невозможным, а длинные цепи с кратными связями уже сами по себе неустойчивы, в первую очередь, по кинетическим причинам. Именно поэтому аналоги углерода, а также его сосед слева – бор способны лишь к образованию олигомерных аналогов полиэтилена.

Подобно органическим и элементоорганическим полимерам, неорганические полимеры классифицируют по следующим признакам:

- по происхождению (природные, искусственные и синтетические);
- по химической структуре главной цепи (гомоцепные и гетероцепные);
- по конфигурации макромолекул (линейные, разветвленные, лестничные, регулярные – «паркетные», нерегулярные – пространственно-сетчатые и др.).

3.1. Методы синтеза неорганических полимеров

Природа – очень искусный синтетик – располагает огромным запасом неорганических полимеров, так как занимается их «выработкой» с самого начала образования нашей планеты. Изучая кладовые природы и ее синтетическую работу, мы постигаем историю развития Земли. Например, при подъеме трансатлантического кабеля к северу от Азорских островов на глубине 3100 м был найден кусок стеклообразной лавы тахилита. Исследования показали, что структура этого куска лавы близка к структуре лавы, медленно остывавшей на воздухе, но заметно отличается от лавы, быстро остывшей в воде под давлением. Значит, там, где найден кусок, не так давно была суша. Если бы период времени был гораздо большим, тахилит успел бы закристаллизоваться. На дне Атлантического океана на глубине более 4000 м обнаружены куски выветренного базальта и, кроме того, серпентин и тремолит – полимерные асбестовые минералы с длиной волокна до 15 см. Такие полимерные вещества не синтезируются на дне океанов, поэтому было высказано предположение о сравнительно недавнем погружении суши. В частности, изучение дна океана в некоторой степени подтверждает возможность существования Атлантиды. И таких примеров много.

Установлено, что *природные* неорганические полимеры образуются в результате геохимических процессов, происходящих в земной коре, и чрезвычайно распространены в виде минералов (оксиды кремния и алюминия, базальт, глина и др.). Причем большинство неорганических веществ гораздо дешевле и доступнее органических, поэтому масштабы их переработки и применения велики уже с давних времен и все время возрастают. Часть веществ перерабатывается и используется в виде неорганических стекол или керамических материалов. К этой категории относится подавляющее большинство известных неорганических полимеров.

До недавнего времени мы только пользовались запасами природы, черпая из них алмазы, слюду, асбесты, цеолиты и другие неорганические материалы. Теперь, используя опыт природы, научились получать многие природные вещества искусственно.

Искусственные неорганические полимеры получают переработкой природных веществ. Так, например, в последние десятилетия большое применение находят разнообразные полимерные стекла, а в производстве строительных материалов – искусственные полимерцементы и полимербетоны, бетонополимеры.

Полимерцементы – материалы, для которых в качестве вяжущего используется цемент или гипс с добавлением полимеров или водных суспензий натуральных или синтетических латексов.

Цемент вырабатывается искусственно и состоит из смеси различных силикатов и алюминатов кальция, преимущественно Ca_2SiO_3 , Ca_2SiO_4 и $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$. *Гипс* относится к минералам сернокислых соединений

($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). В качестве полимерного связующего чаще всего применяется поливинилацетатная дисперсия, водорастворимые эпоксидные, полиэфирные, феноло-формальдегидные, фурановые или карбамидные полимеры, эфиры целлюлозы и др. Добавление полимеров к минеральным вяжущим повышает их физические и физико-химические свойства, которые во многом зависят от выбора полимерных добавок и их количеств.

Полимерцементы применяют обычно для отделочных работ, приклеивания керамической плитки, выравнивания бетонных поверхностей, заделки различных стыков, для внутренней и внешней отделки зданий и других целей.

Полимербетоны (пластобетоны) в основном готовят из минеральных наполнителей (песок, щебень и др.) и полимерных вяжущих.

Для получения полимербетонов используют главным образом термоактивные полимеры. Разработаны полимербетоны на основе эпоксидных, ненасыщенных полиэфирных, фурановых, феноло-формальдегидных, карбамидных, поливинилацетатных и термопластичных кумароно-инденовых олигомеров. Фурановый полимербетон особенно устойчив к истиранию – это качество характерно для бетонов на основе эпоксидных и фурановых олигомеров. Эпоксидные полимербетоны обладают высокой адгезией к большинству сухих строительных материалов.

Полимербетоны выгодно отличаются по своим свойствам от обычных бетонов высокой химической стойкостью, повышенной прочностью, износо- и морозостойкостью. Это связано с тем, что полимербетон не содержит цемента, химическая природа его основы инертна, поэтому полимербетоны применяют для устройства монолитных бесшовных полов, отделочных и защитных покрытий, изготовления элементов наружной облицовки гидротехнических сооружений, рассчитанных на особо тяжелые эксплуатационные условия. Использование крупнопористого полимербетона позволяет уменьшить теплопроводность и объемную массу бетонов.

Новым направлением в создании высокопрочных и коррозионно-стойких материалов являются бетонополимеры. Их получают введением в бетонную смесь (в виде латекса) модифицирующих добавок эластомерных полимеров (натуральный каучук, бутадиенакрилонитрильный, бутадиенстирольный, полихлоропреновый и другие синтетические каучуки) или (в виде водных дисперсий) термопластичных полимеров: поливинилацетата и сополимеров винилацетата с винилхлоридом, винилиденхлоридом; полистирола и сополимеров стирола с различными акриловыми полимерами; поливинилхлорида и т.д. В цементные бетоны добавляют также жидкие терморективные полимеры – полиэфирные и эпоксидные, которые отверждаются в процессе гидратации цемента.

Большинство полимерных добавок, вводимых в бетонную смесь, армирует и уплотняет бетон, повышая его прочность и сцепление свежешелюженной смеси с затвердевшим бетоном. Кроме того, введение модифицирующих добавок позволяет изменять реологические свойства и кинетику

твердения бетонных смесей, обеспечивает твердение бетонов при низких температурах и предотвращает коррозию стальной арматуры.

Не менее интенсивно в последние десятилетия развивается производство *синтетических* неорганических полимеров – стекла, цемента, слюды, асбеста, драгоценных камней, огнеупоров, керамики и т.д. Однако строение многих неорганических полимеров изучено явно недостаточно, что мешает совершенствовать синтетические материалы и наделять их свойствами, лучшими, чем у природных веществ.

Синтез неорганического полимера не может остановиться на стадии получения макромолекул, так как важное значение имеет их расположение относительно друг друга, т.е. структура вещества. Примером такой организации структуры могут служить процессы вытяжки и закалки стеклянных волокон, процессы получения пористых стекол, молекулярных сит, ситаллов, драгоценных камней, полупроводников и т.д. К этой же цели приводит сополимеризация макромолекул, т.е. сочетание полимеров разного химического состава. Комбинируя органические и неорганические макромолекулы, получают стекло- и асбопластики, органический цемент, наполненные органические каучуки, пластики и покрытия; комбинации из неорганических полимеров – это цементы, бетоны, огнеупоры, эмали и т.д.

Неорганические полимеры очень многочисленны, поэтому способы получения их весьма разнообразны. Для синтеза полимеров часто требуются чрезвычайно чистые вещества, высокие температура и давление. Чистота исходных веществ очень существенна, например, при получении полупроводников и драгоценных камней; синтез полимерных оксидов, сульфидов, селенидов, нитридов и карбидов из элементов осуществим только при очень высокой температуре. И все же основными методами получения большинства неорганических полимеров, как и органических, являются реакции полимеризации, поликонденсации и поликоординации.

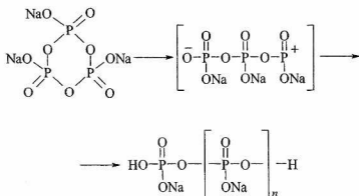
3.1.1. Полимеризация

При процессах полимеризации обычно выделяется тепло, причем величина теплового эффекта зависит от природы мономера. С увеличением теплового эффекта понижается значение термодинамического потенциала, что способствует реакции полимеризации. Тепловой эффект при полимеризации циклических мономеров зависит от напряженности цикла, в некоторых случаях он может снизиться до нуля.

Изменение энтропии системы ΔS обычно величина отрицательная, зависящая от степени полимеризации. Значение члена $T\Delta S$ тоже величина отрицательная, возрастающая с повышением температуры, что препятствует реакции полимеризации. Тогда условия полимеризации можно записать: $\Delta H > T$ и $T_{пр} = \Delta H / \Delta S$. Отсюда видно, что при $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$ образования макромолекул при температуре выше $T_{пр}$ не происходит.

Это условие соблюдается, например, при полимеризации органических виниловых соединений. Высокий тепловой эффект полимеризации этих веществ и большая энергия активации процесса деструкции (что объясняется прочностью связи С – С) приводят к тому, что $T_{пр}$ для большинства виниловых мономеров достигает 250 – 350°C. Для некоторых неорганических полимеров равновесие полимеризация – деполимеризация устанавливается при более низкой температуре. Энтропия системы при полимеризации циклических соединений по мере увеличения размера и гибкости цепей может стать величиной положительной.

Первая стадия полимеризации триметафосфата натрия – это гетеролитический разрыв цикла и возникновение двухзаряженного иона, называемого цвиттерионом. Затем полимеризация развивается по ионному механизму и приводит к образованию полифосфатного полимера с гидроксильными концевыми группами.



Существуют мономеры, полимеризация которых происходит при отрицательном тепловом эффекте ($\Delta H > 0$) и положительном изменении энтропии ($\Delta S > 0$). Например, молекулы белого фосфора P_4 полимеризуются под действием света уже при комнатной температуре. Скорость процесса резко возрастает при нагреве выше 180°C; в присутствии катализаторов удается получить высокоупорядоченный полимер черного фосфора. При деполимеризации таких полимеров под действием высокой температуры вновь образуются молекулы белого фосфора.

Использование элементоорганических полимеров как полупродуктов для получения неорганических полимеров (т.е. использование метода блокирующих групп, широко распространенного в органическом синтезе) вряд ли возможно, так как в большинстве случаев удаление обрамляющих групп будет приводить к дестабилизации главных цепей и, в частности, к деполимеризации или циклоолигомеризации.

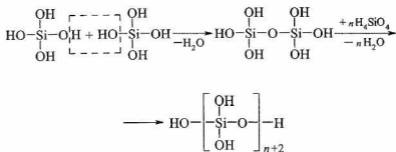
Методы получения линейных неорганических полимеров должны в определенной степени имитировать геохимические процессы образования минералов, но с исключением реакций, приводящих к образованию разветвленных и сетчатых структур. Другая сложность, возникающая при синтезе неорганических полимеров, связана с повышенной тенденцией неорганических соединений к образованию простых или сложных олигомерных циклов, стабилизирующих структуру цепи; и, наконец, еще одна сложность определяется неспособностью атомов (за исключением углерода) образовывать ненасыщенные соединения, которые могли бы полимеризоваться. Поэтому огромного класса потенциальных аналогов органических полимеров просто не существует. По более или менее привычному радикальному механизму с термическим раскрытием циклов полимеризуются лишь сера и ее аналоги, а также некоторые фосфазены. Следовательно, если вообще есть смысл в поисках аналогий между неорганическими и органическими полимерами, то их следует искать в основном для линейных полимеров, полученных поликонденсацией.

3.1.2. Поликонденсация

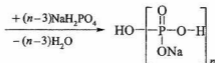
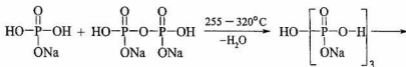
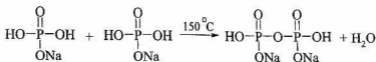
Реакцию поликонденсации значительно чаще, чем реакцию полимеризации, используют для синтеза неорганических полимеров, особенно гетероцепных – боратов, алюминатов, силикатов, германатов, фосфатов, алюмосиликатов и т.д. Синтез их можно проводить в растворах, расплавах и даже в твердой фазе.

Получаемые гидролизом четыреххлористого кремния молекулы кремниевой кислоты H_4SiO_4 уже в очень разбавленных растворах конденсируются с выделением воды.

Сначала получают цепные макромолекулы, которые затем при увеличении концентрации раствора или при подкислении сшиваются, образуя трехмерный гель поликремниевой кислоты.



Для поликонденсации молекул дигидрофосфата натрия требуется высокая температура. В этом случае реакция также происходит между гидроксильными группами соседних молекул; в результате выделяется вода и образуется смесь полимергомологов разной молекулярной массы, но одинакового состава. При этом молекулярная масса полимера может достигать нескольких сотен тысяч.



Для образования преимущественно линейных цепных полимеров используют чистый, строго бифункциональный мономер NaH_2PO_4 ; отношение Na/P должно быть равным или большим единицы. При $\text{Na/P} > 1$ в реакционной смеси будет присутствовать монофункциональное вещество $(\text{Na}_2\text{O})_2\text{POOH}$, которое образует концевые группы макромолекулы. При $\text{Na/P} = 1$ получаются линейные макромолекулы высокой молекулярной массы с гидроксильными концевыми группами. В присутствии трехфункциональных молекул образуются сшитые или разветвленные полимеры. Когда $\text{Na/P} = 0,98$ и ниже, в реакционной среде возникает трехфункциональная ортофосфорная кислота H_3PO_4 , в результате чего получается нерастворимый сшитый полимер.

Сильные кислоты и основания в водных растворах почти не конденсируются. Чтобы получить их полимеры, требуется полностью удалить воду. К таким кислотам относятся серная, селеновая и фосфорная. Слабые кислоты и основания, наоборот, легко конденсируются с образованием устойчивых высокополимеров или в их растворах устанавливается равновесие между полимерами разной молекулярной массы и мономерами; положение равновесия зависит от концентрации раствора, pH среды и температуры. К образованию высокополимеров склонны, например, гидроксид алюминия, титановая, оловянная, циркониевая и вольфрамовая кислоты, а к образованию равновесных смесей – кремниевая, германиевая и хромовая кислоты.

Для получения неорганических полимеров часто используют реакции сополимеризации и соконденсации. Сополимерами органического и неорганического мономеров являются, например, тиоколы – каучукообразные вещества, очень стойкие к маслам и растворителям. Их получают путем конденсации алифатических диалогенидов с полисульфидом натрия



где R – любая алифатическая группа, а $x = 2 - 4$ и выше. В присутствии полифункциональных органических соединений образуются резины.

При нагреве оксидов щелочных или щелочноземельных металлов с полимерными телами, например диоксидом кремния или оксидом алюминия, образуются полимерные силикаты или алюминаты. Так, в частности, получают стекла и цементный клинкер

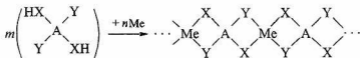


При этом синтезе гигантские сетки полимерных тел разрушаются и в зависимости от соотношения компонентов и условий нагрева получаются сшитые, разветвленные или линейные макромолекулы. При изготовлении стекол чистый песок (SiO_2 более 98%) сплавляют с карбонатами щелочных или щелочноземельных металлов, в результате чего трехмерная сетка SiO_2 разрушается. Карбонаты при нагреве распадаются с выделением углекислого газа и переходят в соответствующие оксиды. Повышение концентрации оксида металла в реакционной смеси приводит к более сильному разрушению сетки SiO_2 и образованию линейных и разветвленных макромолекул с меньшей молекулярной массой. Такие стекла имеют более низкую температуру текучести, меньшую твердость и химическую стабильность, чем исходный диоксид кремния.

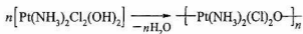
Поликонденсацию веществ в твердом состоянии при высокой температуре называют процессом *шлакования*. Этот метод используют для получения полисиликатов, алюмосиликатов, гелей кремниевой кислоты, кварца, полифосфатов и других неорганических полимеров. Многие синтетические минералы получают так называемым *гидротермальным* способом. Поликонденсации в этом случае осуществляется при высокой температуре и под давлением паров воды. Так получают, например, цеолиты – кристаллические полимерные тела. Гидротермальный синтез во многом напоминает условия образования этих минералов в природе.

3.1.3. Поликоординация

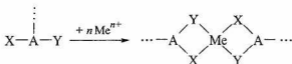
Координационными неорганическими полимерами называют любые высокомолекулярные неорганические вещества, макромолекулы которых содержат координационные связи. Принцип их получения заключается в связывании атомов или ионов металлов неорганическими полифункциональными лигандами. Координированные атомы чаще всего входят в цепи макромолекулы, но могут быть присоединены к цепям или соединять их. Координация металла с макромолекулами наблюдается, например, при связывании ионообменными смолами металлов, которые затем можно удалить без разрушения макромолекул. Используя реакцию поликоординации, получают неорганические полимеры с макромолекулами из атомов металлов, связанных неорганическими лигандами (группа атомов или атом, непосредственно связанный с центральным комплексообразующим атомом), чаще всего группами HN_2 , NH , OH , NC и другими электронодонорными или электроноакцепторными группами. Поликоординация приводит к образованию цепных, слоистых, а также трехмерных полимеров. Координационные неорганические полимеры можно получать и из низкомолекулярных комплексообразующих веществ в результате реакции с атомами или ионами металлов.



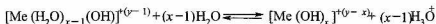
Кроме того, координационные неорганические полимеры образуются при конденсации низкомолекулярных комплексных веществ; эта реакция является частным случаем равновесной поликонденсации. Например, при отщеплении воды от мономерного комплексного соединения платины получается полимер



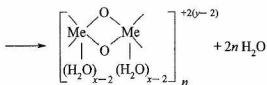
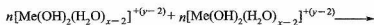
Координационные полимеры образуются также в результате взаимодействия атомов или ионов металлов с макромолекулами, которые содержат реакционноспособные группы, способные служить лигандами этих металлов



Важные исследования в области получения координационных полимеров были проведены академиком В.И. Спицыным. В частности, им получены аквополисоединения, содержащие вольфрам. В водных растворах солей некоторых металлов при определенных концентрациях и pH образуются макромолекулы, построенные из ионов металлов, соединенных гидроксильными мостиками. Синтез таких макромолекул происходит следующим образом. При растворении в воде соли этих металлов диссоциируют. Ионы металла сначала гидратируются молекулами воды, а затем гидратированные ионы реагируют с водой. При этом вода гидратационной оболочки теряет протоны (ионы водорода) и превращается в гидроксильные группы. Такой процесс может продолжаться до полной замены молекул воды гидратационной оболочки гидроксильными группами, связанными с металлом



Конденсация гидроксильных групп полностью или частично гидролизованых (разрушенных водой) ионов сопровождается выделением воды и образованием аквополисоединений различного состава



Приведенные примеры не исчерпывают всего многообразия реакций поликоординации. Этим путем получены многие неорганические полимеры.

3.2. Классификация неорганических полимеров

Химическая структура главной цепи. Наиболее целесообразная классификация полимерных веществ, основанная на строении их макромолекулярных цепей, разработана В.В. Коршаком. В зависимости от состава

основной цепи макромолекулы он подразделяет все полимеры на гомоцепные и гетероцепные.

Простейшие неорганические полимеры – *гомоцепные* – состоят из цепей, слоев или трехмерных каркасов, построенных из одинаковых атомов углерода или многих других легких элементов. В образовании ковалентных связей между атомами таких элементов участвуют главным образом гибридные орбитали, например, sp^3 -орбитали, электронная плотность которых сосредоточивается в пространстве между связываемыми атомами. Однако ковалентные связи в неорганических полимерах могут осуществляться и за счет чистых атомных или сложных гибридных орбиталей, например p - или $sp^3 d^2$ -орбиталей. Такие связи возникают иногда с разных сторон атома, что приводит к предпочтительной направленности связи и делокализации электронов. Этим определяются некоторые характерные особенности неорганических полимеров: у них появляются небольшая тепло- и электропроводность, окраска и склонность к существованию в виде полиморфных модификаций, т.е. соединений одинакового элементарного состава, но с разной структурой молекул. По мере увеличения атомной массы элементов эти свойства усиливаются, и конечным итогом является переход от типичных неорганических полимеров к металлам. Причина потери полимерных свойств связана, следовательно, с ослаблением ковалентных связей, изменением их характера, постепенным переходом от ковалентной связи к металлической по мере увеличения атомных масс элементов в группах периодической системы.

Основной реакцией получения гомоцепных неорганических полимеров (в отличие от гетероцепных) является полимеризация. В третьей группе периодической системы только бор представляет собой трехмерное гомополимерное тело.

Среди элементов четвертой группы в виде гомополимерных тел могут существовать углерод, кремний, германий и олово. Валентное состояние углерода при построении полимеров соответствует sp^3 - или sp^2 -гибридизации; при этом образуются две важнейшие полиморфные модификации углерода – трехмерный алмаз и слоистый графит. Кремний, германий и олово участвуют в построении полимерных тел в валентном состоянии sp^3 -гибридизации. Полимерное серое олово устойчиво только при низкой температуре, при нагреве оно переходит в белое металлическое олово; свинец – типичный металл.

Мономерами элементов пятой группы периодической системы – фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута – служат четырехатомные тетраэдрические молекулы E_4 ; стабильность молекул уменьшается при увеличении атомной массы элемента. Мономеры летучи, растворимы в сероуглероде и легко полимеризуются при температуре -90°C (Sb_4), 270°C (As_4) и 350°C (P_4). Продуктами полимеризации являются черная сурьма, черный мышьяк и красный фосфор. При нагреве эти малоупорядоченные полимеры кри-

сталлизируются и переходят в наиболее упорядоченные и устойчивые кристаллические полимеры слоистой структуры.

Элементы шестой группы – сера, селен и теллур – образуют цепные спиралевидные макромолекулы и обладают высокоэластичными свойствами, но у серы это свойство выражено сильнее. Известны многочисленные полиморфные модификации мономерных молекул серы (S_2 , S_6 и S_8) и разные полимерные формы селена и теллура с полупроводниковыми свойствами; при полимеризации расплавов этих элементов получают аморфные цепные полимеры, которые легко кристаллизуются. В кристаллический высокоупорядоченный полимер селен переходит при температуре выше 73°C , а теллур – выше 20°C . Расстояния между атомами элементов в цепях пластической серы, серого селена и серого теллура равны соответственно 1,84; 2,32 и 2,86 Å. Следующий после теллура элемент шестой группы полоний – типичный металл.

Таким образом, образование гомоцепных полимеров в третьей группе ограничено алюминием, в четвертой – оловом, в пятой – висмутом и в шестой – полонием. Бор и элементы четвертой группы образуют полимерные тела, элементы пятой группы – цепные и слоистые полимеры, а шестой – только цепные макромолекулы.

За исключением инертных газов, практически элементы всех групп периодической системы способны участвовать в образовании гетероцепных высокомолекулярных соединений, в молекулах которых чередуются атомы различных элементов. *Гетероцепные полимеры* охватывают все классы неорганических соединений, поэтому здесь в полном объеме проявляются удивительные возможности неорганической полимерной химии.

Гетероцепные неорганические полимеры распространены значительно шире, чем гомоцепные. Сопоставляя данные табл. 3.1, можно выявить термодинамические причины, способствующие этому. Что касается кинетических критериев, повышенной кинетической устойчивостью должны обладать полимеры типа $M-L$, у которых один из атомов является кислородом. Действительно, в этих случаях окисление как бы «уже состоялось», и дальнейшая атака главной цепи кислородом маловероятна. С другой стороны, кислородсодержащие неорганические полимеры во многих случаях можно трактовать как полимерные ангидриды (это видно из реакций их образования), поэтому они могут быть подвержены гидролитической атаке. Защитить главную цепь от гидролиза может либо система обрамляющих групп, либо, что случается чаще, стабилизация полимера путем перехода в трехмерную (упорядоченную или неупорядоченную) форму. Этот переход не является необратимым: именно при переработке природных трехмерных неорганических полимеров удается в некоторых случаях перевести их в линейную или умеренно разветвленную форму.

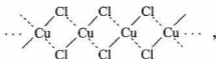
Энергия простой σ -связи в гомо- и гетероцепных структурах

Гомоцепные		Гетероцепные	
Связь	Энергия связи, кДж/моль (ккал/моль)	Связь	Энергия связи, кДж/моль (ккал/моль)
C – C	336 (80,0)	B – O	499 (119,3)
S – S	264 (63,0)	B – N	436 (104,3)
P – P	222 (53,0)	C – B	420 (100,0)
Se – Se	210 (50,0)	Si – O	373* (89,3)
Te – Te	205 (49,0)	P – O	343 (81,7)
Si – Si	189 (45,0)	C – O	331 (79,0)
Sb – Sb	176 (42,0)	C – N	277 (66,0)
Ge – Ge	163 (39,2)	As – O	270 (64,5)
As – As	163 (39,0)	Al – C	258 (61,6)
N – N	155 (37,0)	C – S	258 (61,5)
O – O	142 (34,0)	Si – S	256 (60,9)
		C – Si	241 (57,6)
		C – As	229 (54,6)
		N – O	155 (37,0)

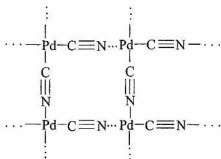
* По другим данным 443 кДж/моль (106,0 ккал/моль).

Гетероцепные неорганические полимеры по химическому составу можно подразделить на полимерные соли, кислоты, основания, гидриды, оксиды, галогениды, сульфиды, нитриды, карбиды, силициды, бориды, оксинитриды, оксисульфиды, фосфиды и т.д. Наиболее многочисленную группу составляют полимерные оксиды, нитриды и карбиды. В нее входят, например, кварц SiO_2 , карборунд SiC , корунд Al_2O_3 , полимерные нитриды кремния и фосфора – Si_3N_4 , P_3N_5 , P_4N_6 и PN . Прочность связи атомов в таких полимерах, регулярность строения, легкость образования кристаллических форм объясняют тот факт, что многие из полимеров этой группы обладают большой твердостью и устойчивы к действию высоких температур. Сополимер карбидов гафния и титана – самое термостойкое из всех известных веществ: он плавится при температуре выше 4000°C .

Гетероцепные макромолекулы могут быть построены из элементов I–VIII групп. Примером могут служить гидриды бора, алюминия, хлорид меди



полимерный цианид палладия



Гетероцепные полимеры образуют многочисленные полиэлектролиты – полимерные кислоты, соли и основания, проводящие ток благодаря своей способности к ионному обмену. Например, макромолекулы поликислот, полифосфатов и полисиликатов диссоциируют в водных растворах на полимерные макроанионы и элементарные катионы; последние обычно находятся вблизи полианиона и могут быть заменены другими катионами. Многовалентные катионы несут больший заряд, чем одновалентные, и поэтому прочнее удерживаются полианионом, вытесняя более подвижные ионы с меньшим зарядом (ионный обмен). На явлении ионного обмена полиэлектролитов основан, например, способ умягчения воды с помощью полифосфатов натрия и калия, которые связывают находящиеся в жесткой воде ионы кальция. Это явление помогло объяснить, каким образом удерживает почва хорошо растворимые в воде удобрения, почему даже после проливного дождя в почве сохраняются ионы калия и аммония, столь необходимые для питания растений. Этим свойством обладают и полимерные тела – цеолиты, силикагель, оксид алюминия, цемент и др.

В органической химии большую роль играют низкомолекулярные гомо- и гетероциклические соединения, особенно ароматические – бензол, нафталин, антрацен и др. В неорганической химии циклические соединения имеют не менее важное значение. Установлено, что большинство из них являются гетероциклами, содержащими чаще всего бор, углерод, азот, кислород, кремний, фосфор, серу, мышьяк, селен и т.д. Примером могут служить боразол (1), тетранитрид серы (2), трифосфонитрилгексахлорид (3), сульфид фосфора (4).



1



2

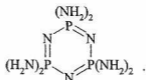


3



4

Природа связи во многих таких соединениях выяснена еще недостаточно полно. Как и бензол, эти вещества не являются полимерами в прямом смысле этого слова, но они могут служить исходными мономерами при образовании полимеров. Некоторые из них полимеризуются при нагреве, например боразол, фосфонитрилгалогениды, циклические молекулы серы S_8 и селена Se_8 . Из других веществ в результате реакции поликонденсации получают неорганические и элементоорганические полимеры. Этим путем синтезированы аналоги фенольных смол, например на основе фосфонитриламида



Весьма интересна склонность некоторых неорганических веществ к образованию циклических молекул очень большого размера, например в молекуле фосфонитрилфторида $(PNF_2)_n$ величина n превышает 17. Это вязкие жидкости с очень гибкими циклическими полимерными молекулами.

Конфигурация макромолекул. Составные звенья неорганических полимерных молекул подобно органическим могут быть соединены в цепи различным образом, формируя разнообразные структурные виды макромолекул – линейные (одно – и двухтяжные), макроциклические, разветвленные, сшитые или трехмерные.

К *линейным* полимерам относятся силикатные стекла (включающие, по-видимому, умеренно разветвленные макромолекулы и относительно подвижные нерегулярные сетки), соли полифосфорной и полиборной кислот (соответственно, полифосфаты и полибораты), а также неорганические полимеры, содержащие третьи атомы в главной цепи (боросиликаты, металлосиликаты и др.). Эти атомы обязательно должны быть способны к генерированию хотя бы олигомерных продуктов; в этом случае они могут благоприятно влиять на электронную структуру главной цепи, стабилизируя ее и способствуя достижению более высоких степеней полимеризации. В противном случае (если эти атомы выпадают за пределы III–VI групп) они могут располагаться лишь на концах цепей.

Все эти полимеры являются продуктами поликонденсации соответствующих кислот, т.е. полиангидридами того же типа, что и сульфат (полимерный оксид серы). В то же время расположение B, Si и P в таблице Д.И. Менделеева обуславливает повышенную гидролитическую стабильность этих полиангидридов.

Некоторые аналогии между неорганическими силикатными стеклами и органическими стеклами давно известны. В частности, реологические свойства расплавов силикатных стекол, их способность к образованию вы-

сокопрочных и высокомодульных волокон являются типичными проявлениями линейной полимерной структуры.

Трехмерные полимеры. Как уже отмечалось, большинство неорганических полимеров относится к категории минералов или керамических материалов. Наиболее распространенным представителем таких полимеров является трехмерный вариант полимерного оксида кремния – кварц. Образование пространственных структур неорганических полимеров в природе произошло в результате «геологического естественного отбора» – как форма стабилизации цепей без обрамляющих групп или с «незащищающими» обрамляющими группами. В зависимости от геологических условий трехмерные структуры природных неорганических полимеров регулярны или нерегулярны. В мягких условиях более вероятен рост трехмерных ковалентных кристаллов, не отличимых, с одной стороны, от гигантских сверхмолекул, а с другой – по физическим свойствам – от обычных молекулярных кристаллов. Отличием является лишь то, что в случае регулярных трехмерных неорганических полимеров плавление и деполимеризация оказываются единым процессом.

Неорганические полимеры, образовавшиеся при геологических катастрофах, например при извержениях вулканов, чаще представляют собой аморфные сетки. Однако из-за отсутствия неполярных обрамляющих групп эти сетки практически неподвижны (очень сильное межмолекулярное взаимодействие) и лишены каких-либо физических черт сходства с *вулканизационными сетками* в органических полимерах. Однако в процессе переработки можно «заставить» такие вещества вести себя подобно органическим волокно- или стеклообразующим полимерам: это означает, что при переработке, обязательно включающей плавление (а значит, и деполимеризацию), баланс между линейными (или слабо разветвленными) и выраженно-сетчатыми структурами смещается в сторону первых; в предельном варианте трехмерные неорганические полимеры превращаются в линейные и в этом новом качестве используются как волокна или стекла. Процесс получения керамических материалов связан, по-видимому, лишь с изменением характера пространственной сетки, но не с ее ликвидацией.

Свойства. Неорганические полимеры значительно отличаются по химическим и физическим свойствам от органических и элементоорганических полимеров вследствие различной электронной структуры главной цепи и отсутствия обрамляющих групп.

Так, органические и элементоорганические полимеры, исключая трехмерные структуры, являются дваагрегатными, т.е. они сохраняют свою полимерную структуру в твердом и жидком состояниях. Подобным образом ведут себя только неорганические линейные полимеры (пластическая сера, полифосфонитрилхлорид и др.), в то время как трехмерные являются одноагрегатными, т.е. имеют полимерную форму только в твердом состоянии (алмаз, карбиды бора, кремния и т.д.); при попытке перевести их в жидкое

состояние они распадаются на низкомолекулярные вещества. Ионные кристаллы, в частности, не относятся к полимерам, так как они не содержат ковалентных связей и распадаются на отдельные ионы при растворении.

Органические полимеры, как известно, могут быть термопластичными или терморективными. Первые при нагревании до определенных температур плавятся, а при охлаждении, подобно воску, возвращаются в исходное твердое состояние. Последние при нагревании переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, образуя трехмерные структуры. Причем термопластичность, как и терморективность, органических полимеров зависит от количества химически активных групп в их мономерях. Под воздействием высоких температур трехмерные органические полимеры обугливаются, образуя прочный углеродный полимерный скелет. В отличие от органических неплавкие неорганические полимеры неизвестны, есть только тугоплавкие.

Превалирующее большинство органических полимеров растворяется в органических растворителях, а некоторые и в воде. Неорганические полимеры за редким исключением не растворяются ни в воде, ни в органических растворителях, так как, сохраняя способность к стабилизации электронной структуры главной цепи, неорганические обрамляющие группы не могут «защитить» цепи от внешней атаки. Кроме того, вследствие полярной природы этих групп межцепное взаимодействие обычно усиливается, что обуславливает нерастворимость или ограниченную растворимость полимеров, а также ограниченную сегментальную подвижность цепей.

Важнейшими технологическими свойствами полимерных материалов являются *реологические*. При сопоставлении термомеханических кривых (зависимость деформации от температуры при постоянном давлении) для органических и неорганических полимеров пришли к заключению, что все полимеры характеризуются закономерной последовательностью изменения физического состояния при нагревании. Линейные полимеры при низких температурах стеклообразны (первое физическое состояние), а при нагревании они постепенно переходят в высокоэластическое – второе физическое состояние, после чего медленно размягчаются и переходят в вязкотекучее, а затем в жидкотекучее – третье физическое состояние.

Интервалу температур, при котором может работать пластик, соответствует область *стеклообразного состояния*, заключенная между температурами хрупкости T_{xp} и стеклования T_c (рис. 3.1, а); величина T_{xp} , ниже которой пластик становится хрупким и ломким, характеризует его морозостойкость. Установлено, что значение T_c тем выше, чем жестче цепи макромолекул полимера и чем сильнее их взаимодействие; последнее может быть настолько сильным, что прежде, чем появится подвижность сегментов, разрушатся сами макромолекулы. Значит, в отдельных случаях T_c превышает температуру термического разложения полимера T_p . Такие жесткоцепные полимеры могут существовать только в стеклообразном со-

стоянии, так как они разрушаются при температуре ниже T_c . Примером неразмьгчающихся и неплавких полимеров могут служить целлюлоза, полиакрилонитрил, белки (рис. 3.1, б). Они имеют низкую T_{xp} , но их $T_c > T_p$. Здесь уже нельзя реализовать высокоэластические и вязкотекучие свойства, материал может находиться только в одном физическом состоянии.

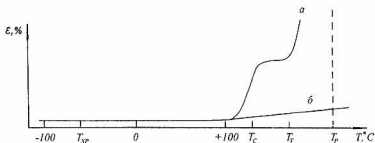


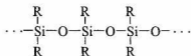
Рис. 3.1. Термомеханические кривые полимеров с гибкими (а) и жесткими (б) макромолекулами

Пластик с низкой T_{xp} и высокими T_c и T_p будет иметь наиболее широкий интервал рабочей температуры. Однако молекулярные цепи такого полимера должны быть очень жесткими, очень подвижными и не очень интенсивно взаимодействовать друг с другом.

Цепи многих неорганических полимеров прочны, но зато межмолекулярное взаимодействие между ними часто очень сильно, особенно в кристаллических полимерах. Это повышает температуру хрупкости полимера и сужает температурный интервал его применения. Например, цепной полимер — дисульфид кремния $(SiS_2)_n$ имеет T_{xp} выше $1000^\circ C$. Поэтому, несмотря на высокую термостабильность, его использование связано с большими трудностями, так как при более низкой температуре он хрупок.

Высокое межмолекулярное взаимодействие ионного характера увеличивает T_{xp} силикатных стекол, и, наоборот, более слабое взаимодействие макромолекул определяет низкую T_{xp} небьющихся органических стекол. Различие между этими веществами обусловлено в основном шириной интервала $T_{xp} \leftrightarrow T_c$ и его перемещением в случае силикатных стекол в область более высоких температур, где некоторые из них переходят в высокоэластическое и вязкотекучее состояние. Такое перемещение T_{xp} можно предотвратить, уменьшив межмолекулярное взаимодействие и увеличив гибкость полимерных силоксановых цепей. Для этого их функциональные группы заменяют органическими радикалами, т.е. осуществляют переход к кремнийорганическим полимерам, которые отличаются высокой устойчивостью к низкой и высокой температурам. Таким образом, наличие органических обрамляющих групп играет в

этом случае важную роль, так как они не только защищают главную цепь от атаки нуклеофильными или электрофильными агентами, но и определяют характер межмолекулярных взаимодействий, что дает возможность существования достаточно высокомолекулярных неорганических полимеров в виде каучуков или волокон. Например, кремнийорганическая резина может эксплуатироваться долгое время при температуре от -70 до $+200^{\circ}\text{C}$ и кратковременно до 300°C благодаря двум факторам: наличию гибких, прочных силоксановых цепей



и слабому межмолекулярному взаимодействию углеводородных групп, связанных с атомами кремния. Но в данном случае эти же самые факторы способствуют образованию глобулярной структуры, и поэтому прочность кремнийорганической резины, например на основе полифосфонитрилхлоридного каучука, в 2–3 раза меньше прочности натуральной резины. Высокоэластические свойства имеет также полисульфонурфторид. Этот неорганический каучук очень похож на полифосфонитрилхлоридный, но обладает гораздо большей водостойкостью.

Термомеханические кривые, характерные для эластомеров, показаны на рис. 3.2. Область рабочих температур для каучуков простирается от T_c до температуры текучести T_f и определяет область их высокоэластичного состояния $T_c \leftrightarrow T_f$. Увеличивая длину полимерной цепи, можно сдвинуть T_f в область более высокой температуры (рис. 3.2, I) и удлинить площадку высокоэластичности.

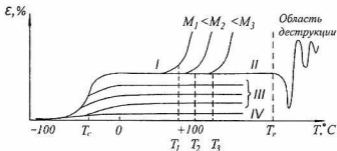


Рис. 3.2. Область высокоэластического состояния каучука разной молекулярной массы (I), резины (II), часто сшитых полимеров (III) и полимерного тела (IV)

Кристаллические неорганические полимеры не способны существовать в каучукоподобном (*высокоэластическом*) состоянии из-за сильных межмолекулярных взаимодействий и приобретают эластичные свойства лишь вблизи температуры размягчения. У аморфных полимеров по мере увеличения частоты сетки, например, при сшивании цепных молекул каучука, сначала наблюдается потеря текучести (рис. 3.2, II), но затем некоторое время частота сшивки не оказывает заметного влияния на механические свойства изделия: модуль эластичности не изменяется, исчезает лишь способность к течению. Однако как только расстояние между узлами сшивки станет соизмеримо с величиной сегмента, резко возрастет жесткость макромолекул, и их сегменты станут менее подвижными. Иными словами, повысится модуль упругости и уменьшится деформируемость полимера (рис. 3.2, III). В итоге мы перейдем к предельно сшитому полимерному телу (рис. 3.2, IV), которому свойственна только упругая деформация и которое разрушается при высокой температуре.

В органических полимерах гибкость цепных молекул объясняется свободным вращением углеродных атомов вокруг одинарной σ -связи; при наличии двойных связей $C = C$ цепи полимера становятся жесткими. Как же совместить это явление с гибкостью цепных молекул полифосфонитрилхлорида и полисульфонурфторида, имеющих кратные связи $P = N$ и $S = N$?

Дело в том, что в этих неорганических полимерах кратное связывание имеет другую природу. Оно обусловлено перекрыванием d -орбиталей фосфора или серы p -орбиталями азота. Фосфор находится здесь в состоянии sp^3 -гибридизации, образуя четыре простые σ -связи и, кроме того, используя один $3d$ -электрон для π -связывания с азотом. Сера свои два $3d$ -электрона использует для образования кратных связей с азотом и кислородом (рис. 3.3).



Рис. 3.3. Валентное состояние фосфора в полифосфонитрилхлориде и серы в полисульфонурфториде

Кратные связи, получаемые за счет $d_{\pi} - p_{\pi}$ -перекрывания (рис. 3.4), имеют интересные особенности. Орбиты d -электронов обладают большой продольной протяженностью, которая еще больше возрастает при присоединении электроотрицательных групп к атомам серы или фосфора. Таким путем достигается более эффективное перекрывание d - и p -орбиталей, и связь упрочняется. Помимо этого, из-за асимметрии d -орбиталей область наибольшей электронной плотности оказывается сдвинутой к атомам азота, и происходит разделение заряда.

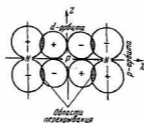


Рис. 3.4. d_{π} - и p_{π} -перекрывание в фосфонитрилхлориде

На атоме азота появляется частичный отрицательный заряд, а на атоме фосфора или серы частичный положительный заряд. Электростатическое взаимодействие P^+N^- и S^+N^- дополнительно стабилизирует связь, и, кроме того, как известно, прочность ионной составляющей связи не изменяется при повороте одной части молекулы вокруг другой. Таким образом, эффективное перекрывание d - и p -орбиталей и частично ионный характер связи способствуют появлению гибких прочных цепей. Связи в силоксанах и силизанах



тоже носят кратный и частично ионный характер. Кремний в этих полимерах (рис. 3.5) также находится в состоянии sp^3 -гибридизации, образуя четыре прочные σ -связи. Возникновение кратных связей обусловлено перемещением пары электронов азота на свободные d -орбитали кремния. Ионные связи лишены направленности, для них важно лишь расстояние между зарядами. Поэтому при вращении вокруг связей Si^+-O^- и Si^+-N^- энергия ионной составляющей не меняется. Таким образом, гибкость таких неорганических и элементоорганических макромолекул, содержащих кратные связи, объясняется формой d -орбиталей и ионным характером связей.

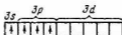


Рис. 3.5. Валентное состояние кремния в силоксанах

Третье состояние полимеров – *вязкотекучее* – соответствует перемещению не только сегментов, но и самих макромолекул и, следовательно, развитию полностью необратимой пластической деформации.

Это явление эффективно используется при переработке полимеров, но оно нежелательно, когда жидкие полимеры применяют как смазки в разных климатических условиях. Вязкие зимой смазки летом разжижаются и начинают течь. С этой точки зрения большой интерес представляют крем-

нийорганические полимеры. Их макромолекулы закручены в спирали, которые при нагреве раскручиваются, а увеличивающаяся при этом эффективная длина макромолекул компенсирует уменьшение вязкости. Благодаря такой способности макромолекул изменять свою форму и слабому межмолекулярному взаимодействию вязкость силиконовых масел мало изменяется с изменением температуры; они легко сжимаются, а также не застывают при умеренном охлаждении. Именно поэтому силиконовые масла – прекрасные смазки, демпферные и гидравлические жидкости, теплоносители, основа для кремов и защитных обзоров и т.д.

Подвижность сегментов в силоксановых полимерах проявляется уже при низкой температуре, и энергия активации течения (энергия, необходимая для перемещения сегментов) таких полимеров очень мала. Это относится и к неорганическим циклическим полимерам, например полифосфонитрилфторидам; их макромолекулы тоже способны двигаться отдельными сегментами. Наиболее высока энергия активации вязкого течения у сетчатых полимеров (например, у расплавленного кварца), так как здесь течение сопровождается разрушением химических связей. Такой процесс носит название *химического течения*. Под действием внешней силы сетки разрушаются и происходит перемещение химически активных обрывков макромолекул. Однако после снятия напряжения сетка может восстановиться; следовательно, химическое течение сопровождается более или менее обратимой механической деструкцией. При введении в полимер, например в расплав кварца, оксидов щелочных или щелочноземельных металлов, играющих роль функциональных групп, снижается энергия активации вязкого течения и уменьшается вязкость расплава. Так получают стекла с более низким значением T_c .

Теперь рассмотрим поведение кристаллических полимеров в зависимости от температуры. В кристаллическом полимере макромолекулы плотно упакованы и им трудно проявлять свою гибкость. Такие полимеры обычно твердые, жесткие материалы с высоким модулем упругости и малой деформируемостью. Однако T_c сохраняет свой смысл и для кристаллических полимеров. Для них она является температурой хрупкости, ниже которой кристаллические пластики хрупко разрушаются уже при малой деформации, как, например, очень хрупкие цепные кристаллические полимеры – селен и теллур.

Выше температуры стеклования кристаллические полимеры могут деформироваться и даже весьма значительно. Достаточно приложить растягивающее напряжение, которое помогает тепловому движению плавить кристаллические образования, чтобы возникла вынужденная деформация кристаллических полимеров. Чем ниже температура, при которой полимер подвергается растяжению (по сравнению с температурой его плавления), тем более высокое напряжение требуется для его деформации. При температуре стеклования оно уже столь велико, что превосходит предел прочности по-

лимера, и он разрушается после небольшой упругой деформации. Для разрушения же кристаллических областей полимера при температуре плавления достаточно одной энергии теплового движения. Таким образом, ценные свойства кристаллических материалов реализуются в интервале $T_c \leftrightarrow T_{пл}$, а аморфных — $T_{хр} \leftrightarrow T_c$. Кристаллизация, следовательно, не расширяет рабочий интервал пластика, а сдвигает его в более высокотемпературную область, приводя к образованию более прочных и термостабильных веществ.

Хрупкие силикатные стекла и металлургические шлаки, представляющие собой жесткоцепные линейные и разветвленные неорганические полимеры, можно заставить кристаллизоваться с образованием очень прочных кристаллических стекол. Кристаллизация происходит при температуре выше T_c (400 – 1300°C) и в присутствии зародышей кристаллизации. Способ разработан в СССР (И.И. Китайгородский) и США. У нас кристаллические стекла называют *ситаллами*, в США — стеклокерамикой или *пирокерамом*. Ситаллы мало расширяются при нагревании, выдерживают температуру до 1300°C, резкие перепады (до 1000°C) и отличаются высокой химической стойкостью. По механическим свойствам они превосходят сталь, уступая ей лишь в ударной вязкости. Дешевые ситаллы — прекрасные заменители мрамора, декоративных панелей, износостойких плит, заменяющих асфальт; они служат конструкционными материалами в промышленном строительстве, химическом машиностроении и т.д.

В других случаях, наоборот, требуется не повышать, а понижать склонность полимерных веществ к кристаллизации. Например, расплав полимерной серы-каучука очень вязкий: из него можно вытягивать волокна, способные растягиваться на 1000%. Но полимер неустойчив; уже при медленном охлаждении он кристаллизуется и распадается на циклические молекулы S_8 . Однако если макромолекулы полимера сшить, то полученная из него резина или пластик серы не кристаллизуются при температуре выше T_c и сохраняют стабильность долгие годы. Для вулканизации серы-каучука используют фосфор и мышьяк, которые способны сшивать макромолекулы серы.

Термомеханические исследования позволили выяснить полимерную природу и строение многих неорганических соединений. Показано, например, что аморфный борный ангидрид построен из полимерных цепей $(B_2O_3)_n$ и может находиться во всех трех физических состояниях. Площадка высокоэластичности у него невелика, а T_c близка к 300°C. Сильное межмолекулярное взаимодействие и жесткость цепей многих неорганических полимеров объясняют тот факт, что они существуют при обычной температуре в виде кристаллических веществ или хрупких стекол, а высокоэластические свойства приобретают только вблизи температуры размягчения.

При нагревании до определенных высоких температур (600 – 700°C) органические полимеры обычно разрушаются или коксуются, а неорганические, как правило, перестраиваются: линейные молекулы обычно распа-

даются на отрезки, состоящие из 4 – 8 звеньев, которые способны образовывать циклические структуры. Это делает неорганические полимеры более стойкими к процессам окисления, чем органические. Причем к дестабилизации главных цепей и, в частности, к деполимеризации или циклоолигомеризации будет приводить в большинстве случаев удаление обрамляющих групп. Так, например, при нагревании серы до температуры 175°C и выше вновь образуются восьмичленные циклы.

Остановимся теперь несколько подробнее на условиях образования, химических свойствах и применении различных представителей неорганических полимеров, вновь обратившись к таблице Д.И. Менделеева.

3.3. Полимеры I группы

Водород образует ковалентные связи с элементами III – VII главных групп периодической системы (рис. 3.6). Такие соединения носят название гидридов. Одни из них имеют высокополимерное строение, но пока они мало изучены и представляют главным образом теоретический интерес. Другие образуют низкомолекулярные формы, которые играют очень важную роль в практике.

III	IV	V	VI	VII
B	C	N	O	F
Al	Si	P	S	Cl
Ga	Ge	As	Se	Br
In	Sn	Sb	Te	I
	Pb	Bi	Po	

Рис. 3.6. Элементы III – VII главных групп периодической системы

В периодах (по горизонтали таблицы элементов) наблюдается переход от солеобразных гидридов элементов I и II групп к ковалентным полимерным гидридам, а затем, по мере увеличения полярности связи, к низкомолекулярным гидридам. Особенно интересны наиболее электроотрицательные элементы первых периодов, которые образуют более стабильные низкомолекулярные и полимерные гидриды. Например, гидриды бериллия $(\text{BeH}_2)_n$ и магния $(\text{MgH}_2)_n$ представляют собой гетероцепные высокополимеры. Это нелетучие ковалентные соединения, нерастворимые в органических растворителях и легко разлагающиеся при нагреве. В третьей груп-

пе хорошо известны полимерные гидриды бора, галлия и алюминия. Гомоцепные полимерные гидриды элементов четвертой группы – углерода (полиэтилен, полиацетилен, полиарилены), кремния и германия – будут рассмотрены в разд. 3.6.

Аномалия температуры кипения и плавления воды, фтористого водорода и аммиака свидетельствует о конденсации этих молекул в жидком состоянии и об образовании конденсированных форм невысокой степени полимеризации. Как известно, вода обладает рядом аномалий, связанных с ее конденсированным строением. Во-первых, ее аналоги – гидриды серы и теллура – газообразные вещества, а вода – жидкость с температурой кипения 100°C ; температура ее кипения на 180°C , а температура плавления на 100°C выше, чем можно было бы ожидать по аналогии с указанными гидридами. Во-вторых, вода имеет максимум плотности при 4°C . При образовании льда объем воды значительно увеличивается, так как плотность льда меньше плотности воды. Дело в том, что в кристаллах льда каждый атом кислорода тетраэдрически связан с четырьмя другими атомами кислорода через промежуточные атомы водорода. Расстояние между атомами кислорода $2,78 \text{ \AA}$, и при плотной упаковке молекул воды радиусом $2,78 \text{ \AA}$ молекулярный объем льда должен быть равен 9 см^3 . В действительности молекулярный объем льда $19,6 \text{ см}^3$, поскольку лед представляет собой рыхлый макромолекулярный кристалл, в котором водородные связи затрудняют ориентацию молекул и не позволяют им уложиться более компактно. Таким образом, пористые кристаллы льда можно рассматривать как полимерное тело, атомы которого соединены водородными связями, поэтому кристаллы льда легко образуют соединения (включения), более термостабильные, чем сам лед. При плавлении часть водородных связей льда разрушается, и осколки конденсированных молекул сближаются, что снижает молекулярный объем воды (до 18 см^3) и увеличивает ее плотность при 4°C по сравнению с плотностью льда. Дальнейший нагрев усиливает деполимеризацию, а более интенсивное тепловое движение приводит к уменьшению плотности и расширению воды.

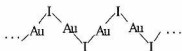
Жидкая вода построена из конденсированных молекул $(\text{H}_2\text{O})_n$, где $n = 1$ в парах и от 1 до 8 и выше в жидкости. Нагревание, механическое воздействие, изменение магнитного поля меняют равновесие конденсированных форм воды, ее структуру и свойства. При нагреве происходит деполимеризация и растет число молекул $(\text{H}_2\text{O})_2$ (дигидроль) и H_2O (гидроль) за счет уменьшения числа молекул более высококонденсированной формы – тригидроля $(\text{H}_2\text{O})_3$ и других высших форм.

Дистиллированная, кипяченая, снежная, талая, обработанная магнитным полем (магнитная) вода имеет одинаковый химический состав, цвет, вкус, но она отнюдь не эквивалентна. Все эти виды воды отличаются степенью конденсации и структурой макромолекул. Конденсированные формы воды, по структуре напоминающие «лед», играют, по-видимому, ог-

ромную роль в биологических процессах. Такая вода присутствует в большом количестве во всех живых организмах, где окружает плотной гидратационной оболочкой полипептидные цепи белков и других биополимеров, способных образовывать водородные связи. Удаление прочно связанной гидратационной воды приводит к глубоким изменениям белков, поэтому многие реакции белков можно объяснить, учитывая их гидратацию и изменение структуры воды.

Водородные связи образуют и молекулы фтористого водорода, где даже в парах присутствуют молекулы $(\text{HF})_2$ – $_6$. Наиболее устойчивые молекулы $(\text{HF})_6$ имеют, вероятно, циклическое строение. Аналогичные низкомолекулярные конденсированные формы гидридов существуют в жидком фтористом водороде, цианистом водороде $(\text{HCN})_n$ и перекиси водорода.

Медь, серебро, золото. Кроме гидридов, построенных с использованием водородных связей, имеется еще сравнительно немного полимеров элементов первой группы, которые образуются, как правило, за счет координационных связей. Простейшие из них представляют собой линейно-цепные макромолекулярные соединения металлов с координационным числом два. Это, например, длинные линейные макромолекулы цианидов золота и серебра $-\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Ag}-$ и $-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Au}-$. Йодид золота AuI – координационный полимер с зигзагообразными цепями, в котором атом золота связан двумя σ -связями (sp -гибридизация) с двумя атомами йода; угол $\text{I}-\text{Au}-\text{I}$ равен 180° , расстояние $\text{Au}-\text{I}$ – $2,60 \text{ \AA}$.

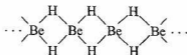


Такие же зигзагообразные цепи имеет тиоцианат серебра AgNCS и цианат меди $\text{KCu}(\text{CN})_2$. Цепные макромолекулы SiCl_2 и CuBr_2 построены из атомов меди, соединенных двойными мостиками атомов галогенов. Поликоординированные атомы металлов, связанные лигандами, могут образовывать двух- и трехмерные полимерные сетки. Слоистые координационные полимеры широко распространены среди комплексных соединений меди, например $\text{Cu}_2\text{Br}(\text{OH})_3$ и $[\text{KCu}_2(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, где слои образованы складчатыми шестиугольниками состава $(\text{CuCN})_6$. Трехмерную структуру имеет, например, хлорид серебра, нерастворимый пластичный полимер $(\text{AgCl})_n$ с координационным числом металла, равным шести, расстояние $\text{Ag}-\text{Cl}$ $2,77 \text{ \AA}$. Это означает, что связь $\text{Ag}-\text{Cl}$ носит здесь преимущественно ковалентный характер, ее длина меньше суммы ионных радиусов ($3,07 \text{ \AA}$).

3.4. Полимеры II группы

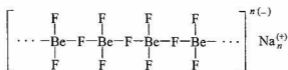
3.4.1. Полимеры бериллия

Известно несколько полимерных соединений бериллия. Прежде всего, это гидрид бериллия – белое нелетучее вещество, разлагающееся при 125°C.



Непосредственно с водородом бериллий не реагирует. Гидрид бериллия получают, действуя литийалюминийгидридом на хлористый бериллий или диметилбериллий.

Существует несколько полимерных модификаций фтористого бериллия $(\text{BeF}_2)_n$, аналогичных модификациям диоксида кремния. Полимерные фторбериллаты, например фторбериллат натрия



близки кристаллическим силикатам, но менее стойки; они легко гидролизуются щелочью с образованием полимерного гидроксида.

Гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ – нерастворимый в воде цепной полимер, свойства которого сильно зависят от условий получения. Метод осаждения гидроксида используют в аналитической практике для количественного определения бериллия. Оксид бериллия BeO – трехмерное полимерное тело – получают в виде белых кристаллов путем термического разложения гидроксида или солей бериллия. Кристаллы BeO имеют гексагональную решетку, в которой каждый атом Be окружен четырьмя атомами кислорода; расстояние между атомами Be и O – 1,64 Å. Полимер начинает испаряться при температуре выше 1500°C; его плотность 3,025 г/см³, $T_{\text{пл}} = 2530^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 4120^\circ\text{C}$. Он нерастворим в воде (а после прокалывания при 450°C и в кислотах, за исключением серной и плавиковой), обладает хорошими электроизоляционными свойствами, термостабильностью и химической стойкостью. Из полимера изготавливают тигли, специальную керамику и другие термостойкие изделия.

Карбид бериллия Be_2C – тоже полимерное тело красного цвета. По твердости он превосходит карбид кремния и выдерживает нагрев выше 2150°C . Но, к сожалению, Be_2C очень реакционноспособен, легко гидролизуется щелочами с выделением метана. Его также используют в качестве огнеупорного материала.

3.4.2. Полимеры магния

Гидрид магния (MgH_2) – бесцветный твердый полимер, легко гидролизующийся, а выше 280°C разлагающийся на элементы. Он получается при нагреве магния при $400 - 500^\circ\text{C}$ в среде водорода под давлением или при пиролизе диэтилмагния в вакууме при 200°C . В результате нагрева магния ($500 - 600^\circ\text{C}$) в среде углеводородов образуются полимерные карбиды $(\text{MgC}_2)_n$ и $(\text{Mg}_2\text{C}_3)_n$, легко разлагающиеся водой. При температуре выше 500°C $(\text{MgC}_2)_n$ переходит в $(\text{Mg}_2\text{C}_3)_n$, который в свою очередь разлагается на элементы при 800°C .

Полимерный оксид магния $(\text{MgO})_n$, или так называемая жженая магнезия, представляет собой белый порошок, плавящийся при 2800°C ; он легко поглощает из воздуха углекислоту и влагу, переходя в карбонат и гидроксид магния. При температуре выше 1000°C этот полимер кристаллизуется и становится химически инертным. Оксид магния широко используется как наполнитель каучуков, для изготовления огнеупоров, магнезиального цемента, строительных и абразивных материалов.

Применение жерновов известно с IV века до н.э. Вначале жернова изготовлялись из целых каменных глыб, которые должны были обладать высокой твердостью, вязкостью, пористостью и однородностью. Для этих целей обычно использовали природные материалы, отвечающие этим требованиям, – песчаник, порфир, базальт, трахит и др. Позднее для изготовления жерновов стали использовать камни из зерен материалов, сцементированных неорганическими вяжущими. В качестве связующего применяли магнезиальный цемент (цемент Сореля), который получали смешением двух весовых частей прокаленного при 800°C оксида магния с одной частью 30%-ного водного раствора MgCl_2 . При этом вязкость смеси резко возрастала вследствие образования полимера $\text{НОMgO}(-\text{Mg}-\text{O}-)_n\text{MgCl}$, на концах макромолекул которого находятся атомы хлора и гидроксильные группы. В последующие годы этот легкий, прочный и огнестойкий материал белого цвета наполняли древесными стружками или опилками и прессовали из него фибролитовые плиты, отличающиеся малой звукопроницаемостью и хорошими теплоизоляционными свойствами.

В построении гетероцепных полимеров могут принимать участие и другие элементы второй группы. Например, цементом Сореля называют не только магнезиальные цементы, но и цинковые. Последние получают из кислого или основного фосфата цинка и широко применяют в зубоврачеб-

ной практике. Полимер оксихлорида цинка образуется из насыщенного раствора $ZnCl_2$ и ZnO . Структура цемента, полученного на его основе, – кристаллическая и подобна цементу Сореля.

Полимерную структуру имеют также гидрид цинка $(ZnH_2)_n$ и аминоклорид цинка $(ZnNH_2Cl)_n$ – продукт взаимодействия аммиака и хлорида цинка. Полимерный оксид ртути $(HgO)_n$ построен из параллельно расположенных цепей $-Hg-O-Hg-O-$. О том, что в этих цепях преобладают ковалентные связи, свидетельствует малое расстояние $Hg-O$ (2,01 Å) и тетраэдрический угол связи $O-Hg-O$.

3.5. Полимеры III группы

3.5.1. Полимеры бора

Бор встречается в природе в форме его соединений – борной кислоты, буры и ряда других минералов. Это довольно распространенный в природе полимер. Годовая добыча его составляет сотни тысяч тонн.

При восстановлении магнием или алюминием борного ангидрида образуется аморфный полимер бора



Для удаления оксида магния продукт реакции обрабатывают соляной кислотой и получают черный мелкодисперсный порошок аморфного бора 98 – 99%-ной чистоты.

Кристаллические полимеры бора получают при термической обработке паров его галогенидов (800 – 1500°C), а также кристаллизацией расплава аморфного бора в инертной среде. Обычный кристаллический бор – сверкающие черные кристаллы, имеющие ромбическую решетку (рис. 3.7).

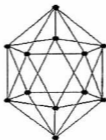


Рис. 3.7. Структура бора

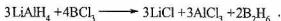
Основные показатели кристаллического бора:

Плотность кристаллов, г/см ³	2,33
Температура, °С	
плавления	2300
кипения	2550

По твердости кристаллический бор занимает второе место после алмаза.

Кристаллический бор значительно инертнее аморфного. Последний на воздухе медленно окисляется при комнатной температуре, а при 700°С воспламеняется.

Получены олигомерные циклические аналоги бороводородов и углеводородов – бораны; линейные длинноцепочечные бороводороды не известны. Простейший димерный гидрид бора – диборан В₂Н₆ – образуется при действии разбавленных кислот на борид магния, при гидрировании в электрическом разряде или при восстановлении галогенидов бора

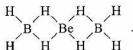


Два атома бора связаны в диборане двумя водородными мостиками



причем расстояние В – Н в них (1,33 Å) больше, чем в концевых группах (1,19 Å), что определяется изменением характера химической связи. Диборан – первый член гомологического ряда боранов. Это газ, а остальные гомологи (до твердого декаборана) – летучие жидкости.

При нагреве диборана до 120°С получают полимерный гидрид (ВН_{1,5})_n в виде бесцветной пленки. При нагреве В₄Н₁₀ образуется нерастворимый полимерный гидрид желтого цвета, а в результате самопроизвольного распада В₆Н₁₀ при комнатной температуре – желтый кристаллический гидрид, молекулярная масса которого соответствует формуле В₂₆Н₃₆. Известны также смешанные гидриды бора, например боргидрид бериллия



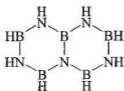
Высший олигобороводород – декаборан – имеет «корзинчатую» структуру, включающую различные внутренние и внешние циклы, обусловленные образованием ковалентных многоцентровых связей (бор – водород – бор и бор – бор), утилизирующих вакантный уровень атома бора в исходной молекуле «мономера» BH_3 . Декаборан и более высокие гомологи – твердые вещества.

При высокой температуре все бораны разлагаются на элементы; на этом, в частности, основан метод получения чистого элементарного бора. На воздухе бораны легко окисляются и воспламеняются, образуя воду и борный ангидрид. Легче всего гидролизуется диборан, бораны B_5H_{11} и B_4H_{10} разлагаются водой медленнее, а высшие бораны уже с большим трудом. Гидриды бора находят важное практическое применение.

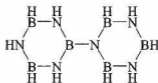
Действуя жидким аммиаком на диборан при -120°C , можно синтезировать аммиакат типа $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot \text{NH}_3$. При нагреве в вакууме до 200°C аммиакаты теряют водород и образуют боразол $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ – бесцветную жидкость, кипящую при 53°C ; $T_{\text{пл}}$ боразола -58°C . Боразол получают также путем нагрева диборана с аммиаком, но при этом одновременно образуется полимер $(\text{BNH}_4)_n$. Боразол – циклическое соединение, его структура похожа на структуру бензола; расстояние $\text{B} - \text{N}$ равно $1,44 \text{ \AA}$.



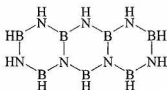
По своим физическим и химическим свойствам боразол также напоминает бензол. Атомы водорода, связанные с бором и азотом, могут быть замещены. Боразол медленно полимеризуется уже при комнатной температуре. Его нагрев до $340 - 440^\circ\text{C}$ сопровождается выделением водорода (дегидрогенизация) и образованием продуктов конденсации, например



аналог нафталина,
 $T_{\text{пл}} 28^\circ\text{C}$



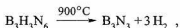
аналог дифенила,
 $T_{\text{пл}} 59,5^\circ\text{C}$



аналог антрацена,
 $T_{пл} 84^{\circ}\text{C}$

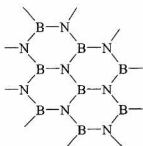
Существенный недостаток полимеров на основе боразола и большинства других полимеров бора – нестойкость по отношению к воде.

При 500°C образуется полимер $(\text{BNH})_n$, но при 900°C происходит полная его дегидрогенизация до нитрида бора



который можно рассматривать как полидегидроборазол.

Нитрид бора – слоистый полимер; его структура сходна по своему кристаллическому строению со структурой графита, но в отличие от графита его кристаллы прозрачны. Шестиугольники нитрида бора расположены точно друг над другом – с чередованием атомов бора и азота в соседних слоях, расстояние между которыми составляет $3,33 \text{ \AA}$.



Чешуйчатый нитрид бора также получают взаимодействием элементарного бора с азотом при 1200°C или термической обработкой бора или оксида бора в аммиачной среде



Он представляет собой белый порошок, который плавится в среде азота при 3000°C. Высокая термостойкость нитрида бора обусловлена тем, что между бором и азотом наряду с ковалентной существует еще и координационная связь, возникающая в результате смешения электронов азота и бора. Смазочные свойства чешуйчатого нитрида бора выше смазочных свойств графита и сернистого молибдена.

Подобно графиту, под высоким давлением и при высоких температурах в присутствии щелочных и щелочно-земельных металлов нитрид бора приобретает трехмерную алмазную структуру, образуя *боразон*, или *эльбор*, превосходящий алмаз по термостойкости (2000°C), стойкости к агрессивным средам и ударной прочности. Нитрид бора хорошо поддается переработке, его применяют в производстве высокотемпературных смазок, тиглей, керамики, а также в качестве полупроводника.

При прокаливании борного ангидрида с углем при температуре 2500°C образуются ромбоэдрические кристаллы карбида бора $(B_4C)_n$. Это очень твердый трехмерный полимер с температурой плавления 2350°C и плотностью 2,52 г/см³. Он стоек к действию любых кислот и только при температурах, превышающих 1000°C, взаимодействует с кислородом и хлором. Изделия из карбида бора получают только спеканием. Это шлифовальные и абразивные круги, ступки, пресс-формы, а также термпары с высокой ЭДС для измерения температур до 2000°C.

По твердости промежуточное положение между алмазом и карбидом бора занимают *силициды бора* $(B_3Si)_n$ и $(B_6Si)_n$. Они химически инертны и обладают полупроводниковыми свойствами. Применяются для изготовления солнечных батарей, обладающих высоким коэффициентом полезного действия.

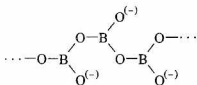
С фосфором при температуре около 1000°C бор образует коричневый фосфид BP, который имеет подобно боразону структуру алмаза. Тримерный диметилфосфиноборин термически устойчив до 350°C, с концентрированной соляной кислотой реагирует медленно при 300°C. Берг и Вагнер объяснили этот факт упрочнением связей P – B за счет делокализации электронов связи B – N на вакантные 3d-орбитали соседних атомов фосфора. Такое упрочнение связи невозможно в аминоборанах, так как у азота нет d-орбитали с достаточно низкой энергией, чтобы принимать участие в химической связи. Самые высокие молекулярные массы, полученные для фосфиноборанов, соответствуют степени полимеризации около 100. Предполагают, что структура этих полимеров линейная.

Полимерный триоксид бора $(B_2O_3)_n$, или борный ангидрид, может быть получен в аморфной и кристаллической форме. Для этого бор нагревают на воздухе до 700°C или прокаливают борную кислоту:

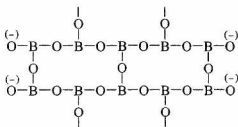


Аморфный, вытягивающийся в нити цепной полимер (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$) при 300°C сначала переходит в вязкую жидкость, а затем разрушается; $T_{\text{кип}}$ составляет 1500°C . Цепи аморфного полимера построены из треугольных пирамид, которые соединены двумя общими атомами кислорода. При медленной кристаллизации расплава аморфного полимера образуется кристаллический полимер (плотность $2,46 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}}$ около 465°C).

Борный ангидрид гигроскопичен и легко гидролизуется с образованием борной кислоты – бесцветных, плохо растворимых в воде кристаллов. При нагреве кристаллическая ортоборная кислота конденсируется сначала в метаборную $(\text{HBO}_2)_n$, а затем в тетраборную $(\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7)_n$ кислоту и, наконец, при полном обезвоживании – в борный ангидрид. При растворении всех этих веществ в воде образуются полиборные кислоты или их соли – полибораты разной степени конденсации; общая формула – $x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Метаборная кислота построена из цепей



а тетраборная из слоев



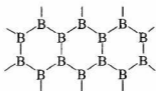
В зависимости от условий нейтрализации растворов полиборных кислот получают линейные, слоистые или циклические анионы, построенные из треугольных ионов BO_3 или тетраэдров BO_4 , связанных атомами кислорода. Многие полибораты встречаются в природе. Они находят применение в керамической и текстильной промышленности.

Полимерные соединения бора с металлами – *бориды*. Они образуются восстановлением оксидов металлов бором или сплавлением бора или борного ангидрида и угля с металлами в инертной среде и характеризуются чрезвычайно высокими твердостью и тугоплавкостью. Например, темпера-

тура плавления бориды циркония $(ZrB)_n$ равна 2990°C , а бориды гафния $(HfB)_n$ – 3060°C .

В зависимости от количественных соотношений металла и бора получают бориды разного состава. При избытке металла его атомы внедряются между атомами бора в цепь, и образуются гетероцепные неорганические полимеры и соли. По мере увеличения в бориде атомов бора образуются гомоцепные полимеры, имеющие слоистую или сетчатую структуру, внутри которой размещаются атомы металла. Предельным случаем является чистый элементарный бор, структура которого зависит от способа его получения.

Например, в бориде алюминия $(AlB_2)_n$ существуют слои атомов бора в виде плоской гексагональной сетки



Атомы алюминия располагаются между этими слоями. К образованию боридов такого типа склонны многие переходные металлы. При этом происходит упрочнение решетки за счет перехода электронов бора на свободные d -уровни переходных металлов, что обуславливает высокую твердость и тугоплавкость боридов этих металлов. Из них изготавливают, например, лопатки газовых турбин в реактивных двигателях, где особенно необходима высокая термостойкость. Для повышения твердости изделий из вольфрама, никеля, молибдена и других металлов применяют метод поверхностного борирования.

Многие полимерные бориды скорее следует рассматривать как гетероцепные полимеры или сополимеры. Структура с цепями из атомов бора характерна, например, для боридов железа $(FeB)_n$ и молибдена $(MoB)_n$. Борид $(MoB_2)_n$ имеет слоистое полимерное строение. При меньшем содержании атомов металла они располагаются в пустотах трехмерных сеток бора.

При нагреве смеси борного ангидрида и угля в атмосфере галогенов образуются *галогениды* бора. Под действием электрического разряда из паров галогенидов бора получают соединения типа B_2F_4 , имеющие связь $B - B$.

Широкое применение в качестве упрочняющего ингредиента в полимерных материалах для авиации и космонавтики находят борные волокна, производство которых началось в России еще в 1959 г. Они обладают высокими физико-химическими и механическими свойствами в сочетании с низким объемным весом ($2,6 \text{ г/см}^3$).

Некоторые показатели борных волокон:

Предел прочности, кгс/мм ²	280 – 400
Относительная прочность, МН/текс	1100 – 1500
Модуль упругости, кгс/мм ²	$38 \cdot 10^3$ – $42 \cdot 10^3$

Получают борные волокна осаждением бора на вольфрамовую или углеродную нить из газовой смеси хлористого бора с водородом, а также из продукта термического разложения диборана (B_2H_6). При упрочнении (армировании) эпоксидных полимеров борными волокнами они приобретают механическую прочность, равную прочности стали, усталостную прочность, высокое сопротивление сжатию, при плотности всего около 2 г/см^3 . Однако при температурах $\sim 160^\circ\text{C}$ механические свойства борэпоксидных полимеров значительно снижаются.

С расширением производства боропластиков, как и углеродопластиков, обладающих более высокой удельной жесткостью, стеклопластики стали заметно уступать свои позиции, особенно в производстве сверхзвуковых самолетов. При этом уменьшение массы деталей находится в пределах 15 – 50 %, а жесткость конструкций (например, несущие винты вертолетов) выше, чем у алюминиевых и стальных, соответственно в 6 – 8 и 2 – 3 раза. Усталостная выносливость (разрушающее напряжение) при 1 млн. циклов испытаний в 1,5 раза выше, чем у той же конструкции из стеклопластика.

В последнее время большой практический интерес имеют элементоорганические полимеры бора. Более подробно о свойствах, получении и применении борорганических полимеров см. учебное пособие «Высокомолекулярные соединения», часть VI, разд. 4. Борсодержащие полимеры.

3.5.2. Полимеры алюминия

Алюминий – это многоликий полимер. На воздухе уже при комнатной температуре он легко взаимодействует с кислородом, покрываясь тонкой пленкой полимерного оксида, который защищает металл от дальнейшего окисления. Сгорание алюминия на воздухе сопровождается выделением большого количества тепла. В результате также образуется оксид алюминия – глинозем, белый нерастворимый в воде порошок. Это альфамодификация оксида алюминия, или $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Его ромбоэдрические кристаллы имеют плотность $3,96 \text{ г/см}^3$; $T_{\text{пл}}$ составляет 2015°C , $T_{\text{кип}}$ выше 3000°C . В природе он встречается в виде минерала корунда.

Кристаллическая решетка корунда построена из правильных шестичленных циклов (рис. 3.8). Регулярное строение решетки и наличие ковалентных связей объясняют большую твердость корунда.

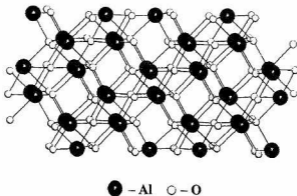


Рис. 3.8. Структура Al_2O_3

В чистом виде корунд бесцветен, но когда его прозрачные кристаллы окрашены примесями, корунд становится драгоценным камнем. Это рубин, который своим великолепным красным цветом обязан примеси хрома, это голубой сапфир с примесью оксидов титана и железа, это топаз и другие драгоценные камни. Крупные рубины ценились раньше дороже алмазов, но теперь их, так же как сапфиры и топазы, получают искусственно в промышленном масштабе. Для этого в расплав α -оксида алюминия вводят нужные примеси, а затем расплав ступенчато охлаждают, выращивая крупные кристаллы. По внешнему виду искусственные камни почти невозможно отличить от природных, а по своим свойствам они часто даже превосходят их. Искусственные камни, помимо украшений, используются для технических целей. Из них делают подшипники для особо точных приборов, камни для часов, фильеры волочильных станов и т.д. Из чистого оксида алюминия приготавливают зубной цемент; технический корунд с добавкой связующих веществ используется в производстве специальных огнеупоров, электроизоляторов, химически стойких тиглей, керамических резцов, точил; кроме того, он служит наполнителем для клеев, бетонов и керамики.

Другая модификация оксида алюминия – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – тоже полимерное вещество, но с кубической решеткой. Получают его межмолекулярной дегидратацией гидроксида алюминия при температурах $200 - 500^\circ\text{C}$. Значительное количество концевых гидроксильных групп делает его гигроскопичным и нестойким к действию кислот и щелочей. С повышением температуры процесса возрастает молекулярная масса гамма-формы.

Превращение гамма-формы алюминия в альфа-форму осуществляется при нагревании до 900°C и выше в результате неравновесной трехмерной поликонденсации, когда идет сшивание линейных макромолекул гамма-формы поперечными связями с образованием трехмерных структур альфа-формы алюминия. Причем образование химических узлов сетки может

осуществляться не только за счет гидроксильных групп, но и при использовании активных многофункциональных добавок, например, титанатов. На этом, в частности, основан метод получения искусственного корунда. Полученный мелкозернистый полимер с очень развитой поверхностью ($170 - 300 \text{ м}^2/\text{г}$) обладает высокой химической стойкостью, теплопроводностью и выдерживает значительные термические удары, а в тщательно отмытом от посторонних ионов виде он находит применение как сорбент для хроматографии, как катализатор и как наполнитель.

Образование новой гамма-формы может происходить при дальнейшем нагревании $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ до 2000°C и объясняется не деполимеризацией материала, а обычной деструкцией, присущей органическим полимерам.

Газопламенные и плазменные покрытия из оксида алюминия обладают высокой химической и эрозионной стойкостью; высокая механическая прочность покрытий в значительной мере обусловлена его волокнистой природой.

Корунд стал основой сверхпрочного искусственного камня – *микроролита*, сохраняющего твердость до 1800°C и допускающего поэтому очень высокую скорость обработки. Состоит микролит из микронных зерен корунда, связанных стеклообразующим веществом. Высокая твердость микроролита обусловлена его регулярным строением.

Гидриды алюминия подобны гидридам бора (рис. 3.9), но более склонны к существованию в высокополимерных формах. В структуре гидрида алюминия $(\text{AlH}_3)_n$, как и в боранах, атомы алюминия связаны двойными водородными мостиками (координационное число КЧ = 6).

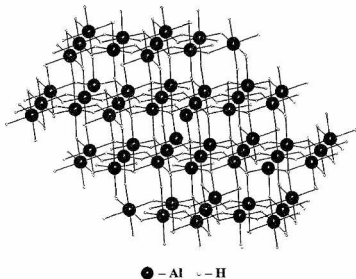
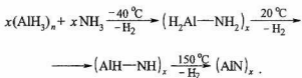


Рис. 3.9. Структура $(\text{AlH}_3)_n$

Гидрид алюминия получают в виде твердого порошка при действии гидрида или алюмогидрида лития на хлорид алюминия. Этот полимер является очень сильным восстановителем. В вакууме он выдерживает нагрев до 100°C, а при более высокой температуре разлагается на элементы. При действии на гидрид алюминия жидкого аммиака образуется циклическое соединение *алазол* – аналог боразола.

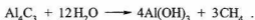


При температуре выше 150°C алазол конденсируется, выделяя водород и образуя *нитрид* алюминия

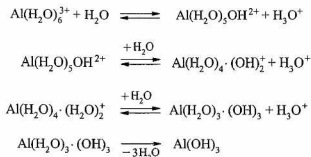


Это кристаллическое полимерное вещество, имеющее вид белого порошка. При обычном давлении полимер устойчив до 2000°C, при большей температуре он разлагается на элементы. Технический нитрид алюминия получают путем нагрева смеси оксида алюминия и угля в атмосфере азота до 1700°C.

Алюминий вяло реагирует с углеродом при 650°C, образуя *карбид алюминия* $(\text{Al}_4\text{C}_3)_n$; при 1400°C реакция становится более интенсивной. Карбид алюминия можно также синтезировать из оксида алюминия и угля. Очень твердые ярко-желтые кристаллы полимерного вещества разлагаются выше 1400°C с выделением графита и гидролизуются уже при комнатной температуре с выделением метана:



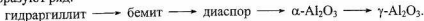
Кислородные полимеры алюминия довольно разнообразны, но все они при нагреве конденсируются с выделением воды и переходят в корунд. Из них следует упомянуть нерастворимый в воде гидрат оксида алюминия. При гидролизе солей алюминия сначала образуются ионы Al^{3+} , окруженные гидратационной оболочкой из шести молекул воды $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. При последующем гидролизе таких ионов образуется ряд аквакомплексов, вплоть до нейтрального комплекса, который теряет гидратную оболочку и конденсируется в полимер



Студневидный полимерный осадок *гидроксидов* хорошо сорбирует из воды примеси, поэтому его часто применяют для очистки воды от ионов кальция, сульфата и карбоната; гидроксид используют также в текстильной промышленности для фиксации красителей. Свойства гидроксидов зависят от концентрации и условий нейтрализации их растворов. Они могут быть аморфными и содержать много воды, а могут быть и кристаллическими, регулярно построенными полимерными продуктами. Известен целый ряд полимерных форм гидроксидов алюминия различной степени конденсации, содержащих разное число функциональных гидроксильных групп.

Многие природные минералы, входящие в состав бокситов, являются кристаллическими модификациями гидроксида алюминия. Например, моноклинные кристаллы минерала гидраргиллита $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$ построены из плоских, параллельно расположенных слоев макромолекул. Последние образованы соединенными ребрами октаэдрами (AlO_6) . Между собой макромолекулы соединены ионами алюминия, каждый из которых координационно связан с шестью гидроксильными группами. Кристаллы гидраргиллита (плотность $2,42 \text{ г/см}^3$) при нагреве до 200°C теряют воду и образуют ромбические кристаллы *бемита* $[\text{AlO}(\text{OH})]_n$ (плотность $3,0 \text{ г/см}^3$), которые при 600°C вновь теряют воду и переходят в корунд. Существует и другая ромбическая модификация гидроксида – *диаспор*. Он имеет тот же состав, что и бемит, но несколько большую плотность ($3,5 \text{ г/см}^3$). Диаспор устойчив до 350°C , при более высокой температуре он также переходит в корунд.

Диаспор и бемит – полимерные тела, аналогичные корунду. Их химическая стабильность увеличивается с повышением температуры синтеза, так как при этом возрастает степень конденсации и упорядоченности полимеров. В этом отношении кислородсодержащие полимеры алюминия образуют ряд:



Давно известны высокие вяжущие свойства водных растворов кислых *фосфатов* алюминия, которые получают взаимодействием гидроксида

алюминия с ортофосфорной кислотой. Алюмофосфатные клеи – вязкие прозрачные жидкости, которые с успехом можно применять для склеивания стекла, керамики, стойких к действию фосфорной кислоты металлов, а также для крепления деталей вакуумных приборов. При термообработке из клеевых прослоек не выделяются летучие продукты, и сохраняется их механическая прочность.

Алюмофосфатные цементы впервые были применены в стоматологии, так как затвердевают даже при комнатной температуре и всего за несколько минут.

Алюмоборосиликатные волокна широко применяются для армирования фенолоформальдегидных, меламиноформальдегидных, кремнийорганических полимеров, ненасыщенных гетероцепных полиэфиров с целью улучшения их механических свойств, особенно ударной вязкости.

В последние десятилетия большой практический интерес имеют элементоорганические алюминийсодержащие полимеры, в главной цепи которых атомы алюминия чередуются с атомами отрицательно поляризующихся элементов (O или N).

Более подробно о свойствах, получении и применении алюминийорганических полимеров см. учебное пособие «Высокомолекулярные соединения», часть VI, разд. 4. Алюминийсодержащие полимеры.

3.5.3. Полимеры галлия, индия и таллия

С точки зрения образования полимерных форм из соединений этих элементов наиболее интересны гидриды. Например, в результате взаимодействия литийалюминийгидрида и хлорида галлия получается белый твердый полимерный гидрид $(\text{GaH}_3)_n$, подобный гидриду алюминия. При 140°C он переходит в другой гидрид $(\text{GaH})_n$. Полимерную структуру имеют также нитрид галлия и вещества с полупроводниковыми свойствами $(\text{GaAs})_n$ и $(\text{GaSb})_n$. Дигаллан Ga_2H_6 является аналогом диборана; это бесцветная жидкость ($T_{\text{пл}} -21,4^\circ\text{C}$), разлагающаяся при 130°C .

Белый полимерный гидрид индия $(\text{InH}_3)_n$ получается при действии гидрида лития на хлорид индия в среде эфира. При этом сначала образуется простой гидрид индия InH_3 , который легко полимеризуется уже при -20°C . Полимер нестабилен, выше 80°C он разлагается на элементы. Также неустойчив и гидрид таллия $(\text{TlH}_3)_n$ – продукт реакции гидрида лития с хлоридом таллия; выделяя водород, он переходит в $(\text{TlH})_n$.

Следует заметить, что стабильность полимерных гидридов элементов третьей группы заметно уменьшается с увеличением атомной массы элемента. Так, по значению температуры разложения гидриды этих элементов $(\text{ЭH}_3)_n$ образуют следующий ряд:

алюминий (150°C) \longrightarrow галлий (140°C) \longrightarrow индий (80°C) \longrightarrow таллий (-15°C).

3.6. Полимеры IV группы

3.6.1. Полимеры углерода

В отличие от органических полимеров полимеры углерода построены только из углеродных атомов, необрабленных атомами водорода или органическими группами. Это древесный и каменный уголь, нефтяной и каменноугольный коксы, природные и искусственные графиты (упорядоченные плоско-сетчатые полимеры), углеродные стекла – прозрачные и непрозрачные. Последние – алмазы, имеющие упорядоченное, пространственно-сетчатое строение. Все перечисленные вещества являются аналогами углерода, вследствие чего возможна технологическая перестройка кокса в графит, а графита в алмаз при соответствующих температуре и давлении.

Алмаз представляет собой бесцветное, прозрачное кристаллическое вещество с атомной координационной кристаллической решеткой. Каждый атом углерода в алмазе вследствие sp^3 -гибридизации образует равноценные прочные σ -связи с четырьмя соседними (рис. 3.10).

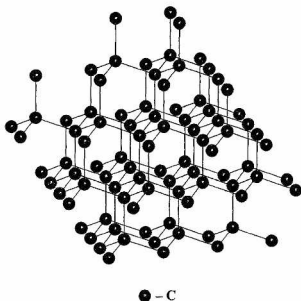


Рис. 3.10. Структура алмаза

Такая предельно упорядоченная трехмерная структура определяет самую высокую плотность алмаза ($3,51 \text{ г/см}^3$) по сравнению с другими полимер-

ными модификациями углерода и его феноменальную твердость. По электрическим свойствам алмаз изолятор. Он является наиболее устойчивой модификацией углерода только при высоком давлении; при низкой температуре и низком давлении более стабилен графит.

В середине XX века научились получать искусственные алмазы, используя для этого очень чистый графит, который несколько часов выдерживают в специальных камерах под давлением $100\ 000\ \text{кгс/см}^2$ и 2000°C . Из искусственных алмазов изготавливают бриллианты, но более широко их применяют для технических целей: из них делают сверла, резцы, шлифовальные порошки, насадки для буров, с их помощью режут стекло, шлифуют драгоценные камни и металлы, вытягивают проволоку и т.д.

Непрозрачные стекла – черные бриллианты, которые обладают оригинальной гаммой свойств: химической инертностью, идеальной зеркальной поверхностью, высокой твердостью, непроницаемостью для газов и жидкостей, стойкостью к термическим ударам и т.д. Однако они относительно дороги, что обусловлено сложной технологией их производства.

Графит – черное непрозрачное кристаллическое вещество плотностью $2,25\ \text{г/см}^3$ со слоистой гексагональной структурой; жирное на ощупь (рис. 3.11).

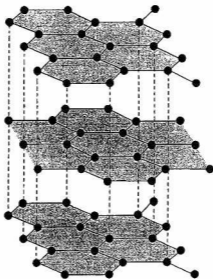


Рис. 3.11. Структура графита

Атомы углерода объединяются в макромолекулы, представляющие собой бесконечные слои из шестичленных циклов, которые аналогичны циклам

бензола. sp^2 -Гибридное состояние стабилизируется делокализованной π -связью, образованной за счет четвертого электрона каждого из атомов макромолекулы. Этим определяются его электропроводность, металлический блеск и серый цвет.

Сравнительно большое расстояние между слоями решетки (3,35 Å) ослабляет связь между ними; поэтому графит имеет чешуйчатое строение, очень мягок и обладает смазывающими свойствами, а его сжимаемость в 30 раз больше сжимаемости алмаза. Такая особенность строения графита обуславливает его способность поглощать многие вещества в результате внедрения их молекул между его слоями. При этом графит сохраняет свою форму, но набухает, сильно расширяясь в направлении, перпендикулярном слоям. Примерами таких веществ являются жиры и воски, применяемые для пропитки чернографитовых карандашных стержней, а поглощение SbF_3 и HF , осуществляемое в вакууме, намного повышает токопроводность и отражающие (оптические) свойства графита.

При окислении графита азотной кислотой получается бензолгексакарбонная кислота $C_6(COOH)_6$, которая при перегонке с известью образует бензол. Это доказывает, что структура слоистых макромолекул графита весьма близка к структуре молекул бензола и, следовательно, графит можно рассматривать как полидегидробензол.

Кристаллизацией углерода при высокой температуре можно получить искусственный графит. Обычно для этих целей используют кокс, уголь или сажу, которые нагревают в специальных электропечах при 2500 – 3000°C. Исходным материалом может служить также смесь бензольного кокса или древесного угля с песком, которую нагревают до 2300 – 2800°C. При этом SiO_2 восстанавливается до кремния, который образует с углеродом карбид кремния; последний диссоциирует, кремний испаряется, а углерод кристаллизуется в графит. Для получения высококачественного графита используют метод пиролиза углеводородов при 2000°C. Графит можно синтезировать и при комнатной температуре путем разложения карбида ртути под давлением 35 000 атм.

Практическое применение графита определяется его высокой термостабильностью ($T_{субл}$ составляет 3650°C), коррозионной стойкостью, электро- и теплопроводностью, а также способностью замедлять нейтроны. Из графита изготавливают электроды, тигли для керамической и металлургической промышленности, краски, карандаши, высокотемпературные смазки; на его основе готовят прекрасные материалы для защиты химической и металлургической аппаратуры. Тысячи тонн графита идут на устройство атомных реакторов, где он играет роль замедлителя нейтронов. Здесь требуется очень чистый графит с низкой газопроницаемостью. Такой материал приготавливают, пропитывая графит некоторыми органическими смолами, а затем нагревая его выше 1000°C. В результате смола карбонизируется в порах графита.

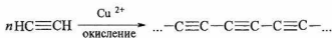
При действии сильных окислителей, например смеси азотной и серной кислот, в присутствии хлората калия образуется так называемая графитовая кислота. В этом случае между слоями графита внедряются атомы кислорода, и расстояние между слоями растет по мере увеличения количества кислорода до 6 и даже 11 Å. При этом графит набухает и его цвет меняется от зеленого до коричневого. В графитовой кислоте сохраняются плоскости из шестиугольных циклов, слои кислорода чередуются со слоями углерода, а на концах последних появляются карбоксильные группы COOH. Графитовая кислота в свою очередь может набухать в воде до тех пор, пока между слоями углеродных атомов не окажется два слоя молекул воды.

Графит, из которого удален газ, способен поглощать фтор с образованием серого твердого вещества состава $(C_6F_6)_n$. В этом веществе расстояние между слоями углерода увеличивается до 8,17 Å. Здесь, как и в случае графитовой кислоты, атомы фтора внедряются между слоистыми макромолекулами графита, в результате чего исчезает его характерный блеск и электропроводность.

Графитизированный уголь и графит поглощают расплавленный металлический калий, образуя соединения C_8K , $C_{16}K$ и $C_{24}K$. Атомы калия можно вновь удалить из этих веществ и вернуться к исходному графиту.

Древесный уголь наименее упорядоченный полимер углерода. Он хрупок и его плотность близка к плотности графита – 1,8 – 2,1. Другие полимерные формы углерода – *сажа*, *кокс*, *каменный уголь* – имеют структуру, аналогичную структуре графита, но без правильной трехмерной периодичности. Эти мелкокристаллические графитообразные полимеры обладают очень развитой поверхностью и в связи с этим проявляют замечательные сорбционные свойства. Они более реакционноспособны, чем графит.

В.В. Коршаком с сотрудниками из ацетилен был получен новый искусственный полимер углерода, которого нет в природе, – *карбин*, имеющий линейное строение. Для этого была использована реакция окислительной дегидрополиконденсации ацетилен в сравнительно мягких условиях



Это открытие имело принципиально важное значение, так как стала известна еще и линейная полимерная форма углерода. Макромолекулы карбина содержат тройные связи, что объясняет высокую степень делокализации их электронов, черную окраску вещества, его полупроводниковые свойства и фотоэлектрическую чувствительность. При нагреве до 2300°C карбин переходит в графит – наиболее устойчивую полимерную форму углерода.

Важнейшие достижения в области углеродных полимеров связаны с созданием технологии производства *углеродных* и *графитовых волокон*. И те и другие характеризуются высокими термостойкостью и теплопроводностью, электропроводностью и устойчивостью к действию агрессив-

И те и другие характеризуются высокими термостойкостью и теплопроводностью, электропроводностью и устойчивостью к действию агрессивных сред (если в них отсутствуют сильные окислители), модулем упругости и прочностью на разрыв, низкими коэффициентами теплового расширения и трения.

Применяемые методы производства углеродных волокон заключаются в обжиге и обугливание, а для получения графитовых волокон – в графитизации органического волокна. Для этого применяют два типа органических волокон. Один – вискозные, полиакрилонитрильные, полиэтиленовые, лавсановые и фенолоальдегидные, а другой – волокна, получаемые прядением смол, образующихся в процессе пиролиза нефтяных ароматических углеводородов при температуре около 1000°C. Процесса производства углеродных волокон непосредственно из углерода пока не существует.

Прочность и жесткость углеродных волокон аналогична прочности и жесткости нержавеющей стали. Поэтому их применяют в качестве армирующего материала для упрочнения изделий из органических и элементоорганических полимеров, керамики, металлов. Например, турбинная лопатка, изготовленная из такого материала при одинаковых размерах, вдвое прочнее стальной.

В области создания высокопрочных материалов для космической техники важным направлением является упрочнение изделий из углерода углеродными волокнами. Для этого волокна пропитывают раствором коксующихся терморезистивных полимеров, после чего растворитель удаляют сушкой и отверждают пропитанный материал в соответствующей пресс-форме при температуре 150 – 180°C и давлении порядка 100 кгс/см². Полученное изделие нагревают в инертной среде до температуры 800°C. При этом происходит процесс обугливания.

Многочисленные исследования выявили высокую биосовместимость таких материалов с животными тканями, а также их высокую адгезию к ним. Воспалительные процессы в этом случае не имеют места. В результате гвозди из углерода, армированного углеродными волокнами, успешно заменяют в костной хирургии металлические, а мембраны сердечных клапанов долго сохраняют гибкость и эластичность. И совсем неожиданное свойство: углеродный материал, армированный такими волокнами, полностью отвечает требованиям, предъявляемым к резонансной деке скрипки.

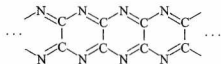
Из углерода можно приготовить своеобразную пену, называемую техническим бисквитом. Исходным материалом является полиакрилонитрил, который растворяют в водном растворе хлорида цинка, а затем раствор взбивают мешалкой. Полученную пену сначала нагревают до 160 – 280°C (для окисления), а затем обугливают при нагревании до 600 – 700°C.

Тонкие, прочные карандашные стержни без оболочки для чертежных работ, очень прочная бумага с низкой теплопроводностью и антистатический картон (10% волокон), пеноматериал, применяемый в конструкциях

кроме того, является еще и антиоксидантом, – вот далеко не полный перечень применения полимеров углерода в промышленности.

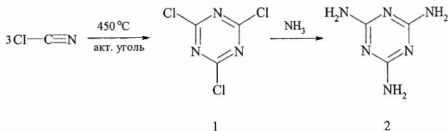
Высокомолекулярные формы углерода не ограничиваются алмазом и графитом. Его гетероцепные полимеры имеют, конечно, меньшее практическое значение, но они тоже весьма интересны.

Бесцветный газ дициан $N \equiv C - C \equiv N$, со своеобразным запахом, получается при нагревании оксалата аммония с диоксидом фосфора или смеси сухих солей циановой и хлорной ртути. В линейных молекулах дициана расстояние $C - C$ равно $1,37 \text{ \AA}$, а $C - N - 1,16 \text{ \AA}$. Дициан кипит при температуре -21°C и плавится при -28°C . Он ядовит; в очень малом количестве всегда присутствует в табачном дыме. При нагреве выше 300°C или при продолжительном хранении в обычных условиях дициан полимеризуется в твердый темный полимер *парацциан*, растворимый в серной кислоте и нерастворимый в воде и спирте. Слоистые макромолекулы этого полимера



разлагаются при нагреве выше 860°C с образованием дициана.

Цианистоводородная (синильная) кислота $H - C \equiv N$ – бесцветная жидкость, кипящая при 26°C . При хранении, особенно в присутствии щелочей или третичных аминов, она полимеризуется в темное вещество, растворимое в концентрированных кислотах и щелочах. Некоторые производные синильной кислоты, например ее тетрамер $(HCN)_4$, полимеризуются самопроизвольно. Галоидные цианы образуют тримерные циклы галоидных циануров – летучие кристаллические вещества



Цианурхлорид (1) выпускается промышленностью в виде бесцветных кристаллов. Хлор в этом соединении очень активен, что дает возможность путем поликонденсации с бифункциональными веществами получать по-

путем поликонденсации с бифункциональными веществами получать полимеры, содержащие триазиновые кольца. Интересное вещество, называемое меламином (2), получается при действии аммиака на цианурхлорид. На основе меламина и формальдегида синтезируют меламиноформальдегидные смолы, обладающие высокой термостабильностью, огнестойкостью и хорошими электроизоляционными и механическими свойствами. Эти смолы можно рассматривать как сополимеры неорганических и органических мономеров (см. учебное пособие «Высокомолекулярные соединения», часть VI, разд. 3.2. Меламино-формальдегидные смолы). Термическая поликонденсация меламина приводит к образованию высокотермостойких полимерных тел, выдерживающих температуру красного каления.

Продуктом реакции малоновой кислоты с фосфорным ангидридом является низший оксид углерода – недооксид C_3O_2 . Это газообразное вещество ($T_{\text{кип}} 7^\circ\text{C}$) легко полимеризуется при 200°C в твердый темно-красный полимер – «красный уголь».

Кроме сероуглерода CS_2 , известны тиооксид CS и тионедооксид C_3S_2 . Тиооксид, образующийся при действии электрического разряда на пары CS_2 при низкой температуре, – неустойчивое бесцветное вещество, способное к самопроизвольной полимеризации. Тионедооксид $S = C = C = C = S$ получается из CS_2 в пламени электрической дуги в виде жидкости ($T_{\text{пл}} 46,3^\circ\text{C}$). Тионедооксид легко переходит в полимер темного цвета.

3.6.2. Полимеры кремния

Ближайшим аналогом углерода является кремний. Если углерод – основа органической жизни, то кремний играет подобную роль в неорганической природе.

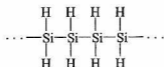
Кристаллический кремний – твердое, хрупкое вещество серо-стального цвета плотностью $2,42 \text{ г/см}^3$; $T_{\text{пл}} 1423^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} 2600^\circ\text{C}$. Кристаллическая решетка кремния построена так же, как и решетка алмаза: каждый атом кремния в состоянии sp^3 -гибридизации связан σ -связями с четырьмя соседними атомами, расположенными на расстоянии $2,35 \text{ \AA}$ в углах правильного тетраэдра. При охлаждении кремний ведет себя как изолятор, но уже при обычной температуре идеально чистый кремний обладает собственной проводимостью. Введение элементов V группы вызывает у кремния электронную n -проводимость, а элементов III группы – дырочную p -проводимость.

Технический кремний (98%-ной чистоты) получают путем восстановления кремнезема углем в электрических печах



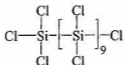
Кремний химически инертный элемент. Он медленно окисляется лишь при температуре красного каления. Однако щелочи легко растворяют кремний с выделением водорода. Кремний растворяется также во многих расплавленных металлах, образуя силициды. При действии на силициды какой-либо минеральной кислоты образуется смесь гидридов кремния, так называемых силанов – аналогов парафинов. Обычно смесь силанов имеет следующий состав: SiH_4 ($T_{\text{кип}} -111,9^\circ\text{C}$) – 40%; Si_2H_6 ($T_{\text{кип}} -14,5^\circ\text{C}$) – 30%; Si_3H_8 ($T_{\text{кип}} +52,9^\circ\text{C}$) – 15%; Si_4H_{10} ($T_{\text{кип}} +80^\circ\text{C}$) – 10%; высшие полисиланы – 5%. Высший член гомологического ряда силанов, который удается выделить, – это Si_6H_{14} . Он является аналогом гексана C_6H_{14} , и его, конечно, еще нельзя считать полимером. Все силаны очень химически активны, но их реакционная способность снижается с увеличением молекулярной массы. Они легко разрушаются щелочами, которые разрывают связи Si – Si (так же, как и в кремнии), гидролизуются водой с образованием силанолов, легко конденсирующихся в гетероцепные полимеры с выделением воды.

Полисилан $(\text{SiH}_2)_n$ – аналог полиэтилена. Его получают пиролизом силана или гидролизом моносилцида кальция $(\text{CaSi})_n$ ледяной уксусной кислотой. Этот светло-коричневый твердый высокополимер



очень неустойчив. Он воспламеняется при комнатной температуре, а при нагреве в вакууме до 380°C разлагается на кремний и смесь силанов.

В результате пиролиза SiCl_4 или SiBr_4 в атмосфере инертного газа при $1000 - 1100^\circ\text{C}$ или действия тлеющего разряда образуется сложная смесь полимерных хлорсиланов типа $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ и $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n}\text{H}_2$. Один из выделенных продуктов – $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ – имеет, вероятно, цепное строение



При нагреве этого вещества получен полимер $(\text{SiCl})_n$, который, по-видимому, является аналогом графита.

Полимерный аналог алмаза – *карбид кремния* $(\text{SiC})_n$, или *карборунд*, имеет вид блестящих бесцветных кристаллов с кубической решеткой. Углерод и кремний находятся в карборунде в валентном состоянии sp^3 -гибридизации; четыре валентности этих атомов направлены к углам тетраэдра и образуют ре-

гулярную трехмерную решетку. Известен также карбид кремния гексагональной модификации, обусловленной присутствием примесей.

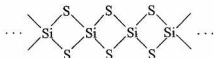
Карборунд (плотность $3,2 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} 2600^\circ\text{C}$) – исключительно твердое (он уступает лишь карбиду бора и алмазу) и химически устойчивое вещество. Заметное окисление карборунда начинается лишь при нагреве выше 1000°C , а разложение на элементы – при 2200°C . Он не реагирует с кислотами, но постепенно разрушается расплавленными щелочами в присутствии кислорода. Кроме того, карборунд отличается высокой теплопроводностью и большой прочностью на истирание. Технический карборунд окрашен примесями и проводит ток. Чистый карбид кремния – изолятор, но при введении малого количества определенных примесей становится полупроводником с *n*- или *p*-проводимостью.

Обычно карборунд получают путем нагрева в электропечах (1800 – 2200°C) смеси кварцевого песка, кокса и небольших количеств древесных опилок и поваренной соли



Ассортимент изделий из карборунда очень широк. Это шлифовальные порошки и бумага, режущие инструменты, абразивы, нагревательные стержни для электропечей, детекторы для радиотехники. Стержни из карбида кремния, глобары, нагретые до 1000 – 1200°C , служат источником инфракрасных лучей в спектрофотометрах. Из карборунда готовят специальные огнеупоры, обмазки, плиты для футеровки пода коксовых печей и для покрытия полов в метро, магазинах, вокзалах и других местах, где истирание пола особенно велико.

Гетероцепные полимеры кремния также хорошо известны. При 600°C кремний реагирует с парами серы. В результате получается асбестоподобный полимер – дисульфид кремния $(\text{SiS}_2)_n$, белые шелковистые нити которого плавятся только при 1090°C ; $T_{\text{кпл}}$ дисульфида составляет 1130°C . Полимер построен из цепей тетраэдров (SiS_4) , связанных двумя общими вершинами

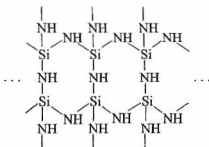


Аналогичными ему соединениями являются селенид $(\text{SiSe}_2)_n$ и теллурид $(\text{SiTe}_2)_n$ кремния.

Белые гексагональные кристаллы нитрида кремния $(\text{Si}_3\text{N}_4)_n$ получают из элементов при 1300 – 1450°C . В этом полимере каждый атом кремния связан с четырьмя атомами азота, находящимися в вершинах тетраэдра, а каждый из атомов азота в свою очередь связан с тремя атомами кремния. Нитрид кремния (плотность $3,44 \text{ г/см}^3$) устойчив к действию температуры

и химических реагентов: он начинает разлагаться лишь при 1900°C , не взаимодействует с концентрированными кислотами, расплавленными щелочами и металлами, но при длительном кипячении в воде он медленно гидролизуется, выделяя аммиак. Как и карборунд, нитрид кремния – прекрасный абразивный и огнеупорный материал.

Недавно получен новый трехмерный полимер кремния с азотом – продукт взаимодействия аммиака и четыреххлористого кремния



Известны и другие полимерные нитриды кремния, например $(\text{Si}_2\text{N}_3)_n$, $(\text{Si}_2\text{N}_2)_n$ и др.

Самое распространенное соединение кремния – его диоксид $(\text{SiO}_2)_x$, или *кремнезем*. Больше чем наполовину земная кора состоит из SiO_2 , существующего в виде различных кристаллических модификаций, которые входят в состав очень многих природных минералов.

Диоксид кремния плавится при 1710°C и кипит при 2590°C . Это полимерное вещество может существовать в аморфной (кварцевое стекло) и нескольких кристаллических формах. Кристаллический диоксид кремния построен из тетраэдров, в центре которых расположены атомы кремния, связанные с четырьмя атомами кислорода (рис. 3.12).

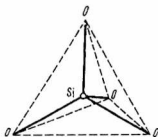
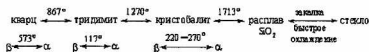


Рис. 3.12. Тетраэдр SiO_4

Такие тетраэдры являются основой всех кристаллических модификаций кремния. При переходе от одной модификации к другой изменяется пространственное расположение тетраэдров в решетке полимерного вещества, что приводит к изменению объема, плотности и других свойств кристаллов.

Наиболее распространенной кристаллической модификацией диоксида кремния является кварц. Менее распространены кристобалит, тридимит и коззит. Кварц в свою очередь имеет несколько модификаций. Призматические кристаллы β -кварца (плотность $2,65 \text{ г/см}^3$) при 573°C переходят в гексагональный α -кварц ($2,53 \text{ г/см}^3$). От кварца можно перейти и к тридимиту ($2,26 \text{ г/см}^3$) или кристобалиту ($2,32 \text{ г/см}^3$), которые тоже существуют в нескольких модификациях (α, β, γ). Обычно модификации, существующие при высокой температуре, обозначают α , а низкотемпературные – β и γ .

Превращения диоксида кремния можно представить следующей общей схемой:



Природные прозрачные кристаллы чистого кварца называют горным хрусталем. Он стоек до температуры плавления (около 1800°C). Многие драгоценные камни являются кристаллами кварца, окрашенными соответствующими примесями. Установлено, что вследствие замещения Si^{4+} в дефектных тетраэдрах трехвалентным железом ($10^{-2} - 10^{-3} \%$) кварц приобретает фиолетовый цвет (аметист), а дымчатая (дымчатый топаз) и лимонно-желтая (цитрин) окраски кристаллов являются результатом присутствия в кварце Al^{3+} или ионов щелочных металлов (Na^+, Li^+).

Из плавленного кварца выращивают кристаллы, применяемые в электронике и радиотехнике, в ультразвуковых приборах и оптике. Кварцевое стекло при нагревании практически не расширяется, выдерживает резкие перепады температур и проницаемо для газов: при 200°C – для водорода и гелия, а при 1000°C – для всех других. Высокая упругость кварцевых нитей позволяет их применять в точных приборах (например, в очень чувствительных весах).

Огромные количества кварца потребляются в производстве стекла, керамики, огнеупоров, абразивов и шлифовальных порошков. Мелкодисперсный порошок кремнезема (SiO_2), так называемую *белую сажу*, или *аэросил*, используют для наполнения кремнийорганических каучуков; это повышает их термостабильность и улучшает механические свойства. Не менее эффективным наполнителем является волокнистая модификация кремнезема, получаемая окислением оксида кремния при $1200 - 1400^\circ\text{C}$. Из кремнезема вырабатывают замечательный огнеупор – динасовые кирпичи, сформованные из мелкоизмельченного кремния с небольшой добавкой извести и подвергнутые обжигу при 1500°C . Динасовый кирпич легко

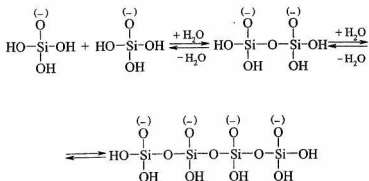
Наиболее быстро гель поликремниевых кислот осаждается при pH 5 – 6. Нагревание набухших в воде гелей сопровождается дальнейшей конденсацией поликремниевых кислот с выделением воды; полная дегидратация приводит к образованию плавленого аморфного кварца. Этим путем из поликремниевых кислот можно получать искусственный кварц очень высокой степени чистоты, из которого затем выращивают крупные кристаллы полимерного тела. При неполной дегидратации кислот получается рыхлое полимерное вещество, содержащее много гидроксильных групп.

Силикагель – высушенный и измельченный (или гранулированный) гель кремниевых кислот – прекрасный адсорбент с высокоразвитой поверхностью. Твердые стекловидные зерна силикагеля используют для сорбции газов и паров, очистки органических растворителей и хроматографического разделения веществ. Совместная конденсация водных растворов кремниевой кислоты и гидроксида алюминия приводит к образованию трехмерного сополимера – алюмосиликагеля, тоже используемого в хроматографии.

Соли кремниевых кислот, или *силикаты*, – очень ценные полимерные вещества. Они бесцветны, тугоплавки и нерастворимы в воде (за исключением силикатов калия, натрия и аммония). Их получают, растворяя кремнезем в концентрированных растворах щелочей или сплавляя его со щелочами или карбонатами щелочных металлов



Силикат натрия, как и другие соли, диссоциирует в воде. В очень разбавленных растворах он образует катионы Na^+ и мономерный анион $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^-$. В более концентрированных растворах такие анионы конденсируются с выделением воды, образуя полимеры разной степени полимеризации



То, что равновесие между полимерными и мономерными формами анионов зависит от концентрации и pH раствора, объясняется влиянием растворителя (воды), вызывающего деструкцию (гидролиз) полимера. Такое влияние вода оказывает на многие другие неорганические полимеры, например фосфаты, бораты, германаты, хроматы, арсенаты и т.д.

Водные растворы натриевой соли поликремнекислоты называют *жидким стеклом*. Оно было известно уже в XVI веке, но только в 1818 году Фукс описал технологию его производства. Поэтому на протяжении многих лет растворимое стекло называли *фуксовым*. Такое стекло обладает высокой вязкостью и применяется для склеивания бумаги в производстве гофрированного картона, для склеивания стекла, фарфора, при изготовлении литевых форм. В частности, канцелярский силикатный клей представляет собой концентрированный водный раствор силиката натрия. Растворами жидкого стекла укрепляют почвенные грунты, пропитывают ткани и древесину, чтобы сделать их трудновоспламеняемыми, а пропитка таким стеклом бетонных автомобильных дорог значительно повышает срок их службы. Растворимое стекло вводят в состав многих цементов, где его линейные макромолекулы сшиваются через посредство наполнителя, образуя трехмерные структуры.

Силикаты – самый многочисленный класс полимеров кремния – очень разнообразны и по составу и по свойствам. Многие минералы, почвы, горные породы включают в свой состав силикаты. Например, гранит – это смесь кристаллов кварца (около 70%), полевых шпатов и слюды.

В основе структуры всех силикатов лежит атом кремния, окруженный четырьмя атомами кислорода, расположенными по углам тетраэдра. Атомы кислорода, в свою очередь, могут быть связаны с новыми атомами кремния силоксановой связью, как, например, в кремнеземе $(\text{SiO}_2)_x$, или с ионами металлов, образуя ортосиликаты, содержащие анион $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Между этими крайними случаями, т.е. между идеальной пространственной сеткой и ионной структурой, находится множество промежуточных форм.

Простыми силикатами называют соли поликремниевых кислот различных металлов, а сложными – соли сополимеров кремниевых кислот с другими неорганическими кислотами и основаниями; их общая формула – $x\text{Э}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, где Э – элемент, чаще всего Al. Сложные и простые силикаты могут состоять из цепных, слоистых или трехмерных макроанионов.

В отличие от обычных ионных кристаллов, в основе силикатов лежат полимерные ковалентносвязанные анионы различной пространственной конфигурации, между которыми расположены катионы металлов. От обычных органических полимеров их отличает сильное межмолекулярное взаимодействие электростатического характера, обусловленное наличием катионов между макроцепями, несущими отрицательные заряды. В простейшем случае, если только два атома кислорода уча-

ствуют в силиконовой связи, а остальные соединены с ионами, возникают линейные полимерные анионы, состоящие из так называемых *пироксеновых цепей* $(\text{SiO}_3)_n^{2n(-)}$, составленных из тетраэдров (SiO_4) , связанных двумя общими вершинами (рис 3.13).

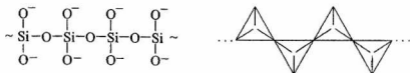


Рис. 3.13. Полианион $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n$ и пироксеновая цепь

Пироксеновая цепь встречается у таких минералов, как пироксен $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$, и лежит в основе кремнийорганических соединений, у которых боковые атомы кислорода заменены органическими радикалами.

Известны случаи, когда пироксеновые цепи частично сшиваются между собой за счет силиконовой связи, образуя *амфиболовую ленточную цепь*, или посредством наполнителя, образуя прочные трехмерные структуры (рис. 3.14).

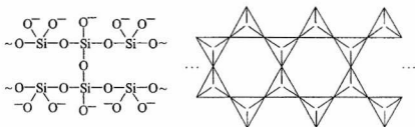
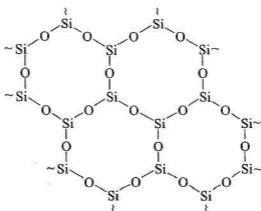


Рис. 3.14. Полианион $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n$ и амфиболовая цепь

Из двойных силикатных цепей состоят кристаллы различных минералов. Например, амфиболовая цепь встречается у хризотила $(\text{HO})_6\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{11}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, входящего в состав природного *асбеста*, и обуславливает его волокнистое строение. Эти кристаллы легко расщепляются на волокна в направлении, параллельном ориентации макромолекулярных слоев. Из асбестовых волокон готовят теплозащитные обкладки, одежду, фильтры, особые сорта картона, шифер, изоляционные материалы. Мелкие асбестовые волокна служат наполнителями для органических полимеров и цемента (асбоцемент). Не менее широкое применение находит искусственный асбест, который в последнее

время стали изготавливать в промышленном масштабе (см. разд. 4.1.6. *Природные волокна минерального происхождения*, 4.2.6. *Асбобластики*).

К сложным силикатам со слоистой структурой относятся тальк, каолинит, слюда, монтмориллонит и др., в которых наряду с линейными встречаются и слоистые плоскостные (паркетные) структуры:



У каждого атома кремния в приведенной формуле четвертая валентность насыщена атомами кислорода, не показанными здесь. У талька, каолина, слюды и некоторых других веществ эти атомы направлены только в одну сторону по отношению к плоскости, образуя химически активный слой. Например, кристалл *талька*, имеющий состав $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Mg}_6(\text{OH})_4$, построен из трех слоев, причем два наружных состоят из поликремниевой кислоты, а средний – из гидроксида магния (*бруцит*). Слои прочно соединены в пакеты, между которыми действуют более слабые силы, чем и объясняется мягкость, пластичность талька и его «смазывающее» действие.

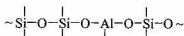
Слюда, каолинит, монтмориллонит и ряд глинистых минералов относятся к сложным алюмосиликатам, которые наряду с кислородом содержат атомы алюминия. *Каолинит* составляет основу бурых глин, окрашенных примесями оксидов железа; в чистом виде глины имеют белый цвет. При $550 - 600^\circ\text{C}$ каолинит теряет большую часть воды за счет интенсивно развивающихся при этой температуре процессов поликонденсации; при 1000°C выделение воды заканчивается. Каолинит выдерживает нагрев до 1750°C , из него делают фарфор, фаянс, огнеупоры.

Глинистый минерал *монтмориллонит* распространен в природе так же широко, как и каолинит; он является составной частью почвы. В монтмориллоните, в отличие от каолинита, два слоя поликремниевой кислоты чередуются с одним слоем гидраргиллита.

Слои в кремниевых минералах расположены неплотно. Расстояние между ними может увеличиваться, например в монтмориллоните до

10 – 20 Å, что объясняет склонность глин к набуханию. Для почв набухание неорганических полимеров имеет важное значение, так как благодаря ему почвы могут запасать и постепенно расходовать влагу. Кроме того, ионообменные свойства гидратированных полимерных анионов играют решающую роль в питании растений солями.

Слюда – это минералы мусковит $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ и флогопит $KMg_3Si_3AlO_{10}(OH)_2$. В этих минералах между макроанионными слоями магний- или алюмосиликатов

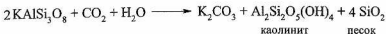


находятся катионы калия, которые усиливают взаимодействие слоев и повышают прочность слюды по сравнению с тальком. Кристаллы слюды, однако, легко расщепляются вдоль слоев на пластины, что является следствием такого слоистого строения.

Слюдю используют как электроизоляционный материал и для изготовления слюдокерамики. Искусственную слюду получают в промышленности путем сплавления оксидов магния, алюминия и кремния с кремнефтористым калием и ортоклазом при 1370°C . При медленном охлаждении такого сплава образуется слюда более высокого качества, чем природная. Вместо гидроксильных групп в искусственной слюде содержится фтор, что повышает ее термостабильность (до 800°C) по сравнению с природной слюдой ($500 - 600^\circ\text{C}$).

Трехмерные силикаты – это уже полимерные тела, имеющие решетку, аналогичную решетке кремнезема, нарушенную внедренными катионами. В сложных силикатах, например в алюмосиликатах, имеются еще большие нарушения решетки вследствие замены кремния в некоторых тетраэдрах (SiO_4) на алюминий и внедрения дополнительных катионов. Твердость таких силикатов высока, но все же ниже, чем у кварца, где структура предельно упорядочена. Примерами трехмерных алюмосиликатов могут служить полевые шпаты и минералы: ортоклаз $KAlSi_3O_8$, альбит $NaAlSi_3O_8$, анортит $CaAl_2Si_2O_8$.

Под действием воды и углекислоты природные силикаты и алюмосиликаты постепенно разрушаются; образованные ими горные породы выветриваются, превращаясь в пески и глины. Например, при разрушении ортоклаза образуется каолинит и песок:



Трехмерный алюмосиликат лазурит $Na_4Al_3Si_3O_{12}S_n$ (или ультрамарин) – аналог цеолитов. Он содержит анионы S_2^{2-} и S_3^{2-} и т.д. до S_n^{2-} .

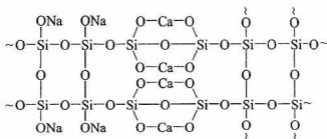
Ультрамарин – синий пигмент, используемый для приготовления масляных красок и бумаги; кроме того, это синька для подсинивания белья и тканей. Синтетический ультрамарин готовят из каолинита, соды и серы.

Одним из самых важных полисиликатов является стекло, вероятно, это первый полимер, созданный человеком. Существует предание, что первое стекло было изготовлено мореплавателями, потерпевшими кораблекрушение в Средиземном море. Потушив свой костер на берегу моря, они неожиданно обнаружили под ним стекло, которое образовалось при сплавлении песка с содой. Анализ стекол, изготовленных в Египте за 1500 лет до нашей эры, показал, что по составу они очень близки к современным.

Стекло – это сложная полидисперсная смесь простых и сложных полисиликатных анионов различного строения.

В обычном стекле имеется более или менее нарушенная трехмерная макромолекулярная сетка, где каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния или с одним атомом кремния и одним ионом металла (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} и т.д., в зависимости от сорта стекла).

Присутствие ионов металла способствует разрушению трехмерной сетки и возникновению полимерных цепей линейной и разветвленной структуры; Б. Пребус и Дж. Миченер обнаружили в стекле линейные цепи длиной около 100 Å. Об этом свидетельствует и характерная для цепных полимеров способность стекла образовывать волокна.



Присутствие в стекле различно построенных нерегулярных полианионов с жесткими цепями затрудняет их кристаллизацию. Повышение концентрации оксидов щелочных металлов, играющих роль концевых и функциональных групп, уменьшает молекулярную массу стекла, его вязкость и температуру размягчения. Тугоплавкие стекла содержат немного щелочных металлов и, наоборот, большое количество поливалентных катионов, например щелочноземельных металлов. При повышенном содержании кремния и кислорода в стекле увеличивается число разветвленных полианионов.

Обычные стекла получают, нагревая до 1400°C смесь кремнезема, соды и известняка:



После удаления пузырьков углекислого газа расплав охлаждают и перерабатывают в изделия выдуванием, прокаткой и другими способами. При резком охлаждении расплава в нем, как и в расплавах других жесткоцепных полимеров, возникают большие внутренние напряжения, и получающиеся из такого расплава стекла очень хрупки. Поэтому расплавы охлаждают постепенно или отжигают изделия, полученные при быстром охлаждении, чтобы дать возможность макроанионам перегруппироваться, в результате чего внутренние напряжения, возникающие при неравномерном охлаждении, снимаются. Иногда стеклянные изделия охлаждают в силиконовых маслах. Это способствует равномерности охлаждения, и, кроме того, изделия покрываются тонкой пленкой кремнийорганического полимера, который «залечивает» поверхностные дефекты и повышает прочность изделий. Таким образом, свойства стекол зависят не только от состава исходной смеси, т.е. от природы и строения макроанионов, но и от технологии процесса получения – режима охлаждения и переработки; от этих же факторов зависят свойства и обычных органических полимеров.

Примеси в исходном сырье, природные или искусственно введенные, придают стеклам ту или иную окраску. Природные примеси – соединения железа – окрашивают стекло в зеленый цвет (дешевые сорта бутылочного стекла), соединения кобальта – в синий, оксиды хрома – в изумрудный, соединения марганца – в фиолетовый.

Немногие материалы находят такое широкое применение в технике и науке, как стекло. Из него делают волокна, вату, войлок, стеклоткани, стекломаты и бумагу, используемые в качестве наполнителей и изоляционных материалов. В больших количествах вырабатываются пеностекло, строительные стеклянные блоки, облицовочные материалы, оконные, оптические, зеркальные, токопроводящие, увиолетовые (пропускающие ультрафиолетовые лучи) и другие виды стекол. Из стеклянных волокон, войлока и тканей изготавливают стеклопластики; связующим материалом служат органические или элементоорганические, отверждающиеся при нагревании (термореактивные) смолы. При наполнении стекла слюдой образуется неорганический полимерный, не отверждающийся при нагреве (термопластичный) материал, выдерживающий температуру до 400 – 500°C и хорошо перерабатываемый литьем под давлением. Стекло применяют для защиты материалов от коррозии (остекловывание химического оборудования и трубопроводов) и как теплоизолирующие покрытия. Стеклянные порошки используют в качестве шлифовальных или абразивных материалов.

Бороалюмосиликатный полимер (около 82% диоксида кремния, 12% борного ангидрида, 4% катионов щелочных и щелочноземельных металлов

и 2% оксида алюминия) называется пирекс. Это стекло отличается высокой прочностью, низким коэффициентом теплового расширения и химической устойчивостью. Из него готовят лабораторную посуду, промышленное оборудование, предметы домашнего обихода. Иенское стекло – тоже боросиликат, но вместо щелочных металлов в нем содержится двухвалентный барий; это придает стеклу еще большую устойчивость к химическим реагентам. Стекло, содержащее оксиды ванадия, задерживает ультрафиолетовые лучи; его применяют для изготовления научной аппаратуры. Свинцовые и лантановые оптические стекла обладают высоким коэффициентом преломления, а селеновые стекла пропускают световые лучи с длиной волны от 1 до 20 мкм.

Очень ценный вид силикатных материалов – ситаллы, которые получают кристаллизацией стекла или шлаков в присутствии искусственно введенных зародышей кристаллизации при 700 – 1400°C. Ситаллы – жаростойкие, химически инертные и очень прочные материалы. Из них можно строить дома, делать химическую аппаратуру и др.

Интересными свойствами обладают пористые стекла. Для их получения силикатные или боросиликатные стекла выщелачивают, обрабатывая кислотами. Жесткие силикатные полианионы при охлаждении расплава образуют сравнительно рыхлую структуру, полости которой свободны или заняты катионами металлов. При выщелачивании последние вытесняются меньшими по объему протонами кислот. Таким образом, поры между макроцепями освобождаются.

Пористые стекла, пронизанные каналами и полостями размером порядка нескольких ангстрем, – очень хорошие сорбенты. Их используют для очистки газов и в газовой хроматографии. Некоторые сорта пористых стекол имеют поры, столь близкого между собой размера, что могут избирательно сорбировать молекулы определенного диаметра, т.е. являются молекулярными ситами, избирательно «отсеивающими» молекулы из сложных смесей.

Цеолиты – это гидратированные алюмосиликаты состава $\text{Э}_{1,2}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Э}_{1,2}$ – одно или двухвалентный катион металла, например калия, натрия или кальция.

Полимерные цепи, слои и трехмерные решетки цеолитов образованы из тетраэдров (SiO_4) и (AlO_4), связанных общими атомами кислорода. Их структуру характеризуют мольным соотношением диоксида кремния и оксида алюминия $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, которое обычно равно 2 – 3,3 и выше; например, для минерала фожазит оно составляет 5. Цеолиты цепной и слоистой структуры (минералы гейландит, филлипсит, натролит и др.) аналогичны алюмосиликатам. Они легко сорбируют воду, увеличиваются в объеме, набухают; все это препятствует использованию их в качестве молекулярных сит.

Наиболее ценными свойствами обладают трехмерные цеолиты – полимерные тела, структура которых подобна структуре полевых шпатов. Рыхлые полианионные решетки этих кристаллических тел содержат

множество пустот молекулярного размера. Большие полости и каналы, ведущие на поверхность кристалла (окна), имеют строго определенные размеры и в обычном состоянии заполнены молекулами воды и катионами металлов. При нагреве трехмерных цеолитов в вакууме они теряют воду, их внутренние полости освобождаются и могут быть заняты другими молекулами, размеры которых позволят им пройти через окна. Жесткие алюмосиликатные решетки не изменяются при удалении воды из цеолита, и это дает возможность получать пористые кристаллы сорбента со строго определенными размерами окон. Сорбируемые молекулы, особенно полярные, удерживаются в пустотах кристалла за счет ван-дер-ваальсовых сил или электростатическим взаимодействием с функциональными группами алюмосиликатов.

В природе имеется много цеолитных минералов, пригодных для использования в качестве молекулярных сит. Из них наиболее эффективными сорбентами являются минералы шабазит и фожазит. Окна в этих минералах образованы из 8- и 12-членных алюмосилоксановых циклов; диаметр окон соответственно 4,9 и 8 – 9 Å. Шабазит может сорбировать только маленькие молекулы, например молекулы воды (2,8 Å), азота (4 Å), метана, этана, а фожазит – более крупные молекулы нормальных и разветвленных углеводородов, вплоть до изооктана.

Во многих странах осуществлен промышленный синтез цеолитов с самыми разнообразными свойствами. Искусственные цеолиты отличаются от природных большей сорбционной емкостью и более разнообразными по величине диаметрами окон. Свойства синтетических цеолитов можно модифицировать путем замены ионов металлов на большие или меньшие катионы, т.е. меняя и таким образом регулируя размеры входных каналов.

Цеолиты устойчивы до 700 – 800°C. По своей избирательности и сорбционной емкости они значительно превосходят активированный уголь и силикагель. Кроме того, их можно использовать многократно после регенерации простым нагревом. К недостаткам цеолитов следует отнести их нестойкость в кислой среде, а также то, что при изготовлении искусственных цеолитов трудно точно регулировать размер их пор.

Цеолиты широко применяются для осушки и очистки газов и жидкостей, для разделения жидких и газовых смесей, в газовой и жидкостной хроматографии, для повышения октанового числа бензинов (за счет удаления нормальных углеводородов), для выделения этилена и пропилена из коксового и нефтяного газов, для тонкой очистки органических мономеров перед их полимеризацией. Японским исследователям с помощью цеолитов удалось разделить даже смесь дейтерия, водорода и дейтероводорода.

Растворимое стекло входит в состав многих *цементов* – неорганических полимерных тел, которые играют важнейшую роль в строительстве. Силикатный цемент, или *портландцемент*, – это смесь тонко измельченных известняка и глины, подвергнутая спеканию при 1400 – 1600°C. В ре-

зультате образуется смесь силикатов и алюминатов кальция (цементный клинкер), которую затем тонко измельчают в шаровых мельницах. Технические качества цемента зависят от соотношения $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$, которое называется гидромодулем цемента и составляет обычно величину порядка 2. При обработке водой компоненты клинкера гидролизуются и конденсируются с выделением воды. Образовавшиеся полимерные алюмосиликаты кальция кристаллизуются. Весь этот процесс называется схватыванием, или твердением, цемента. Его скорость зависит в основном от скорости растворения и гидролиза исходных веществ в воде, а также от скорости кристаллизации полученных полимеров. При обработке цементного клинкера водой на первой стадии образуются цепные и слабосшитые полимеры, сильно набухающие в воде, что вызывает увеличение объема цементного теста. По некоторым данным цементный гель, получаемый при взаимодействии цемента с водой, обладает волокнистой структурой.

Глиноземистый цемент (40% Al_2O_3 , 10 – 15% Fe_2O_3 и 5 – 10% SiO_2) состоит из алюмо- и железосиликатных кристаллических полимеров. Он твердеет быстрее портландцемента и более устойчив к действию морской воды.

Наполнителем для цементов служит песок, а для бетонов – песок и гравий. Цемент, наполненный асбестом, называется шифером. Армированный железным каркасом бетон – железобетон – можно рассматривать как аналог армированных органических пластиков, например асбопластиков.

Кремнийорганические соединения – мономеры, олигомеры и полимеры – это одни из наиболее эффективных и прогрессивных материалов. Они стойки к длительному воздействию температур: от минусовых (-90 – 130°C) до плюсовых (300 – 350°C), а некоторые – даже до 500°C . Вместе с тем реологические свойства их мало зависят от температуры; по природе они гидрофобны. Номенклатура выпускаемых только в нашей стране кремнийорганических соединений насчитывает свыше 500 наименований. Это масла, смазки, рабочие жидкости, смолы, клеи, лаки, эмали, покрытия, эластомеры и резины, аппреты и вспомогательные материалы, пластические массы. Более подробно о свойствах, получении и применении этих материалов см. учебное пособие «Высокомолекулярные соединения», часть VI, разд. 4. *Кремнийорганические полимеры*.

3.6.3. Полимеры олова

Олово в природе существует в нескольких полимерных формах. β -Форма олова (белое олово) – серебристый металл, тускнеющий на воздухе; температура плавления 232°C . Выше $13,7^\circ\text{C}$ β -форма стабильна, но при охлаждении переходит в α -модификацию (серое олово) – неорганический гомоцепной полимер с ковалентной решеткой алмаза, где каждый атом олова связан с четырьмя соседними, находящимися на расстоянии $2,8 \text{ \AA}$, ковалентными σ -связями, направленными под углом $109^\circ 28'$.

Переход металлической β -формы в полимерную α -форму проходит очень медленно при 13°C , но относительно быстро при более низких температурах и в присутствии небольшого количества серого олова. Причем оловянные предметы, в которых такой переход уже произошел, способны заражать и другие оловянные предметы, где олово еще находится в β -форме. Такое явление еще в давние времена называли «оловянной чумой». При этом «заболевшие» оловянные вещи довольно быстро превращаются в серый, рыхлый порошок, не похожий на исходный материал. Из-за этой «болезни» в Средние века часто страдали изготовленные из олова предметы домашнего обихода, органичные трубы, а в 1912 году вследствие разрушения паянных оловом емкостей с жидким топливом погибла экспедиция Скотта к Южному полюсу.

Кристаллы серого олова обладают полупроводниковыми свойствами и характеризуются повышенной чувствительностью к инфракрасным лучам. Интересно отметить, что в человеческом организме содержится примерно $2 \cdot 10^{-5} \%$ масс. олова. Причем больше всего олова содержится в языке человека.

При растворении олова в концентрированных щелочах образуются *станниты* – соли полимерной оловянистой кислоты, а в присутствии окислителей – *станнаты*, или соли оловянной кислоты. В водных растворах эти соли гидролизуются и конденсируются, выделяя воду. При этом образуется высокополимерный анион гидрата оксида олова $m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{SnO}_2$, называемый α -оловянной кислотой. При стоянии он продолжает конденсироваться в высокоупорядоченное кристаллическое полимерное вещество – β -оловянную кислоту, плохо растворимую в кислотах и щелочах. Если β -оловянную кислоту сплавить со щелочью, т.е. разрушить полимерное вещество, а затем растворить в кислоте, то получится снова α -оловянная кислота.

Известны и другие полимерные формы олова, например желтые ковалентные кристаллы $(\text{SnS}_2)_n$. При нагреве SnO с кварцем образуется желтый стеклообразный силикатный полимер.

Оловоорганические полимеры – высокомолекулярные элементоорганические соединения, содержащие атомы олова в основной или боковой цепях макромолекул. Они могут быть гомоцепными и гетероцепными, линейными и разветвленными. Более подробно о свойствах, получении и применении оловоорганических полимеров см. учебное пособие «Высокомолекулярные соединения», часть VI, разд. 4. Оловосодержащие полимеры.

3.6.4. Полимеры германия

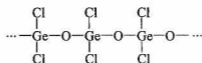
Аналогом олова является германий – хрупкий, твердый полимер серебристого цвета, обладающий металлическим блеском. Кристаллы германия имеют ковалентную решетку типа решетки алмаза. Плотность герма-

ния $5,32 \text{ г/см}^3$; температура плавления 958°C , температура кипения 2700°C . В кристалле германия каждый атом соединен четырьмя простыми ковалентными связями (sp^3 -гибридизация) с четырьмя соседними атомами, расположенными в углах правильного тетраэдра на расстоянии $2,43 \text{ \AA}$. Из таких тетраэдров, соединенных всеми четырьмя вершинами, и построен кристалл германия. При обычной температуре германий весьма инертен и не реагирует с водой, кислородом и воздухом. Он начинает быстро окисляться лишь при 700°C . Щелочи, особенно в присутствии окислителей, растворяют германий.

При нагреве на воздухе или в токе кислорода германий окисляется в полимерный оксид $(\text{GeO})_n$ и диоксид $(\text{GeO}_2)_n$. Оксид германия – темносерый порошок, легко растворяющийся в кислотах и возгоняющийся при температуре выше 700°C . Диоксид существует в виде двух кристаллических полимерных модификаций – тетрагональной (плотность $6,24 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} 1090^\circ\text{C}$) и гексагональной, подобной α -кварцу (плотность $4,7 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} 1115^\circ\text{C}$). Обе модификации являются полимерными телами, построенными из тетраэдров (GeO_4) , соединенных четырьмя общими вершинами.

Германий получают из тщательно очищенных галогенидов германия, например тетрахлорида германия. Галогенид гидролизуют в диоксид GeO_2 , который затем восстанавливают водородом при $600 - 700^\circ\text{C}$. Далее германий очищают зонной плавкой.

При неполном гидролизе тетрахлорида германия образуется линейный полимер оксихлорида германия в виде бесцветной вязкой жидкости, застывающей около -56°C



Дальнейший гидролиз приводит к образованию полигерманиевых кислот, которые быстро конденсируются и кристаллизуются в диоксид германия. Растворяя последний в щелочах, получают *полигерманаты* – соли полимерных германиевых кислот различного состава. Из расплавов диоксида германия образуются малоупорядоченные полимеры – аморфные стекла. Германиевые стекла имеют большую плотность ($3,64 \text{ г/см}^3$) и высокие коэффициенты преломления и теплового расширения, но по сравнению с силикатами они менее тверды. Из них делают керамику и эмали специального назначения, а также стекла, пропускающие инфракрасные лучи.

Известен полимерный *сульфид германия* $(\text{GeS}_2)_n$ – белый порошок, осаждаемый сероводородом из сильноокислых растворов солей германия; сульфид плавится при 800°C . Воздействуя жидким аммиаком на тетрахло-

рид германия, а также аммиаком на германий (650 – 700°C) или на диоксид германия (700 – 750°C), получают полимерный *нитрид* $(\text{Ge}_3\text{N}_4)_n$. Светло-серые ромбоэдрические кристаллы этого полимерного вещества плотностью 5,35 г/см³ разлагаются на элементы при нагреве выше 1000°C. Полимер устойчив в кипящей воде, щелочах и разбавленных кислотах.

Для германия характерна способность образовывать прочные связи Ge – Ge, Ge – O и Ge – C. Связи Ge – H, Ge – P легко окисляются, а связи Ge – Hal, Ge – N и Ge – S легко гидролизуются.

Все германийсодержащие синтетические олигомеры и полимеры в зависимости от строения основной цепи в соответствии с общей классификацией разделяют на два больших класса:

- 1) гомоцепные с атомом Ge в основной цепи,
- 2) гетероцепные со связями Ge – O или Ge – C в основной цепи.

Кроме этого, существует небольшая группа полимеров с атомами Ge в боковой цепи. Более подробно о свойствах, получении и применении этих материалов см. учебное пособие «Высокомолекулярные соединения», часть VI, разд. 4. *Германийсодержащие полимеры*.

Германий хороший полупроводник. Его широко используют для изготовления диодов, транзисторов, фотоэлементов и термометров сопротивления, а также в инфракрасной технике, так как он пропускает инфракрасные лучи и не боится влаги, в отличие от галогенидов щелочных металлов, обычно употребляемых для этих целей.

3.6.5. Полимеры титана и циркония

Титан. Диоксид титана – аналогичное кремнезему твердое кристаллическое полимерное вещество TiO_2 – образуется при сгорании титана в атмосфере кислорода. Его кристаллическая решетка построена из связанных четырьмя вершинами тетраэдров (TiO_4). Тетрагональные кристаллы диоксида титана распространены в природе в виде минерала рутила. Крупные чистые кристаллы рутила, имеющие лучший блеск и более высокий коэффициент преломления (2,7), чем бриллианты (2,4), являются драгоценными камнями. Такие кристаллы теперь готовят искусственно.

Диоксид титана плавится при 1775°C, а при более высокой температуре разлагается с выделением кислорода; сначала образуется синий полимер Ti_3O_5 , а затем темно-фиолетовый Ti_2O_3 .

Ортотитановую кислоту высокой чистоты получают путем гидролиза тетрахлорида титана TiCl_4 или эфиров титановой кислоты $\text{Ti}(\text{OR})_4$. Эта кислота конденсируется легче, чем кремниевая, и существует в полимерной форме. При стоянии или нагреве белого студенистого осадка полититановых кислот процесс конденсации продолжается и приводит к образованию кристаллического полимерного гидратированного диоксида титана. Растворяя это полимерное вещество в щелочи, получают *титанаты* –

соли полимерных титановых кислот $n\text{Me}_2\text{O}\cdot m\text{TiO}_2$. Старение водных растворов солей титана, например $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, связано с их гидролизом и конденсацией, т.е. с переходом в полимерные формы, и с образованием геля титановой кислоты. Соли и эфиры полимерных титановых кислот очень активны: они легко гидролизуются и конденсируются. Их используют для модификации органических и кремнийорганических смол; они ускоряют отверждение этих полимеров, увеличивают термостойкость и прочность лаковых покрытий. Отвержденные таким образом глифталевые, фенольные или кремнийорганические смолы можно рассматривать как сополимеры органических и элементоорганических полимеров с неорганическими.

Нитрид титана синтезируют из тетрахлорида титана, который нагревают в токе аммиака. Термостойкое и твердое полимерное вещество имеет вид желтого порошка, плавящегося при 2930°C ; его применяют для шлифования драгоценных камней. Еще более тугоплавким, очень твердым полимером является *карбид титана* ($T_{\text{пл}} 3140^\circ\text{C}$, плотность $4,9 \text{ г/см}^3$), который получают из элементов при высокой температуре. Высокую температуру плавления имеют желтые кристаллы полимерного *сульфида титана* $(\text{TiS}_2)_n$. Полимеры *боридов титана* $(\text{TiB}_2)_n$ и $(\text{TiB})_n$ имеют плотность соответственно $4,41 \text{ г/см}^3$ и $5,09 \text{ г/см}^3$ и $T_{\text{пл}} 2300^\circ\text{C}$ и 1800°C .

Цирконий. Полимеры циркония очень похожи на полимеры титана. Рутилу соответствует *диоксид циркония* $(\text{ZrO}_2)_n$ – полимерное тело, плавящееся при еще более высокой температуре (2700°C). Из диоксида циркония изготавливают термостойкие эмали, тигли для плавки кварца, циркониевые стекла, отличающиеся особой стойкостью к щелочам; диоксид титана служит также наполнителем для силиконовых каучуков и огнеупоров.

При гидролизе тетрахлорида циркония и эфиров ортоциркониевой кислоты $\text{Zr}(\text{OR})_4$ образуется рыхлый белый осадок легко конденсирующихся полимерных кислот. Подобно кислотам олова и титана, они продолжают конденсироваться при стоянии и переходят в кристаллические полимерные тела.

Нитрид циркония $(\text{Zr}_3\text{N}_4)_n$ – химически инертный полимер, проводящий ток; $T_{\text{пл}} 2980^\circ\text{C}$. Серые кристаллы *сульфида циркония* $(\text{ZrS}_2)_n$ устойчивы в воде и разбавленных кислотах. *Борид циркония* $(\text{ZrB}_2)_n$ – гексагональные кристаллы плотностью $6,0 \text{ г/см}^3$; они плавятся при 3040°C . Наибольшей жаростойкостью обладают полимерные *карбиды циркония* $(\text{ZrC})_n$, подобно карбидам других элементов этой группы периодической системы – титана, гафния и тантала.

По температуре плавления они образуют следующий ряд: титан (3140°C) \longrightarrow цирконий (3540°C) \longrightarrow гафний (3890°C) \longrightarrow тантал (4150°C). Все эти карбиды получают при нагреве свыше 2000°C соответствующих элементов с углеродом; а карбид тантала – при нагреве проволоки металла в атмосфере углеводородов. Карбиды отличаются высокой твер-

достью и проводят электрический ток. Сополимер HfC (20%) и TaC (80%) – самое высокоплавкое вещество из всех известных: его температура плавления равна 4215°C.

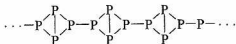
3.7. Полимеры V группы

3.7.1. Полимеры фосфора

Элементы V группы обычно образуют только низкомолекулярные соединения, которые в определенных условиях могут превратиться в полимеры.

Полимеры с неорганическими основными цепями. Из трех известных модификаций элементарного фосфора только два – красный и черный – являются *гомополимерами* различного строения. Аморфный *красный* фосфор получают из белого, длительное время выдерживая последний без доступа воздуха при 275 – 340°C. Полимерный красный фосфор намного устойчивее «мономерного» белого. Он не ядовит, не воспламеняется при нагреве на воздухе до 240°C, не растворяется ни в одном из известных растворителей. При 500 – 600°C красный полимер начинает медленно разлагаться и испаряться, из сконденсировавшихся паров вновь образуется белый фосфор. Свойства красного фосфора во многом зависят от условий получения, что, по-видимому, связано с изменением надмолекулярной структуры и степени полимеризации полимера. Кроме того, макромолекулы могут иметь различные концевые группы. Чаще на концах макромолекул находится О или ОН, но иногда галогены или OR.

Аморфный красный фосфор – это менее упорядоченная форма полимерного фосфора, он построен из макромолекулярных цепей, в которых каждый атом фосфора связан с тремя соседними, но возможно и шитое строение полимера



При нагреве (460 – 550°C) и в присутствии зародышей кристаллизации полимер может переходить в кристаллические полиморфные модификации.

Фиолетовый кристаллический полимерный *фосфор* получается при медленной (30 суток) конденсации паров фосфора, нагретых до 550°C на горячей поверхности (545°C) или при выдержке в течение нескольких недель аморфного красного полимера при 550°C. Полимер плавится при 593°C; его плотность 2,34 г/см³.

Кубическая кристаллическая форма полимера образуется при нагреве красного фосфора до 600°C. Конденсируя пары фосфора, нагретые выше 1000°C, на поверхности, охлаждаемой жидким азотом, или облучая белый

фосфор ультрафиолетом при температуре -190°C , можно получить *коричневый фосфор*. Эта модификация устойчива лишь при очень глубоком охлаждении; уже при температуре выше -100° коричневый фосфор превращается в смесь красного (20%) и белого (80%) фосфора.

Наиболее упорядоченная полимерная форма фосфора – *черный фосфор* – слоистый полимерный аналог графита (рис. 3.15). Он известен в двух модификациях: аморфный черный фосфор при нагреве выше 220°C и давлении 1300 МПа переходит в кристаллическую форму (плотность $2,69 \text{ г/см}^3$). Кристаллы черного фосфора построены из волокнистых слоев, состоящих только из атомов фосфора.



Рис. 3.15. Строение кристалла черного фосфора

Черный фосфор можно также получать при более низком давлении (1200 МПа) полимеризацией белого фосфора P_4 под действием света при 190°C и даже при нормальном давлении и комнатной температуре. При деполимеризации таких полимеров под действием высокой температуры вновь образуются молекулы белого фосфора.

Черный фосфор – самая стабильная форма фосфора. Его можно раскалывать на воздухе, обрабатывать; он с большим трудом воспламеняется при поджигании. Так же, как и графит, черный фосфор проводит ток: его сопротивление при 0°C равно $0,711 \text{ Ом}\cdot\text{см}$; менее упорядоченные полимеры фосфора (красный и фиолетовый) являются изоляторами. Черный фосфор при нагреве до 550°C переходит в красный.

Таким образом, все природные модификации фосфора – это *гомополимеры* различного строения: цепные и слоистые, кристаллические и аморфные.

С водородом фосфор не реагирует, но при гидролизе элементарного фосфора или фосфидов металлов получается аналог аммиака – фосфористый водород, или фосфин PH_3 :



Из сконденсированных при $-80 - 0^{\circ}\text{C}$ паров фосфина образуется жидкий дифосфин P_2H_4 , который кипит при 56°C и замерзает при -99°C . Дифосфин, вероятно, имеет строение



Он медленно конденсируется при -80°C и довольно быстро при 0°C , образуя фосфин и высшие полимерные гидриды. При комнатной температуре жидкий дифосфин отверждается за несколько суток и при этом получается желтый аморфный полимер состава $(\text{P}_2\text{H})_n$. Однако уже при слабом нагреве полимер теряет молекулы фосфина и переходит в красноватые твердые полимерные гидриды фосфора $(\text{P}_9\text{H}_2)_n$ и $(\text{P}_5\text{H}_2)_n$. Эти вещества, по-видимому, имеют трехмерное строение; на концах макромолекул находятся группы H_2P , в цепи HP , в узлах решетки $:\text{P} \begin{array}{l} // \\ \backslash \end{array}$. Полимеры устойчивы на воздухе при комнатной температуре и нерастворимы ни в одном растворителе, включая воду и спирты.

Фосфор образует многочисленные *гетероцепные полимеры* – оксиды фосфора, полифосфорные кислоты, полифосфаты, фосфам, полифосфонитрилхлорид и другие.

При сгорании фосфора на воздухе образуется пентоксид фосфора P_2O_5 , или фосфорный ангидрид, а при недостатке кислорода – фосфористый ангидрид P_2O_3 . Исследования показали, что оба вещества существуют в виде димеров P_4O_{10} и P_4O_6 (рис. 3.16).

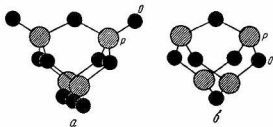
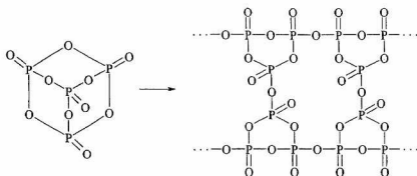


Рис. 3.16. Строение молекул P_4O_{10} (а) и P_4O_6 (б)

При охлаждении паров фосфорного ангидрида образуются гексагональные молекулярные кристаллы плотностью $2,39 \text{ г/см}^3$, температура возгонки 360°C . Без доступа кислорода и при нагреве ангидрид полимеризуется в зависимости от условий в слоистый аморфный высокополимер или кристаллическое полимерное вещество с ромбической решеткой. При 450°C фосфорный ангидрид образует тетрамерную форму P_8O_{16} . Полимерные формы фосфорного ангидрида состоят из соединенных тремя верши-

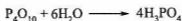
нами тетраэдров (PO_4), в центре которых находятся атомы фосфора, окруженные четырьмя атомами кислорода, расположенными в углах тетраэдра



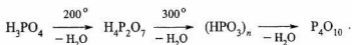
Кристаллический полимер плавится при 580°C и переходит в высоковязкий расплав.

Триоксид фосфора P_4O_6 – фосфористый ангидрид – получают путем окисления фосфора воздухом в среде четыреххлористого углерода. Это слоистый или трехмерный полимер, плавящийся при $23,8^\circ\text{C}$ и разлагающийся при 100°C .

Пентоксид фосфора P_4O_{10} (фосфорный ангидрид), очень энергично поглощающий воду, используется в качестве осушителя. В результате реакции с водой



образуется сильная трехосновная ортофосфорная кислота, которая при нагревании конденсируется, выделяя воду. На первой стадии конденсации получается димерное вещество – пиррофосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, а затем – полимерная метафосфорная кислота $(\text{HPO}_3)_n$ и, наконец, фосфорный ангидрид:



Пиррофосфорная кислота – мягкая стекловидная масса, легко растворимая в воде, где она постепенно гидролизуеться в мономерную ортофосфорную кислоту. Ее легко можно также получить из P_4O_{10} и небольшого количества воды.

Линейные полифосфорные кислоты имеют общую формулу



Их обычно получают поликонденсацией мета- или ортофосфорной кислоты при нагревании. Высокополимерные полифосфорные кислоты (метафосфорная кислота) представляют собой вязкую массу, в которой наряду с линейными макромолекулами из связанных в цепи фосфатных тетраэдров содержатся низкомолекулярные циклические три-, тетра-, гексаметафосфаты и т.д. При нагреве наблюдается прогрессирующая конденсация, приводящая к увеличению молекулярной массы полимера, сшиванию цепей, а затем к образованию фосфорного ангидрида.

Конденсированные фосфорные кислоты – бесцветные аморфные полимеры от очень вязких сиропобразных жидкостей до стекол. Их можно получить не только конденсацией фосфорной кислоты при нагреве, но и введением в нее фосфорного ангидрида. Кислоты очень агрессивны к металлам и керамике, особенно при высокой температуре.

Соли метафосфорной кислоты называются *метафосфатами*. Некоторые из них растворимы в воде и существуют в полимерной форме. Основные и кислые соли полимерных кислот фосфора обычно получают реакцией поликонденсации с выделением воды, а также действием щелочей или аммиака на полимерные тела. Полифосфаты очень похожи на полисиликаты и также склонны к образованию циклических соединений (рис. 3.17), цепных полианионов огромной длины, составленных из тетраэдров (PO₄), связанных двумя общими атомами кислорода, и полимерных тел из тех же тетраэдров, связанных тремя вершинами.

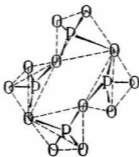


Рис. 3.17. Циклический тетраметафосфатный анион, состоящий из четырех тетраэдров (PO₄), соединенных двумя вершинами

Атомы фосфора в фосфатах находятся в валентном состоянии sp^3 -гибридизации с тетраэдрической симметрией; угол $O-P-O = 109^\circ 28'$.

Циклическое или линейное строение полифосфатов зависит от наличия веществ, образующих концевые группы, и природы катионов. Цепи чаще образуются в случае катионов малого или большого размера, а циклы – при наличии катионов среднего размера.

Сшитые и разветвленные полифосфаты гидролизуются довольно легко, а циклические и цепные, напротив, очень медленно и существуют в растворах в виде полианионов.

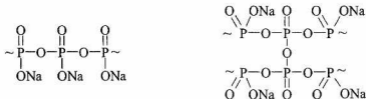
Конденсированные фосфаты играют большую роль в биологических процессах, участвуя в аккумуляровании и передаче энергии. Процессы их образования и гидролиза в живых организмах регулируются ферментами.

Высшие цепные полимергомологи – стеклообразные, трудно кристаллизующиеся вещества. Их состав меняется от ортофосфата (отношение $Me_2O/P_2O_5 = 3$) до метафосфата ($Me_2O/P_2O_5 = 1$). Полимерные фосфаты получают при нагреве кислых фосфатов до $300 - 1200^\circ C$. Так, например, первичный фосфат натрия, или однозамещенный фосфат NaH_2PO_4 , конденсируется при нагреве с выделением воды и переходит в цепной полимерный метафосфат (см. разд. 3.1.1).

Полифосфаты металлов общей формулы



можно получить методом высокотемпературной полимеризации, нагревая метафосфаты до $600 - 650^\circ C$. Это хорошо растворимые в воде вещества, молекулярная масса которых может достигать $2,5 \cdot 10^6$. Они могут иметь линейные или частично сшитые между собой цепи:



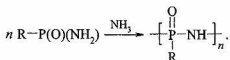
Полифосфаты давно нашли применение в промышленности. Они быстро гидролизуются водой, поэтому их используют в огромных количествах для ионообмена, в производстве моющих средств, в качестве ингибиторов коррозии, для умягчения воды в пищевой, текстильной и кожевен-

ной промышленности, а также в качестве добавок, ускоряющих твердение цементов и улучшающих их механические свойства за счет образования полимерных кремнефосфатов.

Стеклообразный полимерный метафосфат натрия называют солью Грэхема. Триметафосфат натрия и соль Грэхема используют для умягчения воды для котельных установок, при стирке и крашении белья, а также в пищевой промышленности для обработки мяса.

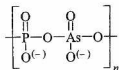
Сложные эфиры полифосфорных кислот легко гидролизуются и поэтому применения не находят. Взаимодействием POCl_3 с аммиаком, а также пиролизом $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ получают конденсированные фосфорамиды.

Продукты с более высокими молекулярными массами нерастворимы в воде, а при пиролизе образуют фосфороксинитриды, которые похожи на керамику, не растворяются в растворителях и не размягчаются при нагревании, но гидролитически менее стойки. Линейные полимеры со звеньями $\text{P}-\text{N}$ получают аммонолизом хлорида фосфония или при нагревании амида фосфония:

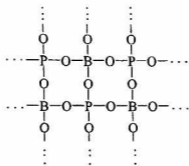


Выбором соответствующей боковой группы можно получить термопластичный *полифосфонамид*, растворимый в органических растворителях и пригодный для формования изделий. Молекулярная масса его относительно низка.

Гетерополикислоты фосфора – это продукты соконденсации фосфатов с кислотами молибдена, вольфрама, хрома, ванадия и других элементов. В отличие от полифосфатов, в макромолекулах гетерополикислот часть фосфатных тетраэдров заменена анионами, например $(\text{MoO}_4)^{2-}$, $(\text{Mo}_2\text{O}_7)^{2-}$, $(\text{WO}_4)^{2-}$, $(\text{W}_2\text{O}_7)^{2-}$, $(\text{AsO}_4)^{-}$, или анионами типа

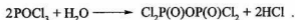


Кристаллы фосфатов бора BPO_4 , алюминия AlPO_4 и железа FePO_4 представляют собой полимерные тела с ковалентным каркасом. Их получают сополимеризацией ангидридов соответствующих кислот. В кристаллах BPO_4 трехмерная сетка образована из соединенных четырьмя общими атомами кислорода тетраэдров (BO_4) и (PO_4) ; расстояния $\text{P}-\text{O}$ и $\text{B}-\text{O}$ соответственно равны 1,55 и 1,44 Å.

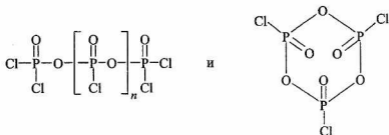


Фосфат бора – очень стабильное полимерное вещество, выдерживающее нагрев до 1450°C, т.е. значительно больший, чем борный и фосфорный ангидриды, имеющие слоистое или цепное строение.

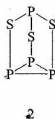
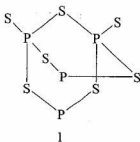
При действии кислорода на PCl_3 или PCl_5 образуется оксотрихлорид фосфора POCl_3 . Димер хлороксида фосфора (пирофосфорилхлорид) – жидкость, получающаяся при действии воды на хлороксид фосфора



Путем осторожного частичного гидролиза этого соединения можно получить циклические или цепные фосфорилхлориды $\text{P}_n\text{O}_{2n-1}\text{Cl}_{n+2}$ и $\text{P}_n\text{O}_{2n}\text{Cl}_n$ следующего строения



Интересные полимеры образуют *сульфиды фосфора*. Известен ряд его низкомолекулярных сульфидов: дисульфид PS_2 , тетрафосфоргептасульфид P_4S_7 (1), пентасульфид P_4S_{10} , тетрафосфорпентасульфид P_4S_5 и секвисульфид P_4S_3 (2). При вулканизации полимерной серы фосфором получают высокополимеры и полимерные тела, которые при достаточно высоком содержании фосфора можно рассматривать как полисульфиды фосфора, а при низком содержании – как сшитые гомополимеры серы.



Все неорганические полимеры фосфора характеризуются высокой температурой плавления, твердостью и низкой упругостью, за исключением полифосфонитрилхлорида, который называют неорганическим каучуком. Он отличается высокими упругими свойствами, значительной эластичностью, низкой температурой плавления, термо- и огнестойкостью (его деполимеризация начинается выше 350°C), хорошей растворимостью в органических растворителях. В последние годы полифосфонитрилгалогениды и другие фосфонитрильные соединения, названные полифосфазенами, считаются наиболее важными полимерами фосфора и находят достаточно широкое применение.

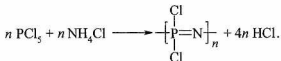
Полифосфазены (ПФ) – это полимеры, содержащие в основной или боковых цепях чередующиеся атомы фосфора и азота (фосфазогруппы)



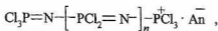
ПФ подразделяют по строению цепей на три основных типа.

Гомополифосфазены – полимеры, основные цепи которых построены только из чередующихся групп $-\text{PR}_2=\text{N}-$; радикалы R могут быть чисто неорганическими (R = Cl – полидихлорфосфазен), органическими (R = CH₃ – полидиметилфосфазен, R = OC₆H₅ – полидифеноксифосфазен) или элементоорганическими {R = OCH₂SiR'₃ (R' – органический радикал) – поли[бис(триорганосилилметокси)фосфазен]}.

Гомополифосфазены получают главным образом из олигомерных линейных или циклических хлорфосфазенов (фосфонитрилхлоридов). Последние легко образуются при частичном аммонолизе PCl₅ хлоридом аммония:

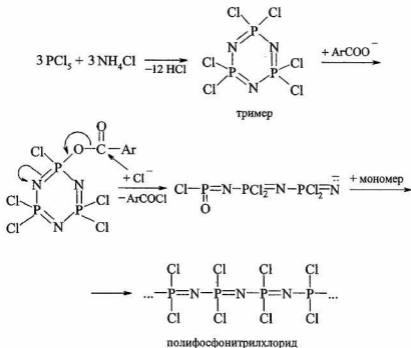


В полученной смеси хлорфосфазенов содержатся циклические продукты и линейные олигомеры типа:



где $\text{An} = \text{Cl}^-$, PCl_6^- или другие анионы; степень полимеризации линейных олигомеров 1 – 20.

Наиболее изученный представитель гомополифосфазенов – *полидихлорфосфазен*, или *полифосфонитрилхлорид*. Его получают в результате термической (при 200 – 300°C) или каталитической ступенчатой полимеризации тримера или тетрамера, образующихся из хлористого аммония и PCl_5 по схеме:



На конце растущей цепи всегда присутствует фосфазеновый цикл, способный взаимодействовать с другими подобными цепями, в результате чего образуются высокомолекулярные линейные, разветвленные и слабосшитые продукты полимеризации. Последние – прозрачные эластомеры с молекулярной массой от $3 \cdot 10^5$ до двух миллионов, т.е. степень полимеризации может достигать 15000. Сшитый полимер набухает в органических раство-

рителях, например в бензоле. Форма получаемого полимера зависит от условий проведения процесса; длительная полимеризация обычно приводит практически к полной сшивке. Предотвращение процесса отверждения – основа процесса получения органозамещенных полифосфазенов. С повышением температуры равновесие полимеризация – деполимеризация сдвигается в сторону образования низкомолекулярных фосфонитрилхлоридов.

Полимер негорюч, химически инертен и устойчив до 300°C; при температуре выше 350°C каучук распадается на смесь циклических фосфонитрилхлоридов $(\text{PNCI}_2)_n$, где $n = 3$ и выше.

По релаксации напряжений, т.е. по упругим свойствам, полифосфазен превосходит натуральный каучук. При этом свои упругие свойства он сохраняет до температуры -63°C (его температура стеклования).

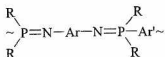
Основной недостаток полидихлорфосфазена: при воздействии атмосферной влаги или в среде водных растворителей происходит гидролитическое расщепление полимера, которое инициируется взаимодействием групп $\text{P}-\text{Cl}$ с H_2O . При этом полимер разлагается на фосфорную, соляную кислоты и аммиак и рассыпается в порошок. Замена атомов хлора на негидролизующиеся группы может предотвратить подобное разложение. Для этого растворы полимера обрабатывают такими агентами, как этилат, трифторэтилат или фенолят натрия, а также различными аминами (метиламин, анилин и др.). Полученные этим методом полимеры стойки к гидролизу.

Полифосфонитрилхлориды способны химически связываться с асбестовым или стеклянным волокном за счет отщепления хлора и образования связи $\text{Si}-\text{P}$, что используется в производстве армированных изоляционных материалов, работающих при высоких температурах.

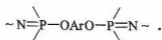
При замене хлора фтором также получают каучукоподобные полимеры. Наличие в полимере фторированных боковых групп придает ему более сильные водоотталкивающие свойства, чем у тефлона и кремнийорганических полимеров.

При замене хлора алкильными радикалами образуются полиорганофосфазены $[-\text{N}=\text{P}(\text{R})_2-]_n-$ – высокоплавкие твердые вещества.

Гетерополифосфазены получают поликонденсацией хлорциклофосфазенов с гликолями, ароматическими полиоксисоединениями, полиаминами и другими полифункциональными органическими и элементоорганическими мономерами, а также поликонденсацией окси-, алкокси- и аминофосфазенов с различными мономерами. В результате в основных цепях этих полимеров фосфазогруппы чередуются с другими группами, например, полиоксиарилендиорганофосфазены



Особенно интересны полиоксиариленоксифосфазены на основе многоатомных фенолов



Они отличаются повышенной термостойкостью и, в отличие от диорганополифосфазенов, не подвергаются термической деполимеризации. Пресс-изделия из этих полимеров, отвержденных уротропином, можно длительное время эксплуатировать при 300 – 350°C и выдерживать кратковременно при 500°C. Асбопластики на основе таких полифосфазенов имеют прочность при изгибе до 1700 кгс/см².

Полифосфазены, содержащие *фосфазогруппы в боковых цепях*, имеют углеродную или содержащую гетероатомы основную цепь. Их получают полимеризацией или сополимеризацией органических производных фосфазенов, содержащих способные к полимеризации ненасыщенные связи, например аллилксифосфазенов.

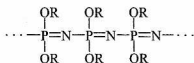
Аморфные полифосфазены выше температуры стеклования приобретают упругие свойства, а кристаллические – образуют вязкие гибкие пленки или волокна.

Полифосфазены хлорциклофосфазенов и многоатомных фенолов могут быть использованы для приготовления клеев и лаков (для стекла, керамики, металлов). Лакокрасочные покрытия на основе этих полимеров отличаются высокой ударпрочностью, стойкостью к действию растворителей, кислот и щелочей. Для модификации фенольных, полиэфирных, эпоксидных и других смол в основном используют полидихлорфосфазен, продукты его аминирования или алкоголиза. Например, для получения огнестойких *пенополиуретанов* применяют продукт конденсации олигомерных хлорфосфазенов с гликолями. Повышенной огнестойкостью обладают также продукты взаимодействия полиаминофосфазенов с эпоксидными смолами. Полиалкоксифосфазены можно использовать в качестве пластификаторов для лаков и целлюлозных пленок, а полиоксиметилфосфазены и фосфамы [PN₂H]_n – для придания огнестойкости различным материалам: текстильным изделиям, бумаге, коже. Широкому применению полифосфазенов в немалой степени способствует доступность и невысокая стоимость исходных веществ.

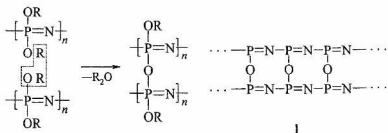
К классу неорганических фосфорсодержащих полимеров относятся *координационные полимеры* фосфора. Так, соли некоторых металлов и фосфиновых кислот построены в виде полимерных цепей благодаря образованию координационных связей, причем строение полимеров различно в зависимости от природы заместителей в кислоте и природы металла. Молекулярная масса таких соединений может достигать сотен тысяч. Гидролитическая и термиче-

ская стойкость координационных полимеров достаточно высока, многие из них растворимы, способны плавиться и образовывать эластичные пленки.

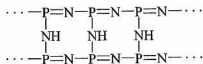
При обработке набухшего в толуоле фосфонитрилхлоридного каучука смесью спирта и пиридина или алкоголятом натрия образуются полимерные эфиры фосфонитрильных кислот. Здесь происходит полимераналогичное превращение, т.е. замена функциональных групп полимера (в нашем случае хлора) на алкоксигруппы. Полученные таким путем полимерные алкоксифосфонитрилаты (эфиры фосфонитрильных кислот)



растворимы в большинстве органических растворителей. Их употребляют в качестве пластификаторов, придающих огнестойкость органическим полимерам и улучшающих их механические свойства. Нагревание алкоксифосфонитрилатов сопровождается выделением эфиров и образованием сшитых полимеров – производных оксида фосфонитрила

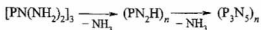


Полимерный оксид фосфонитрила (1) отличается высокой термостойкостью: он лишь слегка оплавляется при нагреве до 1000°C. Азотные аналоги оксида фосфонитрила – *фосфамы* (PN₂H)_n

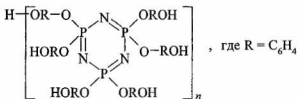


тоже весьма термостойкие полимеры, нерастворимые в большинстве растворителей (низкомолекулярные формы растворимы в воде). Они образуются при воздействии аммиака на галогениды фосфора или при нагреве (200°C) в вакууме гексаамидтрифосфонитрила. При высокой температуре

фосфамы конденсируются и переходят в еще более термостабильные полимерные тела – *нитриды фосфора*



В последние годы синтезировано множество разнообразных фосфонитрильных полимеров и их сополимеров с кремнийорганическими и органическими веществами. Особое внимание привлекают очень термостойкие и негорючие продукты конденсации фосфонитрилхлоридов с фенолами и двухатомными фенолами. Среди них большую практическую ценность имеют аналоги феноло-формальдегидных смол – полидиоксиариленфосфонитрилаты, которые образуются при действии на фосфонитрилхлориды дифенолов или фенолятов:



Фосфорорганические полимеры. Введение фосфора в органические полимеры сообщает им высокую огнестойкость, хорошую адгезию к металлам, стеклу и другим материалам, ионообменные и комплексообразующие свойства, повышает их растворимость в полярных растворителях и окрашиваемость (синтетических волокон), оказывает пластифицирующее действие, улучшая их морозостойкость. При этом физико-механические свойства полимеров существенно не изменяются. Кроме того, фосфорсодержащие полимеры играют большую роль в живой природе: к этому классу полимеров относятся *нуклеиновые кислоты* (см. разд. 2.3. *Нуклеиновые кислоты*).

Однако специфические свойства фосфорсодержащего полимера мало зависят от его строения, а больше – от содержания фосфора в нем. Так например, воспламеняемость фосфорсодержащего полимера практически не зависит от того, находится ли фосфор в главной или боковой цепи; является ли полимер линейным, разветвленным или трехмерным. Важным фактором является гидролитическая стойкость фосфорсодержащих полимеров. Установлено, что гидролитическая стойкость полимеров, содержащих звенья P – O – C, значительно меньше таковой для сложных эфиров карбоновых кислот. Полимеры со связями P – C стойки к гидролизу, а полимеры, в которых фосфор находится в главной цепи в звеньях P – O – C

или P – O – N, в условиях гидролиза претерпевают необратимую молекулярную деструкцию. Если же фосфор содержится в гидролитически нестойкой боковой цепи, то при гидролизе такие полимеры теряют специфические свойства, сообщаемые им фосфором. Наибольшей стойкостью обладают полимеры, в которых фосфор находится в форме звеньев P – С. Кроме того, с практической точки зрения важно, чтобы требуемой гидролитической стойкости соответствовала низкая стоимость полимера. Поэтому разработка методов блокирования процессов термической деструкции (деполимеризации) неорганических полимеров – это важнейшая задача химиков сегодня.

Более подробно о свойствах, получении и применении фосфорорганических полимеров см. учебное пособие «Высокомолекулярные соединения», часть VI, разд. 4. Фосфорорганические полимеры.

3.7.2. Полимеры мышьяка, сурьмы и висмута

Ромбодрический мышьяк представляет собой хрупкий кристаллический полимер стального цвета; плотность $5,72 \text{ г/см}^3$, температура плавления 817°C (под давлением 36 кгс/см^2). В отсутствие воздуха мышьяк возгоняется при 615°C . В его парах при температуре ниже 800°C существуют, как и в парах фосфора, тетраэдрические четырехатомные молекулы As_4 , которые при температуре выше 1700°C переходят в двухатомные молекулы As_2 .

Быстрое охлаждение паров мышьяка приводит к образованию желтого мышьяка – прозрачных, мягких как воск кристаллов кубического строения (плотность $1,97 \text{ г/см}^3$). Эти молекулярные кристаллы построены из плотно уложенных тетраэдрических молекул As_4 . Желтый мышьяк – аналог белого фосфора, он хорошо растворим в сероуглероде, летуч, быстро окисляется на воздухе, а под действием света и при нагреве выше 20°C легко полимеризуется в серый мышьяк. Рентгеноструктурные исследования показали, что серый мышьяк состоит из макромолекулярных слоев и аналогичен по структуре черному фосфору.

При конденсации паров мышьяка на нагретой поверхности (200°C) или при возгонке мышьяка в атмосфере водорода образуется аморфный черный мышьяк (плотность $4,73 \text{ г/см}^3$), который не окисляется на воздухе, но при 285°C тоже переходит в серый мышьяк. Известны и другие аморфные полимерные формы мышьяка – β , γ и σ -формы, плотность которых соответственно $4,73$; $4,97$ и $5,1 \text{ г/см}^3$: при температуре выше 270°C они переходят в серую кристаллическую форму. Макромолекулы аморфного мышьяка построены из связанных в цепи тетраэдров и уложены в слои-пакеты толщиной около 15 \AA ; расстояние между слоями $3,8 \text{ \AA}$.

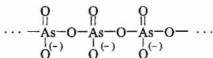
Аморфные формы мышьяка, вероятно, аналоги полимерных форм красного фосфора.

В 60-х годах путем нагрева аморфного мышьяка с ртутью до 125 – 175°C была получена новая кристаллическая модификация мышьяка, названная ϵ -мышьяк. При 200°C в присутствии ртути ϵ -мышьяк переходит в обычную серую форму.

Подобно фосфину мышьяковистый водород – *арсин* AsH_3 – получается при действии воды на арсениды металлов, например арсенид кальция Ca_3As_2 . Молекулы арсина AsH_3 имеют форму треугольных пирамид; угол при вершине равен 90°, расстояние $As - H - 1,51 \text{ \AA}$. Арсин – нестойкое газообразное вещество, кипящее при $-62,4^\circ C$, температура плавления – $113,5^\circ C$; при $500^\circ C$ он разлагается на элементы. Реакцию распада арсина применяют для обнаружения очень малых количеств мышьяка (до 10^{-6} г).

Известен аналог дифосфина – дигидрид мышьяка As_2H_4 . Он легко разлагается на арсин, твердый полимерный гидрид $(As_2H)_n$ – аморфный порошок красного цвета и $(AsH)_n$ – твердый полимер коричневого цвета.

Соли мышьяковой кислоты – *арсенаты* – по своим свойствам очень похожи на фосфаты. При нагреве они конденсируются, образуя цепные и слоистые высокополимеры, макроанионы которых построены из соединенных двумя или тремя вершинами тетраэдров (AsO_4)



Между такими макроанионами располагаются катионы металлов. Конденсация дигидроарсената натрия сопровождается выделением воды и образованием цепного полимера. Аналогичным образом конденсируется арсенит лития в $(LiAsO_3)_n$.

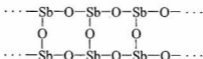
В отличие от полифосфатов арсениты легко гидролизуются в водных растворах. Полимерное строение имеет оксид $(As_2O_3)_n$ и сульфид мышьяка $(As_2S_3)_n$, а также его оксихлориды.

Мышьяковистая кислота H_3AsO_3 очень легко конденсируется и существует только в растворах. Ее конденсация в полимерные гидроксиды сопровождается затем переходом в оксид $(As_2O_3)_n$. Соли мышьяковистой кислоты называют *арсенитами*. Полимерный арсенит натрия используют для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве.

Полимеры и «мономеры» *сурьмы*, фосфора и мышьяка похожи друг на друга. *Желтая сурьма* построена из четырехатомных тетраэдрических молекул Sb_4 . Это вещество еще менее стойко, чем белый фосфор и желтый мышьяк. Оно образуется при $-90^\circ C$ при окислении стибина SbH_3 озонированным кислородом. При более высокой температуре желтая сурьма полимеризуется в черную (плотность $5,3 \text{ г/см}^3$); последняя получается также при быстрой конденсации паров сурьмы.

Черная сурьма – полимерный аналог красного фосфора; она легко переходит в кристаллический серый полимер, подобный черному фосфору и серому мышьяку. *Серая* ромбоздрическая *сурьма* серебристо-черного цвета представляет собой слоистый полимер, обладающий электропроводностью; его плотность $6,68 \text{ г/см}^3$, температура плавления 630°C . Полимер не изменяется на воздухе при обычной температуре, однако при нагреве, подобно мышьяку и висмуту, он сгорает с образованием оксида.

Оксид сурьмы $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_n$ – природный минерал под названием сурьмный блеск – представляет собой твердый циклолинейный двухцепной (лестничный) полимер белого цвета



Висмут обычно существует в виде красноватого полимера со слоистыми макромолекулами. Это аналог черного фосфора, серого мышьяка и серой сурьмы. Его плотность $9,8 \text{ г/см}^3$, температура плавления 271°C , температура кипения 1560°C . При плавлении висмута слоистые макромолекулы, связанные ковалентными связями, разрушаются, что сопровождается аномальным изменением свойств: объем висмута при плавлении не увеличивается, а уменьшается, плотность повышается и резко возрастает электропроводность. Все это объясняется переходом неорганического полимера в металл.

3.8. Полимеры VI группы

Полимеры элементов VI группы – серы, селена и теллура существуют только без обрамляющих атомов или радикалов. Благодаря этому гомоцепные полимеры шестой группы можно получить в кристаллическом и во всех трех аморфных (релаксационных) состояниях.

Образуются они при нагревании расплава серы, селена или теллура выше некоторой критической температуры в результате разрыва 8-членных колец и радикальной полимеризации. Это кристаллизующиеся гибкоцепные полимеры, образующие обычные для этого класса полимеров кристаллические морфозы – такие же, как у кристаллизующихся органических полимеров.

Все три полимера элементов VI группы могут содержать в цепи некоторые гетероатомы, например, элементы V группы. Введение в расплавы атомов галогенов приводит обычно к обрыву цепи и снижению степени полимеризации.

3.8.1. Полимеры серы

Природным сероорганическим высокополимером является кератин – главная составная часть волос, рогов, копыт, верхнего слоя кожи, перьев, скорлупы куриных яиц (см. *разд. 2.2. Белки* и *4.1.3. Природные волокна животного происхождения*).

Элементарная сера существует в виде нескольких полиморфных модификаций. Стабильная полимерная сера имеет ромбическую α -форму и состоит из восьмичленных циклов. При $95,5^{\circ}\text{C}$ она переходит в моноклинную β -форму. Переход из α - в β -модификацию может занимать от нескольких минут до нескольких часов. Поэтому при быстром нагреве желтых кристаллов ромбической серы она не успевает перейти в β -форму. Если пары серы, нагретые до 500°C при давлении $0,1 - 1$ мм рт. ст., охладить жидким азотом, то образуется еще одна модификация серы – пурпурная сера, состоящая, вероятно, из молекул S_2 . Она существует лишь при охлаждении до -80°C ; при повышении температуры она через несколько секунд переходит в желтую α -серу. Существуют и другие аллотропные модификации серы. Если же кристаллы α -формы нагревать медленно, то при $95,5^{\circ}\text{C}$ они перейдут в моноклинную серу (плотность $1,96$ г/см³), которая затем плавится при $119,3^{\circ}\text{C}$. Плавление кристаллов сопровождается значительным уменьшением объема (около 15%), и при этом образуется подвижная светло-желтая жидкость (λ -модификация серы), вязкость которой падает при дальнейшем нагреве от 119 до 155°C .

Выше 155°C вязкость расплава резко увеличивается, достигая максимума при 187°C (рис. 3.18).

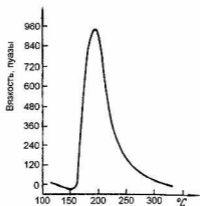
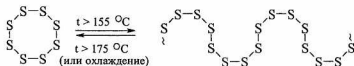


Рис. 3.18. Полимеризация серы при различной температуре

Так получают «пластическую» полимерную серу, или μ -модификацию серы – типичный кристалло-аморфный полимер темно-коричневого цвета, обычно низкой степени кристалличности из-за неустойчивости при пониженных температурах, обладающий высокоэластическими свойствами. Это результат превращения восьмичленных циклов в линейный полимер с молекулярной массой порядка $1,5 \cdot 10^6$.

Серa имеет нижнюю предельную температуру полимеризации, поэтому ее полимеры образуются только при температуре выше предельной; ниже нее преобладают процессы деполимеризации. Для циклических мономеров серы S_8 нижняя предельная температура составляет 159°C .



При температуре выше $155 - 160^\circ\text{C}$ в интервале $25 - 30^\circ\text{C}$ образуются бирадикалы и начинается полимеризация циклов, протекающая по свободно-радикальному механизму: $nS_8 \rightarrow S_{8n}$ и приводящая к образованию гомоцепного мономера. При этом вязкость расплава в интервале $155 - 187^\circ\text{C}$ увеличивается почти в 20 тыс. раз. Из полимера можно экстрагировать сероуглеродом незаполимеризовавшиеся циклические молекулы S_8 . Степень полимеризации серы зависит от температуры, продолжительности нагрева, а также от концентрации и природы примесей. Обычно цепная макромолекула содержит от 1000 до 10 000 атомов серы. Вводя разные количества тех или иных примесей, можно регулировать вязкость расплава и молекулярную массу полимера. Высокополимерную серу можно также получить сливанием ее горячего расплава в холодную воду. При охлаждении образуются каучукоподобные комки и волокна.

Пластическая сера обладает замечательными каучукоподобными свойствами, ее можно растягивать на 1000%. Однако она не стабильна: хранится при комнатной температуре всего несколько суток, а затем переходит в ромбическую серу. Этот процесс деполимеризации, как мы уже знаем, связан с наличием нижней предельной температуры полимеризации и сильно ускоряется на свету.

При нагреве невулканизированной полимерной серы выше 190°C вязкость системы начинает снижаться, что также указывает на процесс деполимеризации: линейные макромолекулы разрываются и вновь образуются циклические структуры. В этом случае течение полимера носит характер химического течения. Выше 250°C полимер разрушается (вязкость его продолжает уменьшаться) и при 400°C приобретает вид подвижной темно-красной жидкости.

Деполимеризацию полимерной серы обычно предотвращают сшиванием ее макромолекул вулканизирующими добавками фосфора или мышьяка. В зависимости от содержания сшивающего агента получают каучукоподобные или жесткие стеклообразные, но упругие трехмерные полимеры. Изменение температуры стеклования полимерной серы T_g в зависимости от содержания вулканизирующих агентов видно из данных табл. 3.2. После вулканизации пластическая сера может храниться, не разрушаясь, многие годы при комнатной температуре. При совместном нагреве серы и селена также образуются резинообразные сополимеры; такие же сополимеры получают из селена и теллура, но эти элементы чаще образуют жесткие стеклообразные пластики.

Таким образом, для полимерной серы характерно наличие ограниченно-го сверху и снизу температурного интервала устойчивости; при низких температурах равновесие сдвинуто в сторону образования восьмичленной циклической формы S_8 , а при высоких – в сторону двухвалентного аналога кислорода S_2 . Эта особенность полимерной серы и в меньшей степени полимерного селена (константа деполимеризации которого при комнатной температуре пренебрежимо мала) – убедительное доказательство того, что полимеризация представляет собой типичный фазовый переход, специфика которого определяется характером возникающей структуры (конфигурации) макромолекулы. Такой характер полимеризации возможен, если макромолекула линейна и состоит из ковалентно связанных атомов без обрамляющих групп. В этом плане уместно также указать на единственный известный в физике полимеров парадокс: температура плавления кристаллической полисеры ниже нижнего температурного предела ее устойчивости как полимера.

Таблица 3.2

Влияние содержания вулканизирующих агентов на T_g полимерной серы

Содержание фосфора, %	T_g , °C	Содержание мышьяка, %	T_g , °C
0	-28	0	-28
2,7	2	3	-11
4,1	16	5	1,0
4,8	23	10	45
		25	97
8,3	68	37	128

Полимеры серы находят весьма разнообразное практическое применение. Например, сшитый фосфором полимер серы можно использовать в качестве гибких покрытий и заливочных смол, а наполненный асбестом или стекловолокном этот полимер является хорошим электроизоляцион-

ным и конструкционным материалом. Традиционно для вулканизации органических каучуков используют ромбическую серу. Однако получаемые при этом резины (органонеорганический сополимер) стареют сравнительно быстро, теряя эластичность. Для замедления старения в них вводят стабилизаторы. Применение в последнее время для этих целей «пластической» серы не только повысило прочность получаемых резин, но и значительно замедлило процесс их старения.

Эбонит – пластик, образующийся из каучука с содержанием серы более 32%. При нагревании он плавится, более стоек к агрессивным средам, хорошо обрабатывается механически, отлично полируется. Используется эбонит в основном для производства корабельного электрооборудования, а также для *гуммирования* покрытий металлических изделий, предпочтительно латунных и латунированных.

Процесс гуммирования заключается в нанесении резинового или эбонитового покрытия на изделия из металлов с целью защиты их от коррозии, эрозии, кавитации и др. Из материалов, применяемых для гуммирования, наиболее высокая химическая и тепловая стойкость отмечается у эбонита. Гуммирование производится обычно сырой эбонитовой смесью в форме профильных заготовок с последующей вулканизацией ее нагревом в автоклавах.

Полимеризоваться сера может и под действием света. Это обуславливает возможность получения фоточувствительного материала нанесением слоя серы на пленочную подложку, например, на лавсановую пленку.

Многотонные количества серы расходуются на производство инсектицидов и инсектофунгицидов, серной кислоты, бумаги, резинотехнических изделий, пиротехнической продукции, спичек. Установлено, что полимерная сера – более эффективный инсектицид, чем ее ромбическая форма. Относительно небольшие количества ее расходуются на производство таких препаратов тонкой химической технологии, как сульфиды, дисульфиды, полисульфиды, меркаптаны (тиолы). Все эти области, вместе взятые, однако, не могут использовать многотоннажные нефтяные ресурсы серы. Рациональное использование нефтяной серы и серы вообще – это актуальнейшая задача химической и нефтехимической промышленности.

Вместе с тем нельзя не отметить, что полимеры серы уже давно применяются в ряде отраслей промышленности. Так, например, композиции на основе серы применяют в качестве цементов: блоки из бетона или необожженного кирпича цементируют смесью серы, пластификатора и асбеста. Конструкционная прочность такого материала равна или выше прочности конструкций на замазке из портландцемента. Однако серные цементы могут применяться только в нагретом (пластичном) состоянии при температурах, не превышающих 96°C (температуры перехода ромбической серы в моноклинную). В качестве наполнителя применяют кремнезем, вводят полисульфиды.

Перспективной областью является асфальтирование шоссеиных дорог. Стоимость серы ниже стоимости асфальта. Процесс асфальтирования базируется на ее связующих свойствах. Расплав серы вводится в горячий асфальт и тщательно смешивается с ним. Около 20% серы растворяется. Остальное количество равномерно распределяется по всей массе. В асфальто-серную композицию вводят обычные наполнители – песок, гравий. Установлено, что применение серы повышает прочность и износостойкость покрытия, а это, в свою очередь, позволяет намного уменьшать его толщину. Для повышения стойкости композиций из серы и асфальта к термическим ударам применяют небольшие количества (1 – 2% от массы) синтетических каучуков или циклопентадиена.

На основе серы разработан теплоизоляционный пеноматериал, который получают вспениванием расплава модифицированной серы углекислым газом. Поры в этом материале закрытые. Объемная масса вспененной серы в 12 раз меньше объемной массы гравия. Причем материал можно вспенивать непосредственно на месте устройства полотна дороги.

Сера испытана как химически стойкий материал, в частности, к воздействию кислот и солей в гальванических цехах. Создан и широко применяется натрий-серный аккумулятор, который работает при более высоких температурах (265 – 330°C) и дает энергии в 5 раз больше, чем свинцово-кислотный.

Первый член гомологического ряда *полисульфидов* H_2S_n – сероводород H_2S . Его получают действием сильных восстановителей на растворы SO_2 или электрохимическим восстановлением этих растворов. В последнем случае образуются маслообразные полисульфиды со степенью полимеризации до 12 – 13, т.е. H_2S_{12-13} . Низшие члены данного гомологического ряда со степенью полимеризации 1 – 6 легко растворимы в эфире и бензоле, но разлагаются в воде и спирте. Они образуются при взаимодействии концентрированной соляной кислоты и полисульфидов металлов.

Полисульфиды металлов получают сплавлением серы с карбонатами щелочных металлов, например карбонатом натрия, или растворением мелкодисперсной серы в сульфидах металлов. В результате обеих реакций образуется сложная смесь полимергомологов разной молекулярной массы. При увеличении длины полимерной цепи цвет полисульфида меняется. Примером природного сульфида может служить минерал пирит FeS_2 . Полимерный характер многих полисульфидов, особенно имеющих жесткие слоистые молекулы, объясняет их нерастворимость в воде, что широко используется в лабораторной аналитической практике.

Полисульфиды As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , SnS_2 , Bi_2S_3 можно рассматривать как гетероцепные полимеры или как сополимеры, поскольку образующие их элементы существуют в форме гомоцепных полимеров (рис. 3.19).

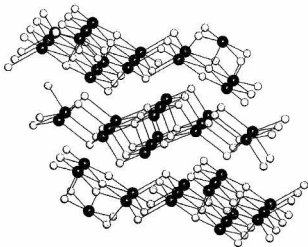


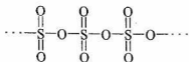
Рис. 3.19. Структура Sb_2S_3

Сульфид сурьмы, например, построен из слоистых макромолекул, образованных конденсированными шестичленными циклами. Некоторые сульфиды диморфны (сульфид никеля, кобальта, марганца), т.е. имеют две различные формы организации макромолекул, обладающие разными свойствами и разной окраской. Сульфид марганца, например, может быть красно-бурого и зеленого цвета.

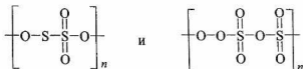
Галогениды серы S_nHal_2 получают, пропуская, например, дихлорсульфид через нагретую трубку. Этим способом получены S_3Cl_2 , S_4Cl_2 и S_5Cl_2 . Сульфобромиды – менее стойкие вещества, чем хлориды. Все эти соединения, конечно, не являются полимерами, молекулы их еще недостаточно длинны, чтобы проявлять гибкость, свойственную цепным макромолекулам. Это низкомолекулярные полимергомологи – олигомеры. Высокомолекулярные галогениды серы и сульфиды металлов цепного строения получают полимеризацией серы в присутствии галогенов или щелочных металлов.

Триоксид серы – серный ангидрид SO_3 – производится в огромных масштабах во всех технически развитых странах мира. Его используют для изготовления серной кислоты и олеума – раствора SO_3 в серной кислоте, имеющего состав $H_2SO_4 \cdot nSO_3$. При $n = 1$ получают бесцветные кристаллы димера пиросерной кислоты $H_2S_2O_7$, а при более высокой концентрации SO_3 в олеуме существуют $H_2S_3O_{10}$, $H_2S_4O_{13}$ и другие молекулы двусосновных поликислот, которые гидролизуются в присутствии воды до

серной кислоты. Все эти *поликислоты* построены из соединенных углами тетраэдров (SO_4), образующих цепи большой длины



Существуют и другие виды полимерных кислот серы с цепями типа



Каучукоподобными свойствами обладает серный ангидрид (99,5%-ный), стабилизированный следами воды, называемый *сульфаном*. Молекулы серного ангидрида



представляют собой тримерные циклы, которые полимеризуются в присутствии следов воды в волокнистый, похожий на асбест полимер. Макромолекулы полимера с концевыми группами OH и SO_2OH построены из соединенных двумя общими углами тетраэдров (SO_4), в центре которых находятся атомы серы



Этот кристаллический полимер разрушается при нагреве выше 50°C с образованием мономерных паров SO_3 . Кроме этого, сульфат, обладая достаточной термостойкостью, гидролитически нестабилен и сравнительно легко превращается в серную кислоту.

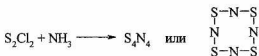
Известен циклолинейный спирополимер *силикондисульфид*, образующийся при взаимодействии сульфида алюминия и оксида кремния, который, однако, не является «тиоаналогом» силикатов



Поскольку этот полимер нерастворим и несплавоч, трудно что-либо сказать о степени его полимеризации. По физическим свойствам он ближе к минералам и керамическим материалам, чем к привычным полимерам.

Большой интерес представляют гетероцепные полимеры серы, например, полимерный нитрид серы $(SN)_x$ — *политиазил*. Он обладает металлическими свойствами. Кристаллы его легко куются, поэтому формованием под давлением из него можно получить тонкие листы. Электропроводность политиазила близка электропроводности ртути. Политиазил построен из упорядоченных параллельных волокон, поэтому в продольном направлении он проводит ток лучше, чем в поперечном.

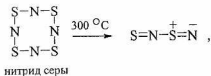
Тетрамерный нитрид серы S_4N_4 получают при взаимодействии серы или хлорида серы с жидким аммиаком. Это желтые кристаллы, плавящиеся при 178°C



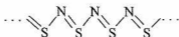
Нитрид построен из неплоских циклических молекул; расстояние S — N равно $1,62 \text{ \AA}$, т.е. средней величине между длиной одинарной ($1,74 \text{ \AA}$) и двойной ($1,54 \text{ \AA}$) связи. Нитрид легко восстанавливается до тетрамида серы



Нагрев нитрида серы до 300°C в вакууме приводит к разрыву цикла и образованию димерных структур



которые медленно полимеризуются в желтый волокнистый кристаллический полимер, обладающий полупроводниковыми свойствами.



3.8.2. Полимеры селена и теллура

Селен и теллур являются аналогами серы и кислорода по электронной структуре. Все четыре элемента называют халькогенами («рождающими медь»). Это обусловлено тем, что в природе, как правило, они находятся вместе с медью. Мировая добыча селена исчисляется сотнями тонн, теллура добывается намного меньше.

Высокоупорядоченная модификация серого селена называется *металлической*. Это кристаллический полимер, макромолекулы которого уложены параллельно и имеют вид спирали.

Серый селен – самая устойчивая полимерная форма этого элемента. Его получают, конденсируя пары селена при температуре выше 200°C; кристаллизация полимера протекает с большой скоростью. Пары селена темно-красного цвета состоят из шестиатомных молекул Se₆; при температуре выше 1000°C начинают превалировать молекулы Se₂. При охлаждении паров шестиатомные молекулы полимеризуются в расплаве, и в результате образуется аморфный темно-красный или серый кристаллический полимер.

Аморфный селен – малоупорядоченный цепной полимер темно-красного цвета. При комнатной температуре он очень хрупок. В интервале 31 – 70°C переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние, которое сохраняет до 90°C. Однако уже в этом температурном интервале он медленно кристаллизуется и переходит в серый селен.

Растворенный в среде сероуглерода или дифенила, селен существует в виде циклических молекул Se₈ и может образовать моноклинные кристаллы красного цвета, подобные α-сере. Моноклинный селен плавится при 175°C и полимеризуется в серый селен. Введение в расплав серого селена йода, который присоединяется к концам макромолекул, снижает молекулярную массу полимера и уменьшает его вязкость. Исследование вязкости расплавов смесей йод – селен при 150 – 350°C показало, что степень полимеризации серого селена приближается к 100. Известны и другие полимеры селена различной степени упорядоченности. Например, при испарении селена в вакууме получается аморфный волокнистый полимер.

Серый селен обладает полупроводниковыми свойствами и используется для изготовления выпрямителей. Электропроводность серого селена резко увеличивается при освещении, в связи с чем он является прекрасным материалом для изготовления фотоэлементов для оптических и сигнальных устройств.

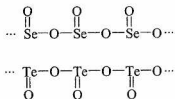
Важной областью применения селена является электронографический метод диагностирования, когда снимок делается не на пленку, а на селеновую пластинку, которая заряжена положительно. Под воздействием рентгеновских лучей пластинка разряжается. Когда снимок сделан, на пластинку наносят тонкий слой порошка, частицы которого заряжены отрицательно. Порошковое изображение переносят на обычную бумагу и закрепляют в парах ацетона. Процесс изготовления электронограммы требует всего 2 – 3 минуты. При необходимости изображение можно легко удалить мягкой тканью. На одной селеновой пластинке можно получить более тысячи качественных снимков.

Гексагональные кристаллы *серого теллура* построены подобно селену из спиралевидных цепных макромолекул. Они образуются нагреванием аморфного полимера, который легко кристаллизуется при температуре выше 20°C. Это наиболее упорядоченная и стабильная полимерная форма, аналогичная серому селену. Аморфный полимер получают конденсацией паров теллура при низких температурах (-180°C).

Полиселен и полителлур устойчивы в полимерной кристаллической модификации при комнатных температурах; благодаря соответствующим электрическим свойствам их применяют главным образом в полупроводниковой технике. В аморфной модификации полиселен и полителлур способны существовать во всех трех релаксационных состояниях.

Судя по реологическим и морфологическим оценкам, степень полимеризации полиселена может достигать нескольких тысяч. Полителлур менее изучен.

Полимерные диоксиды SeO_2 и TeO_2



образуются при сжигании селена и теллура в атмосфере, а также при окислении этих металлов серной кислотой. Это кристаллические гетероцепные полимеры (рис. 3.20), которые разрушаются при 315 и 450°C соответственно.

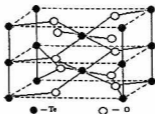


Рис. 3.20. Структура TeO_2

По природе эти оксиды являются ангидридами селенистой и теллуристой кислот: $m\text{SeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $m\text{TeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В растворах селеновой H_2SeO_4 и теллуровой H_2TeO_4 кислот, аналогов серной кислоты, и в их солях существуют полимерные анионы.

Кристаллические селен и теллур образуют между собой твердые растворы с полупроводниковыми свойствами. Макромолекулы таких «сплавов» состоят из коротких гомополимерных участков, поэтому их можно считать сополимерами (блоксополимерами) селена и теллура.

3.8.3. Полимеры хрома, молибдена и вольфрама

Хром, молибден и вольфрам образуют большое число изо- и гетерополикислот. При подкислении желтых растворов хроматов происходит конденсация и образование димерного иона бихромата $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, окрашенного в оранжевый цвет. Существует целый ряд изополикислот хрома состава $n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{CrO}_3$. В двуххромовой кислоте, которая сильнее хромовой, $n = 1$ и $m = 2$, в треххромовой $n = 1$, $m = 3$.

Примером изополикислот молибдена и вольфрама могут служить кислоты состава $\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{Mo}$ (или W) O_3 . Если $y = \infty$, то это полимеры MoO_3 и WO_3 . В щелочных растворах соли молибденовой кислоты – молибдаты – имеют состав Me_2MoO_4 , где Me – щелочной металл или аммоний. При подкислении в зависимости от концентрации и pH раствора образуется сложная смесь полианионов состава $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{MoO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1 - 16$ и выше. Полимерные кислоты, в анион которых входят остатки ангидрида лишь одной кислоты, называют изополикислотами. При соконденсации, как мы видели на примере алюмосиликатов, образуются анионы гетерополикислот.

Изо- и гетерополикислоты молибдена и вольфрама составляют разнообразные гомологические ряды полианионов, размеры которых зависят от концентрации, pH и температуры раствора. В щелочной среде они обычно гидролизуются. Эти поликислоты имеют цепное строение $\text{HO}-\text{MoO}_2[-\text{O}-\text{MoO}_2-]_n\text{OH}$. Получены также фосфорнованадиевомолибде-

новые, фосфорнованадиевовольфрамовые, фосфорновольфрамовомолибденовые, мышьякованадиевовольфрамовые и другие гетерополикислоты.

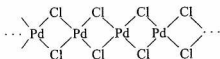
Работами В.И. Спицына показано, что в зависимости от pH в растворах паравольфрамата натрия могут существовать полианионы молекулярной массы 1500 – 14000; в кислых растворах вольфрамата натрия имеются полимерные анионы $[(HW_6O_{12})^5 \cdot H_2O]_n$ молекулярной массы 120000.

Щелочный гидролиз фосфорновольфрамовой кислоты приводит к образованию клейких вязких жидкостей или стеклообразных высокополимеров. Гетерополикислоты могут быть построены и из других элементов, например меди, бериллия, бора, алюминия, углерода, кремния, германия, олова, титана, циркония, гафния, теллура, фосфора, мышьяка, сурьмы, ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена, вольфрама, серы, селена, марганца, железа, кобальта, никеля, осмия, иридия и платины.

3.9. Полимеры VII и VIII групп

Металлы этих групп периодической системы образуют значительное число высокомолекулярных соединений, многие из которых имеют практическое значение. Большинство неорганических полимеров, построенных с участием элементов этих групп, являются координационными макромолекулярными веществами. Изучены они еще недостаточно хорошо, поэтому остановимся лишь на немногих примерах.

Хлорид палладия $PdCl_2$ состоит из длинных цепных макромолекул, построенных из атомов палладия с координационным числом 4 и связанных двойными мостиками атомов хлора



Этот полимер красного цвета, плавящийся при 678°C , образуется при нагревании палладия в атмосфере хлора. Расстояние между атомами палладия и атомами хлора равно $2,31 \text{ \AA}$, угол $\text{Cl} - \text{Pd} - \text{Cl} = 87^\circ$. Фторид палладия PdF_2 (соль фиолетового цвета) – соединение ионного типа.

При хлорировании платины получается коричнево-зеленый полимерный хлорид $PtCl_2$ тоже с координационной структурой. Трифторид марганца MnF_3 получают фторированием MnF_2 при 250°C . Более сильный нагрев приводит к его распаду на исходные вещества. Трифторид марганца представляет собой линейный полимер красного цвета, макромолекулы которого построены из соединенных вершинами искаженных октаэдров (MnF_6), образующих очень длинные цепи.

Диоксид рения ReO_2 получают при нагреве NH_4ReO_4 в токе водорода. Этот черного цвета полимер построен из связанных в цепи октаэдров (ReO_6), где расстояние $\text{Re} - \text{O}$ равно 2,61 Å, что свидетельствует о ковалентном характере связей. При нагреве выше 750°C в отсутствие кислорода он распадается на Re_2O_7 и Re . В координационном полимере $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_2$ макромолекулы построены из связанных в цепи октаэдров; атомы никеля соединены тиоцианатными мостиками и координированы тремя молекулами аммиака и одним ионом тиоцианата. Аналогично построены полисульфиды кобальта и ряд аммиакатов и цианатов палладия и платины. Например, цепные макромолекулы образуют $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3$ и $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_3$, а сшитые – цианат палладия.

Двойные цепи октаэдрически координированных атомов кадмия, связанные хлорными мостиками, существуют в полимере NH_4CdCl_3 .

Из слоистых макромолекул построены, например, полимерные комплексы $\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{CN})_2$, где координационное число никеля равно 4, и FeOCl , где координационное число железа равно 6. Трехмерные сетки имеют CsNiCl_3 и триоксид рения ReO_3 .

Некоторые полимерные соединения металлов восьмой группы, например хлориды рутения, родия и палладия, находят применение в качестве катализаторов стереоспецифической полимеризации винильных мономеров.

Под действием влажного воздуха железо окисляется и покрывается слоем ржавчины. Ржавчина – не что иное, как гидратированный полимерный оксид железа. Растворение и удаление его связано с разрывом связей $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$ и деполимеризацией. Как известно, старение гидроксидов обычно зависит от прогрессирующих процессов конденсации и кристаллизации полимера. Аналогичные изменения наблюдаются и у гидроксида железа. Гидратированный ион трехвалентного железа $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ образуется при гидролизе растворов солей трехвалентного железа и придает им фиолетовую окраску. Он легко конденсируется, теряет протоны и образует полимерные формы. Конденсированный коричневый гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ образуется в щелочных средах. При нагреве он постепенно теряет воду и в конце концов переходит в полимерный оксид Fe_2O_3 . Конденсация гидроксида железа приводит к образованию ряда макромолекулярных гидроксидов, так же как и в случае гидроксида алюминия.

Как и алюминий, железо можно пассивировать, погружая металл в концентрированную азотную кислоту. При этом на поверхности металла образуется очень тонкая и плотная (плотнее ржавчины) пленка оксида. Пассивированный металл перестает растворяться в разбавленной азотной кислоте, не вытесняет медь из ее растворов и не ржавеет. Однако защитный слой полимерного оксида железа очень хрупок и легко переходит в активный оксид. Многочисленные полимерные формы гидроксидов образуют и другие элементы восьмой группы, например кобальт и рутений.

4. Полимерные материалы на основе природных и искусственных высокомолекулярных соединений

4.1. Волокна

Промышленность химических волокон является одной из наиболее перспективных и быстроразвивающихся отраслей химической промышленности. Только за последние 25 лет мировое производство химических волокон увеличилось в 3 раза и превышает объем производства, достигнутый за предыдущие 75 лет.

Без производства некоторых типов химических волокон невозможно развитие важнейших областей современной техники, в частности автомобильной и авиационной промышленности. Из прочных и эластичных химических нитей изготавливается кордная ткань, необходимая при производстве автомобильных и авиационных шин. Без использования этих волокон нельзя удовлетворить возрастающие потребности быстро растущего населения земли в одежде, особенно населения развивающихся стран. Получение такого количества текстильного сырья на основе природных волокон (хлопок, лен и др.) невозможно, так как всех площадей земного шара не хватит для выращивания нужных растений. Выпуск десятков миллионов тонн шерсти также совершенно не реален, если учесть, что одна овца в год дает 4 кг волокна. Для получения 10 млн. тонн шерсти требуется увеличить мировое стадо овец до нескольких миллиардов.

Производство химических волокон на заводе, дающем продукции десятки и сотни тысяч тонн в год, значительно проще и эффективнее и, что особенно существенно, требует во много раз меньше рабочей силы, чем производство натуральных волокон.

Производство химических волокон основывается на использовании доступного сырья (древесина, сельскохозяйственные отходы, нефть и природный газ) и не зависит от климатических условий. Оно обеспечивает получение изделий не только для технических отраслей промышленности, но и изготовление материалов широкого потребления, не уступающих, а в большинстве случаев превосходящих аналогичные изделия из природных волокон. Поэтому дальнейшее увеличение производства этих волокон необходимо.

На данном этапе развития промышленности химических волокон к многотоннажным типам относят волокна, мировое производство которых превышает сотни тысяч тонн в год. Доля основных типов химических волокон (вискозного, полиамидного, полиэфирного, полиакрилонитрильного) мирового производства составляет 1,5 – 3 млн. тонн в год. Вырабатываются и другие химические волокна, объем производства которых составляет несколько сот тысяч тонн в год (ацетатные волокна) или десятков тысяч тонн в год.

Если определить тенденции дальнейшего научно-технического прогресса в производстве основных типов химических волокон, то их можно свести к трем основным направлениям:

1. Придание волокнам новых ценных свойств, обеспечивающих возможность и целесообразность расширения областей применения. Для этих целей все более широко используются методы физической и химической модификации.

2. Рационализация и упрощение технологического процесса производства – укрупнение и повышение мощности агрегатов, переход на непрерывные процессы, исключение отдельных стадий из общего производственного цикла. Успешное решение этих задач приводит к снижению себестоимости и, что особенно важно, к уменьшению трудоемкости производства.

3. Снижение вредности технологического процесса производства, уменьшение количества сточных вод и выделения токсичных газов. По-видимому, в ближайшие десятилетия в связи с резким усилением внимания к экологическим проблемам, особенно в нашей стране, успешное решение этой важнейшей задачи будет определять возможности дальнейшего развития производства отдельных типов химических волокон.

Согласно современной классификации, в зависимости от типа исходного сырья химические волокна подразделяют на природные, искусственные и синтетические.

Волокна природные, или натуральные – это образующиеся в природных условиях протяженные гибкие и прочные тела с малыми поперечными размерами, ограниченной длины, пригодные для изготовления пряжи и текстильных изделий. Природные волокна в основном состоят из *высокомолекулярных соединений*. Их классифицируют по происхождению, которое также определяет их химический состав, на волокна растительного, животного и минерального происхождения.

Из *растительных* издавна широко использовались волокна на основе целлюлозы, которые получали из стеблей льна, конопли, джута, а также из волосистой массы, окружающей семена хлопчатника. К волокнам *животного* происхождения относят шерсть – волокна волосистого покрова овец (96 – 97%), коз, верблюдов и других животных, шелк – волокна, выделяемые шелкоотделительными железами гусениц тутового и других шелкопрядов, паутину, биссус и др., а к волокнам *минерального* происхождения – асбесты.

Искусственные волокна впервые появились в 80-х годах XIX столетия. С тех пор их мировое производство непрерывно и быстро растет, грозя полностью вытеснить из применения натуральные волокна. Получают искусственные волокна химической переработкой природных полимеров – целлюлозы, белков (например, казеина молока, пшеницы, сои, люпина, земляного ореха), альгиновой кислоты, выделяемой из морских водорослей и пр. В частности, это широко применяемые вискозные, медноам-

миачные, ацетатные, а также белковые и альгинатные волокна. Вискозные и медноаммиачные волокна, состоящие из *гидратцеллюлозы*, называют иногда гидратцеллюлозными волокнами. К искусственным относят также волокна, получаемые из неорганических соединений (стеклянные, металлические, базальтовые, кварцевые).

Создаваемые вначале как заменители природных волокон, искусственные волокна очень скоро стали обнаруживать самые неожиданные свойства, вообще отсутствующие у природных. Одни из них химически стойки, подобно благородным металлам и специальным сплавам; другие нечувствительны к действию высокой температуры, света и влаги; третьи не подвержены гниению, разложению микроорганизмами и молью; четвертые (бактерицидные волокна) сами уничтожают микроорганизмы и т.д. Кроме того, ткани из химических волокон, как правило, более красивы, чем из натуральных; их можно сделать немнущимися, эластичными, огнестойкими и т.д.

Сырьем для производства вискозных, медноаммиачных и ацетатных волокон служит сульфитная или сульфатная древесная целлюлоза. Медноаммиачные и ацетатные волокна часто получают из хлопковой целлюлозы (хлопкового пуха и подпушка).

Выпускают искусственные волокна в виде: 1) моноволокон (одиночное волокно большой длины); 2) штапельного волокна (короткие отрезки тонких одиночных волокон); 3) филаментных нитей (пучок, состоящий из большого числа одиночных тонких и очень длинных волокон, соединенных посредством крутки). Филаментные нити, в зависимости от назначения, разделяют на текстильные и технические (более толстые нити повышенной прочности и крутки). Последние, например, используются для производства кордных нитей (транспортные ленты, автомобильные шины). Штапельное волокно перерабатывают в чистом виде или в смеси с шерстью и другими волокнами при производстве различных тканей. К основным недостаткам гидратцеллюлозных и белковых волокон следует отнести недостаточную водостойкость и легкую сминаемость. Однако производство их продолжает развиваться благодаря хорошим гигиеническим свойствам, дешевизне, доступности исходного сырья и химикатов.

Третья группа объединяет химические волокна, называемые синтетическими. Это полиамидные волокна (капрон, найлон, энант), полиэфирные (лавсан, терилен), множество видов карбоцепных волокон (нитрон, виол), волокна из поливинилхлорида, полиэтилена, полипропилена, полиакрилонитрила (орлон, акрилан), поливинилспиртовые и полиформальдегидные волокна, углеродные нити, фторволокно и др. Их получают путем синтеза из газообразных и жидких веществ, образующихся при перегонке каменного угля, термическом разложении нефти или выделяемых из природных газов, а также при переработке дерева или продуктов сельского хозяйства. Следовательно, в отличие от искусственных синтетиче-

ские волокна вырабатывают из веществ, созданных не природой, а путем синтеза высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных. Это наиболее совершенный путь создания волокон, знаменующий новый этап в развитии химической науки и промышленности, так как здесь скрыты неограниченные возможности, когда можно в широких пределах варьировать химическое строение и свойства исходных полимеров и получаемых из них волокон, что способствует расширению ассортимента столь важных в промышленном отношении материалов. Кроме того, разнообразие свойств исходных полимеров и наличие в них различных реакционноспособных групп позволяет также методами модификации получать волокна с самыми различными свойствами.

Для производства синтетических волокон в качестве сырья используют волокнообразующие полимеры, которые состоят из гибких макромолекул линейной или слаборазветвленной формы, обладающих большой молекулярной когезией. Молекулярная масса этих полимеров должна быть более 15000, а молекулярно-массовое распределение достаточно узким. Кроме того, эти полимеры должны плавиться без разложения, растворяться в доступных растворителях или переводиться в вязкотекучее состояние какими-либо другими способами. Поэтому процесс экструзии волокна можно проводить из раствора или расплава при температурах выше температуры плавления полимера.

Главное свойство волокна – высокая прочность на разрыв, поэтому волокна относят к наиболее прочным из всех известных полимерных материалов. Это специфическое свойство обусловлено определенным расположением молекул в структуре волокна: им присуща высокая степень молекулярной ориентации – длинноцепочечные макромолекулы располагаются параллельно или почти параллельно оси волокна. Такое расположение приводит к образованию высококристаллических структур, что эффективно противодействует деформации или разрушению волокна под влиянием растягивающих усилий.

Пригодность волокон для использования в тканых материалах связана не только с их механической прочностью, но и с другими физическими свойствами – тепло- и термоизоляционными. Однако эти свойства в большей мере присущи тканям, чем самим волокнам. Исходные волокна подвергают совместной вытяжке и кручению, а из полученной пряжи ткут или вяжут конечный материал. Процессы вытяжки предназначены для того, чтобы придать сцепление волокнам и прочность как конечному изделию, так и самим волокнам, чтобы они могли противостоять высоким механическим нагрузкам при операциях высокоскоростного кручения, прядения и ткачества. В процессе кручения между волокнами в нити и между нитями в ткани образуются воздушные прослойки, что является причиной ее низкой теплопроводности. Чем более рыхлая, или «от-

крытая» структура материала, тем меньше его теплопроводность и теплее ткань на ощупь.

Таким образом, основное отличие синтетических волокон от природных заключается в том, что в биологических системах сразу формируется окончательная структура волокна (синтез и волокнообразование как бы совмещены), т.е. идет прямое генерирование ориентационного порядка, или волокно само себя собирает из макромолекул. Так, например, образуются сухожилия, состоящие из белка коллагена (см. *разд. 2.2. Белки*). В технологии синтетических волокон ориентационные структуры возникают только в результате перестройки, что достигается, главным образом, вследствие вытяжки и дополнительной термообработки волокна.

Вырабатывают синтетические волокна из расплавов или растворов полимеров при продавливании их через многоканальные *фильеры*. Производство складывается из следующих стадий: 1) приготовление прядильного расплава (полиамиды, полиэфиры, полиолефины) или раствора (полиакрилонитрил, поливинилхлорид, поливиниловый спирт) с последующим удалением из них примесей и пузырьков воздуха; 2) формование волокна из раствора (расплава) с последующим вытягиванием в пластичном состоянии и термофиксацией; 3) отделка сформованных волокон (обработка различными реагентами, замасливание, сушка, кручение, упаковка). В результате получают пучок тонких волоконцев, которые после вытяжки и испарения растворителя образуют непрерывную нить.

При формовании искусственных и синтетических волокон используют методы «сухого» или «мокрого» прядения. При формовании волокна из расплава полимера (например, полиамидных волокон) средой, вызывающей затвердевание полимера, служит холодный воздух. Если формование проводят из раствора полимера в летучем растворителе, то после экструзии растворитель удаляется из волокна потоком горячего воздуха. В обоих случаях применен «сухой» способ формования. Полученные таким образом нити подвергают кручению, перемотке и упаковке.

Однако чистая целлюлоза непригодна для этих целей, так как она не только не плавится, но и не растворяется в доступных растворителях. Поэтому ее предварительно подвергают химической модификации – переводят, например, в ацетат целлюлозы, который хорошо растворим в ацетоне, после чего методом «сухого» прядения получают из него *ацетатное волокно*. Далее ацетат вновь переводят в целлюлозу соответствующей химической обработкой или гидролизом. Этот метод близок к процессу, осуществляемому природным шелкопрядом.

Вискозный шелк – это также продукт регенерированного целлюлозного волокна. Однако в этом случае раствор химически модифицированной целлюлозы в нелетучем растворителе (раствор ксантогената целлюлозы в разбавленном растворе едкого натра) экструдировать непосредственно в жидкую осадительную ванну, где происходит осаждение полимера и фор-

мование волокна с последующей его регенерацией в целлюлозу, пока оно находится в полужидком состоянии («мокрый» метод формования).

Выпускают синтетические волокна, как и искусственные, в виде *моноволокон*, текстильных или технических нитей, штапельного волокна. Основная масса текстильных волокон перерабатывается в пряжу, из которой изготавливают ткани, трикотаж, крученые и другие изделия текстильного производства. Кроме того, непосредственно из текстильных волокон вырабатывают валяльно-войлочные, ватные и значительную часть нетканых изделий. Технические нити в основном используют в качестве упрочняющих материалов для каучуков или других полимеров, например, при изготовлении автомобильных шин, транспортерных лент и т.д.

Одно из основных преимуществ искусственных волокон, по сравнению с синтетическими, – возможность возобновления сырьевой базы (растительные целлюлозосодержащие материалы) в любых требуемых количествах в достаточно короткие сроки. Сырье, используемое для производства синтетических волокон (нефть, природный газ, каменноугольная смола), расходуется необратимо и в ближайшие десятки и сотни лет не может быть восстановлено. Это обстоятельство в связи с непрерывным увеличением масштаба производства химических волокон приобретает все большее значение.

Вторым важным преимуществом искусственных волокон является их повышенная гидрофильность и, соответственно, высокие гигиенические свойства получаемых изделий. Это один из важнейших аргументов, обосновывающих целесообразность, а в ряде случаев необходимость их использования для изготовления различного ассортимента изделий широкого потребления. По этой же причине одежные ткани из наиболее популярного синтетического волокна (полиэфирного) изготавливаются преимущественно из смеси этого волокна с гидрофильными природными или искусственными целлюлозными волокнами. Это объясняется тем, что гидрофильных синтетических волокон пока нет, кроме волокна из поливинилового спирта. Однако получение этого волокна достаточно сложно, не вполне экономично и характеризуется вредностью производства.

Давно уже стало очевидно, что в текстильной промышленности нужны существенные изменения всей производственной технологии с целью ускорения производственных процессов в десятки раз. Одним из таких путей явилось изготовление *нетканых текстильных материалов*, т.е. появились «ткани» без ткачества. Они представляют собой слой волокнистого материала, в котором волокна соединены друг с другом не механически при помощи операции прядения или ткачества, а «прошиты» или склеены полимерным связующим. Известно, что первые нетканые материалы из шерсти были изготовлены в Тибете еще в XVII веке благодаря ее ценному свойству – «свойлачиваемости» (войлок, фетр). В настоящее время нетканые материалы разделяют на две большие группы – механические и физико-химические в зависимости от способа закрепления волокнистого холста.

4.1.1. Природные волокна растительного происхождения

Человек с незапамятных времен начал использовать природные волокна для самых различных целей. Объем производства волокон растительного происхождения превышает 70% (по массе) всех вырабатываемых в мире текстильных волокон. Они формируются: а) на поверхности семян – хлопок; б) в стеблях растений – лен, пенька (из конопли), джут, кенаф, рами и др.; в) в листьях растений – абака (манильская пенька), сизаль, генекен и др.; г) в оболочках плодов – койр (из орехов кокосовой пальмы). Перечисленные волокна состоят из *целлюлозы*, которой в небольших количествах сопутствуют *гемицеллюлозы* и другие полиозы, а также *лигнин* и др.

Важнейшим текстильным волокном является хлопок, который известен человеку более 5000 лет. В III тысячелетии до н.э. в Индии уже изготавливали одежду из *хлопкового волокна*. Семена хлопчатника, покрытые волокнами, называют хлопком-сырцом. В процессе первичной обработки от семян последовательно отделяют хлопок-волокно, имеющее в основной массе длину более 20 мм, пух (линт) – более короткое волокно и подпушек (делинт) длиной до 5 мм. В отличие от шелковой нити хлопчатобумажная нить состоит из коротких волоконцев, поэтому хлопчатобумажная ткань шероховата и груба на ощупь, отчего технологи относят ее к разряду рыхлых (теплых) тканей.

Хлопок-волокно используют для производства разнообразных тканей, трикотажа, нетканых изделий, швейных ниток и др. Его перерабатывают в пряжу в чистом виде или в смеси с другими волокнами (льном, шерстью, химическими волокнами). Пух используют для выработки ваты, как сырье для получения искусственных волокон и в других химических производствах, например пластмасс, пленок, взрывчатых веществ и др., где перерабатывают и подпушек.

Существуют различные виды хлопчатника; среди них наиболее важны дающие средневолокнистый (средняя длина волокон 26 – 35 мм) и тонковолокнистый (35 – 50 мм) хлопок. Хлопковое волокно представляет собой сплюснутую и скрученную трубочку, толщина стенок которой зависит от зрелости. Оно отличается хорошими механическими свойствами, умеренной гигроскопичностью, термостабильностью (табл. 4.1), хорошими диэлектрическими свойствами.

Почти все стеблевые и листовые волокна при первичной обработке выделяют из растений в виде длинных технических волокон, состоящих из последовательно расположенных по длине пучков одиночных (элементарных) целлюлозных волокон, склеенных между собой пектиновыми веществами. Наиболее важными среди стеблевых волокон являются тонкостебельные – лен и грубостебельные – пенька и джут.

Прядильное и масличное растение лен возделывают сейчас на всех континентах от экватора до Крайнего Севера. В Египте его начали выра-

щивать примерно за 3000 лет до нашей эры. На территории нашей страны культура льна известна уже более 2500 лет. Качество *льняного волокна* обычно определяется его порядковым номером: чем выше номер, тем тоньше волокно. У нас в стране выпускается льняное волокно 14 – 18 номеров. Решается задача по выращиванию специального сорта льна, из которого можно получить льноволокно под номером 150 для производства тонких батистов. В Индии близкое к этому волокно уже есть; было такое и даже более высоких номеров волокно в ходу несколько тысячелетий назад – в египетских саркофагах найдена льняная пелена для мумий такого качества. Однако человечество утратило не только технологию изготовления такой пряжи, но и целый ботанический вид льна.

Льноводство развито в основном в России (преимущественно в Черноземной зоне европейской части), Польше и странах Центральной и Западной Европы. Из льна изготавливают бельевые и другие полотна, костюмно-платьевые, декоративные, тарные и другие ткани; лен нередко перерабатывают в смеси с хлопком и полиэфирными волокнами.

Коноплеводство развито в России и ряде стран Южной Европы и Юго-Восточной Азии. Пеньку используют преимущественно для тарных тканей и в веревочно-канатном производстве. Это, например, *абака* [малайск.] – многолетнее тропическое растение (текстильный банан или манильская пенька), из которого изготавливают корабельные снасти, канаты, веревки и снаповязальный (манильский) шпагат. В Китае, Японии и других странах разводится китайская конопля *ра́ми* [малайск.] – растение семейства крапивных. Волокно отличается особой прочностью и применяется для изготовления грубых тканей, канатов, а также тонких ниток, кружев и т.п.

Листовые волокна, например сизаль и джут, применяют в основном в веревочно-канатном производстве; в последние годы их с успехом заменяют синтетическими волокнами.

Сизаль [< англ. sisal-hemp] – *мексиканская трава*, или *шелковая трава*, лубяное волокно, получаемое из листьев агавы и некоторых других листьев растений Центральной Америки; применяется для выделки канатов и грубых тканей.

Джут, поставляемый в основном Пакистаном и Индией, широко используют для мешочных тканей. *Джут* [англ. jute < бенгальск.] – однолетнее растение семейства липовых; разводится главным образом в Индии; кроме того, культура джута освоена в южных районах Средней Азии. Из джутового волокна изготавливают парусину, шпагат, мешочный холст, мебельные ткани, ковры и т.п.; грубая джутовая ткань, присыпанная мелким песком, используется как кровельный материал.

В основе всех волокон растительного происхождения находится *целлюлоза* – полисахарид $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, один из самых распространенных природных полимеров, главная составляющая клеточных стенок высших растений (см. *разд. 2.1. Полисахариды*). Рассмотрим подробнее искусственные полимеры, получаемые на ее основе.

Свойства природных и искусственных волокон

Волокно	Основное вещество	Плотность, г/см ³	Температура разложения, °С (на воздухе)	Длина (средняя), мм	Толщина (средняя), мкм	Прочность*, МПа/мм ² (кгс/мм ²)	Относит. удлинение, %	Влажность*, %
П р и р о д н ы е в о л о к н а								
Хлопок	Целлюлоза	1,52	150–160	25–45	20–25	250–400 (25–40)	6–8	8,5
Лен (техническое волокно)	Целлюлоза	1,50	150	400–1250	40–85	500–600 (50–60)	2–3	12
Шерсть тонкая	Кератин	–	–	–	–	–	–	–
		1,32	130–140	50–100	16–35	200–250 (20–25)	30–50	15–17
		1,32	130–140	50–200	35–63	150–200 (15–20)	20–35	15–17
Шелк (коконная нить)	Фиброин	1,35	160–170	6·10 ⁵ –8·10 ⁵	20–30	350–400 (35–40)	18–22	10,5
Асбест (хризотил)	Силикат магния	2,5	1500**	9–20	***	700–800 (70–80)	1–2	0,5
И с к у с с т в е н н ы е в о л о к н а								
Ацетатное (нить)	Ацетил- целлюлоза	1,32	210	–	–	160–180 (16–18)	25–35	5,2
Вискозное штатальное (обычное)	Гидрат- целлюлоза	1,48	200	–	–	320–370 (32–37)	15–23	12,0
Полинозное (стандартное)	Гидрат- целлюлоза	1,52	260	–	–	360–400 (36–40)	8–12	12,0
Медноаммиачное штатальное (нить)	Куприам- минигидрат целлюлозы	1,52	180	–	–	230–320 (23–32)	10–17	12,5

* При температуре окружающего воздуха 20 °С и его относительной влажности 65%.

** Температура плавления.

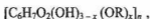
*** Дробиться до одиночных кристаллов с поперечником 20 нм (2·10⁻⁵ мм).

4.1.2. Искусственные полимеры и волокна на основе природных полисахаридов

4.1.2.1. Эфиры целлюлозы

Основные направления использования эфиров целлюлозы – производство искусственных волокон (ксантогенат и ацетат целлюлозы), пленок (эфироцеллюлозные пленки), пластмасс (этролы – термопластичные полимеры, не поддерживающие горения), а также лакокрасочных материалов (эфироцеллюлозные лаки и эмали). Для этой цели применяют главным образом сложные эфиры целлюлозы и в небольшом количестве (для лаков и пластмасс) простой эфир – этилцеллюлозу. Водорастворимые простые эфиры целлюлозы, обладающие загущающими, стабилизирующими, эмульгирующими и другими свойствами, применяют в технике, медицине, пищевой промышленности и в промышленности косметических товаров.

Простые эфиры целлюлозы имеют общую формулу



где x – число замещенных OH-групп в одном звене (степень замещения), и представляют собой в основном продукты O-алкилирования целлюлозы. Наибольшее распространение в технике получили метил-, этил-, карбоксиметил-, оксиэтил- и бензилцеллюлоза. Поскольку частично замещенные молекулы эфиров целлюлозы могут содержать вдоль цепи звенья 8 типов (незамещенные, тризамещенные, различные моно- и дизамещенные), средняя *степень замещения* эфиров может иметь дробные значения в пределах от 0 до 3. Чаще, однако, степень замещения рассчитывают не на один глюкозный остаток, а на 100 и обозначают буквой γ .

Простые эфиры целлюлозы имеют ряд ценных свойств: высокую химическую стойкость, легко растворимы, малогорючи, трудновоспламенимы, морозостойки и хорошо совмещаются с пластификаторами.

Простые эфиры не омыляются кислотами и щелочами, эфирная группа отщепляется лишь при обработке иодистым водородом. Растворимость простых эфиров целлюлозы зависит от степени замещения и природы замещающей группы. При степени замещения 200 – 250 простые эфиры растворимы в органических растворителях, при степени замещения меньше 100 эфиры растворимы в щелочах. При одинаковой степени замещения растворимость тем ниже, чем выше молекулярная масса замещенного радикала.

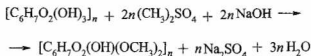
При получении простых эфиров целлюлозы степень замещения практически не зависит от продолжительности реакции, а лишь от температуры и количества алкилирующего агента и воды, причем чем больше воды, тем ниже степень замещения; увеличение количества алкилирующего агента

способствует повышению степени замещения, однако применение его избыточных количеств удорожает процесс. В технике получают простые эфиры целлюлозы со степенью замещения обычно 200 – 250.

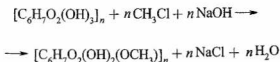
Процесс получения простых эфиров целлюлозы складывается из следующих технологических операций: обработка целлюлозного материала раствором щелочи определенной концентрации с последующим измельчением полученного продукта; выдерживание полученной щелочной целлюлозы при определенных условиях для регулирования вязкости растворов готового продукта, обработка алкилирующим реагентом; очистка продукта, сушка и измельчение.

Метилцеллюлоза представляет собой простой эфир целлюлозы и метилового спирта. По внешнему виду это порошкообразный или волокнистый продукт белого цвета.

Метилцеллюлозу получают двумя путями: действием на щелочную целлюлозу диметилсульфата



или хлористого метила



Чаще применяют хлористый метил, так как он нетоксичен и имеет более низкую стоимость.

В промышленности выпускают три вида метилцеллюлозы:

а) водорастворимую – со степенью замещения $\gamma = 140 - 200$ (содержание метоксильных групп 24 – 33%);

б) щелочерастворимую – со степенью замещения $\gamma = 10 - 110$ (содержание метоксильных групп 2 – 19%); такая метилцеллюлоза нерастворима в воде и органических растворителях;

в) растворимую в полярных органических растворителях – со степенью замещения $\gamma = 240 - 280$ (содержание метоксильных групп 37 – 43%); такая метилцеллюлоза нерастворима в растворах щелочей, частично набухает в воде и имеет наибольшее техническое значение.

В качестве исходного сырья применяется хлопковая или древесная целлюлоза. Метилирование ведут в автоклаве при температуре 125 – 140°C

и давлении $0,98 - 1,18 \text{ МН/м}^2$ ($10 - 12 \text{ кгс/см}^2$). Затем продукт осаждают водой, промывают, отжимают и сушат.

Водорастворимая метилцеллюлоза применяется в качестве клеящего и аппретирующего состава, как пенообразователь и эмульгатор в ряде отраслей промышленности, например в фармацевтической, лакокрасочной, бумажной, пищевой и др. Наибольшее техническое применение имеют водные растворы метилцеллюлозы.

Не менее важной в промышленном отношении является этилцеллюлоза – простой этиловый эфир целлюлозы



Свойства. Наибольшее техническое значение имеет этилцеллюлоза с $\gamma = 220 - 260$ и содержанием этоксильных групп, так называемым этоксильным числом (Э.Ч.), $44 - 50\%$. Такая этилцеллюлоза – белое или желтоватое порошкообразное вещество (насыпная плотность $100 - 300 \text{ кг/м}^3$), без вкуса и запаха; склонна к кристаллизации при температурах выше -130°C .

Некоторые свойства этилцеллюлозы:

Плотность при 23°C , г/см^3	1,09 – 1,17
Температура, $^\circ\text{C}$	
плавления	165 – 185
деструкции	до 220
Морозостойкость, $^\circ\text{C}$	– 40 и ниже
Уд. теплоемкость, $\text{кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	1,26 – 3,14
	$\text{кал/(г}\cdot\text{}^\circ\text{C)}$
	0,3 – 0,75
Прочность, МН/м^2 (кгс/см^2)	
при растяжении	20 (200)
при статическом изгибе	28 (280)
при сжатии	20 (200)
Модуль упругости, МН/м^2 (кгс/см^2)	
при растяжении	2400 (24000)
при изгибе	1200 (12000)
Относительное удлинение, %	5
Теплостойкость по Мартенсу, $^\circ\text{C}$	40 – 60
Влагопоглощение, %	
при $23,9^\circ\text{C}$ и 50%-ной	
относительной влажности воздуха	1,4 – 1,7

Этилцеллюлоза с трудом воспламеняется и практически не горит; характеризуется высокой морозостойкостью, хорошей растворимостью во многих растворителях, высокими термической стойкостью и прочностью в

широком интервале температур (от -60 до 200°C), эластичностью и поверхностной твердостью. Она светостойка, не гниет, не плесневеет.

Температуры размягчения этилцеллюлозы зависят от γ и степени полимеризации n . Так, для этилцеллюлозы с $\gamma = 250$ температура размягчения $134 - 145^{\circ}\text{C}$ в зависимости от n .

Взвешенная в воздухе этилцеллюлоза взрывоопасна. Пыль, содержащая 15% частиц размером 74 мкм, имеет нижний предел взрывоопасной концентрации $37,8$ г/м³; температуру самовоспламенения 657°C , воспламенения $330 - 360^{\circ}\text{C}$. Осевшая пыль пожароопасна. В физиологическом отношении этилцеллюлоза безвредна.

Этилцеллюлоза растворима почти во всех органических растворителях (бензол, толуол, ацетон, метилхлорид и др.), кроме насыщенных углеводородов и многоатомных спиртов; нерастворима в воде, бензине и других нефтепродуктах. Легче всего растворимы продукты с $\gamma = 250 - 260$, используемые для изготовления лаков. Лучше всего этилцеллюлоза растворяется в смешанных растворителях, содержащих спирт, причем вязкость растворов существенно зависит от соотношения компонентов в смеси.

Средневязкостная молекулярная масса (M_n) этилцеллюлозы может быть рассчитана по уравнению Марка – Хаувинка – Куна (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Значения констант в уравнении $[\eta] = KM^{\alpha}$ для этилцеллюлозы

Растворитель	K	α	M^*
Бензол	$29,2 \cdot 10^{-5}$	0,81	40000 – 140000
Хлороформ	$11,8 \cdot 10^{-5}$	0,89	40000 – 140000
Этилацетат	$10,7 \cdot 10^{-5}$	0,89	40000 – 140000
Бутанол	$18,2 \cdot 10^{-5}$	0,84	40000 – 140000
Бензол + этанол (4:1)	$(69 - 118) \cdot 10^{-5}$	0,666 – 0,725	24000 – 96000

* Молекулярные массы фракций, для которых определены константы.

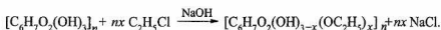
Расплав этилцеллюлозы на воздухе быстро окисляется, окрашиваясь в темно-коричневый цвет. Для уменьшения деструкции на воздухе при повышенных температурах в этилцеллюлозу вводят различные стабилизаторы, например, производные ароматических спиртов или аминов (октилфенол, дифениламин, 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезол, диамилфенол), соли меди или никеля; светостабилизаторами служат фенилсалицилат, дибромрезорцинол, 2,4-диоксибензофенон. При нагревании в инертной атмосфере этилцеллюлоза деполимеризуется.

Этилцеллюлоза имеет хорошую химическую стойкость, устойчива к действию высококонцентрированных растворов щелочей и низкоконцен-

трированных растворов минеральных кислот до $\sim 80^{\circ}\text{C}$. В концентрированных растворах кислот при комнатной температуре этилцеллюлоза деполимеризуется в течение нескольких суток.

Этилцеллюлоза совместима с большинством известных пластификаторов (например, с эфирами фталевой, стеариновой, фосфорной, себациновой кислот), с минеральными и растительными маслами, нитратом целлюлозы (в любых пропорциях), с метилцеллюлозой, фенольными кумаронинденовыми, алкидными и природными смолами. Этилцеллюлоза ограничено совместима с мочевино-формальдегидными смолами, поливиниловым спиртом и поливинилацетатом; хорошо окрашивается различными красителями. Особенно ценное свойство этилцеллюлозы – низкая усадка (0,1 – 0,2 мм/мм).

Получение. Этилцеллюлоза впервые синтезирована Лейхсом и Линдфельдом в 1912 г. В промышленности этилцеллюлозу получают взаимодействием щелочной целлюлозы с этилхлоридом:



Одновременно протекает побочный процесс гидролиза хлористого этила:



Чем меньше концентрация щелочи, тем интенсивнее протекает гидролиз. Поэтому как при предварительной обработке (мерсеризации), так и при алкилировании применяют 50%-ный раствор едкого натра. Щелочь необходима и для нейтрализации образующейся при гидролизе соляной кислоты, которая может понижать вязкость эфира целлюлозы и вызывать коррозию аппаратуры.

Алкилирование целлюлозы протекает постепенно. Вторичные гидроксильные группы замещаются сравнительно легко, дальнейшее алкилирование протекает значительно труднее. Для получения высокоалкилированной этилцеллюлозы процесс проводят при 130°C в присутствии большого избытка хлористого этила (до 10 – 13 моль на 1 моль целлюлозы).

Дальнейшее повышение температуры этилирования не оказывает большого влияния на степень замещения продукта, но вызывает деструкцию этилцеллюлозы.

В промышленных условиях алкилирование проводят в среде бензола, в котором растворяется образующаяся этилцеллюлоза, что облегчает протекание процесса замещения. Наличие бензола в алкилирующей смеси улучшает отвод тепла и повышает модуль ванны.

Технологическая схема получения этилцеллюлозы включает следующие стадии:

1) мерсеризация – получение щелочной целлюлозы путем обработки древесной или хлопковой целлюлозы 48 – 78%-ным водным раствором едкого натра при 20 – 30°C и измельчения до нужной степени;

2) алкилирование – обработка щелочной целлюлозы этилхлоридом (гетерогенный процесс) или его смесью с бензолом (гомогенный процесс) в автоклаве при 80 – 140°C и давлении 0,6 – 2,4 МН/м² (6 – 24 кгс/м²) в течение 8 – 12 ч;

3) осаждение – обработка полученной этилцеллюлозы горячей водой при 84 – 100°C в течение 1 часа для удаления избыточного этилхлорида, бензола, этилового спирта и диэтилового эфира (отгонка с водяным паром);

4) промывка этилцеллюлозы водой для удаления соли и избытка едкого натра и, если необходимо, отбелка перманганатом калия и щавелевой кислотой;

5) сушка при 105°C и остаточном давлении 200 мм рт.ст., дробление, усреднение и упаковка.

В лабораторных условиях этилцеллюлозу можно получить взаимодействием щелочной целлюлозы с диэтилсульфатом или иодистым этилом, а также реакцией целлюлозы с этиловыми эфирами арилсульфокислот.

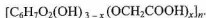
Переработка и применение. Этилцеллюлозу можно перерабатывать любым известным для термопластов методом. Этилцеллюлоза широко используется для приготовления пластмасс, лаков и эмалей, клеев (см. разд. 4.2.2. – 4.2.4. *Эфиrhoцеллюлозные пленки, Эфиrhoцеллюлозные лаки и эмали, Пластмассы на основе эфиров целлюлозы*). При совмещении с другими полимерами этилцеллюлоза упрочняет композиции, уменьшает их плотность и выпотевание пластификатора.

Этилцеллюлоза служит основным компонентом композиции, используемой для получения антикоррозионного покрытия по металлу, наносимого из расплава или раствора. Температура размягчения таких композиций невысока (80 – 110°C), они обладают невысокой адгезией; при необходимости покрытия легко удаляются.

Лаковые пленки отличаются хорошей эластичностью и морозостойкостью. Этилцеллюлоза стойка к морской воде, поэтому ее применяют в качестве защитного покрытия для кораблей, лодок и т.д.

В промышленном масштабе этилцеллюлоза производится в России и США.

Широкое применение в промышленности находит натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) – простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты (целлюлозогликолевая кислота, или гликолевокислый эфир целлюлозы) общей формулы



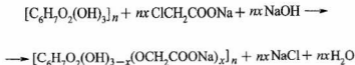
КМЦ представляет собой порошкообразный или волокнистый продукт белого или кремового цвета. Плотность КМЦ $1,59 \text{ г/см}^3$, температура размягчения 170°C , при более высокой температуре соль разлагается. КМЦ и ее соли неоднородны по степени полимеризации и степени замещения. Применяемая в промышленности КМЦ имеет степень замещения 40 – 140 и степень полимеризации 200 – 1500.

КМЦ нерастворима в воде, низкомолекулярных спиртах и кетонах, растворима в водных растворах гидроксидов щелочных металлов и аммония, а также в растворителях для целлюлозы.

КМЦ совмещается с водорастворимыми смолами, например гуммиарабиком, козеином, крахмалом, желатином, пектином, а также с глицерином, некоторыми гликолями и их производными.

Растворы солей КМЦ в воде и щелочах характеризуются высокой вязкостью, которую можно изменять в широких пределах. При добавлении низкомолекулярной фракции соли КМЦ к раствору высокомолекулярной фракции вязкость уменьшается, несмотря на увеличение концентрации полимера. В водных растворах соли КМЦ являются *полиэлектролитами* и проявляют свойства защитных коллоидов; они имеют также высокую биологическую устойчивость.

Получают натриевую соль КМЦ взаимодействием целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью в присутствии NaOH:



Степень замещения КМЦ зависит от соотношения реагентов. Параллельно протекает гидролиз монохлорацетата натрия с образованием хлористого и гликолевокислого натрия:



Применение. Препараты натриевой соли КМЦ широко используют: а) для стабилизации высокоминерализованных глинистых суспензий, применяемых для бурения нефтяных и газовых скважин (степень замещения OH-групп – 85; степень полимеризации – 350, 500 или 600); б) в качестве добавки к моющим веществам, препятствующей ресорбции загрязнений из моечного раствора на ткани (степень замещения – 60; степень полимеризации – 300); в) для шликтования нитей основы и как загуститель для печатных красок (степень замещения – 85; степень полимеризации – 350); в качестве клеящего вещества, а также в керамической (для улучшения пла-

стичности массы и повышения прочности изделия – «сырца»), цементной (для регулирования сроков «схватывания» и реологических свойств цементных суспензий) и в других областях промышленности.

Оксиэтилцеллюлоза – простой эфир, образующийся взаимодействием целлюлозы с этиленоксидом; общая формула этого эфира



Оксиэтилцеллюлозу характеризуют молярным показателем замещения – средним количеством молей этиленоксида, присоединившегося к одному элементарному звену макромолекулы целлюлозы, степенью замещения гидроксильных групп в элементарном звене x и средним числом элементарных звеньев y в привитой цепи.

Это порошкообразное или волокнистое вещество белого цвета без вкуса и запаха: насыпная масса 0,2 – 0,37 г/см³.

Свойства. Практическое значение имеет оксиэтилцеллюлоза с молярным показателем замещения 1,5 – 2,5 ($x = 0,85 - 1,25$; $y = 1,25 - 1,3$), содержащая 28 – 40% связанного этиленоксида (высокозамещенная), с молярным показателем замещения 0,3 – 0,4 ($x = 0,2 - 0,3$; $y = 1,25 - 1,3$), содержащая 7 – 9% связанного этиленоксида (низкозамещенная).

Так как при алкилировании этиленоксида число гидроксильных групп в элементарном звене не уменьшается, оксиэтилцеллюлоза вступает во все реакции, характерные для целлюлозы, отличаясь от нее более высокой реакционной способностью. Это обусловлено более рыхлой структурой, а также более легким набуханием во многих растворителях, большими гидрофильностью и сорбционной способностью, чем у целлюлозы.

Высокозамещенная оксиэтилцеллюлоза имеет температуру размягчения 135 – 140°C; она темнеет при 205 – 210°C и полностью обугливается при 250°C. Плотность ее при 23°C и 50%-ной относительной влажности воздуха 1,34 г/см³.

Высокозамещенная оксиэтилцеллюлоза растворима в воде, 90%-ной муравьиной кислоте, диметилсульфоксиде, этиленхлорпуринае и др. Набухает и частично растворяется в холодных и горячих (50 – 60°C) этиленгликоле, глицерине, пропиленгликоле, диметилформамиде и др. Наиболее важное для технического применения свойство оксиэтилцеллюлозы – ее растворимость в воде. Причем добавление небольших количеств ($\approx 0,01\%$) поверхностно-активных веществ повышает ее растворимость в воде.

В водных растворах оксиэтилцеллюлоза совмещается со многими водорастворимыми природными и синтетическими полимерами, с рядом солей (NaCl, MgCl₂, NH₄Cl, ZnCl₂ и др.), глицерином, этилен- и пропиленгликолем, этаноламином, сульфированным касторовым маслом. Указан-

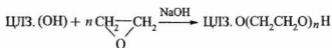
ные органические соединения употребляют в качестве пластификаторов высокозамещенной оксиэтилцеллюлозы.

Пленки из высокозамещенной оксиэтилцеллюлозы устойчивы при нагревании до 100°C, а также к действию масел и многих растворителей.

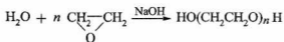
Высокозамещенную оксиэтилцеллюлозу фракционируют осаждением из водных растворов ацетоном.

Низкозамещенная оксиэтилцеллюлоза нерастворима в воде и органических растворителях; растворима в 2 – 10%-ных растворах едкого натра и 40%-ном растворе мочевины.

Получение. В промышленности оксиэтилцеллюлозу получают взаимодействием щелочной целлюлозы с этиленоксидом по схеме:



Одновременно протекает побочная реакция окиси этилена с водой, присутствующей в целлюлозе:



Технологическая схема процесса получения водорастворимой высокозамещенной оксиэтилцеллюлозы включает следующие стадии:

1) подготовка щелочной целлюлозы – обработка древесной или хлопковой целлюлозы 18 – 20%-ным раствором NaOH с последующим отжимом и измельчением;

2) обработка щелочной целлюлозы этиленоксидом при 25 – 50°C и давлении 93 – 96 кН/м² (700 – 720 мм рт. ст.) в течение 3 – 8 ч;

3) отмывка оксиэтилцеллюлозы от щелочи и гликолей органическим растворителем, например, смесью метанола с ацетоном;

4) нейтрализация оставшейся NaOH серной или уксусной кислотой, сушка и дробление продукта.

Применение. Щелочерастворимая низкозамещенная оксиэтилцеллюлоза может использоваться в текстильной промышленности в качестве добавок, улучшающих окрашиваемость волокон, как анпрет, шлихта и т.д. Добавка продукта к бумажной массе повышает прочность бумаги в мокром состоянии.

Водорастворимая высокозамещенная оксиэтилцеллюлоза употребляется в качестве загустителя для латексных красок, так как она способствует хорошему совмещению компонентов и придает покрытиям устойчивость к растрескиванию и морозостойкость. Продукт используется также как эмульгатор при эмульсионной полимеризации винилацетата. В текстильной промышленности – это высококачественная шлихта, носитель пигмента в

красящих пастах, в ряде других отраслей промышленности она применяется в качестве защитного коллоида в гальванопластике, как связующее в производстве керамики и стеклянных изделий, в литейном производстве.

Оксиэтилцеллюлозу производят в промышленном масштабе в США. Торговые названия водорастворимого продукта – *натрозол* и *целлозайс*, щелочерастворимого продукта – *авкосет* и *эталоза*.

Впервые оксиэтилцеллюлоза была синтезирована Губертом в 1920 г.

Бензилцеллюлоза – простой эфир целлюлозы и бензилового спирта общей формулы



Свойства. Технический продукт – белые с сероватым или желтоватым оттенком гранулы; плотность 1,2 г/см³, степень замещения гидроксильных групп в глюкозном остатке 1,9 – 2,4 (в расчете на одно элементарное звено), температура плавления 90 – 170°C (в зависимости от степени замещения и степени полимеризации), температура стеклования 100 – 120°C.

Бензилцеллюлоза термопластична, растворима в высших алифатических и циклических кетонах, сложных эфирах, в смесях ароматических углеводородов со спиртами, тетрахлорэтано; совместима с большинством пластификаторов и синтетических смол; несовместима с другими эфирами целлюлозы и виниловыми полимерами; обладает высокой водостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами; имеет высокую пластичность.

Продукт трудновоспламеняем, малогорюч (при горении плавится и затухает). Пленки и покрытия из бензилцеллюлозы характеризуются следующими свойствами:

Плотность при растяжении, МН/м ² (кгс/см ²)	40 – 55 (400 – 550)
Относительное удлинение, %	6 – 25
Теплостойкость по Мартенсу, °С	52 – 60
Водопоглощение за 24 часа при 20 °С, %	0,5
Диэлектрическая проницаемость при 20°C и 50 Гц	3,1
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10 ¹⁴ – 10 ¹⁶
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	0,001 – 0,01

Бензилцеллюлоза характеризуется хорошей стойкостью к действию химических реагентов, высокой микробиологической стойкостью, хорошей адгезией к металлам, дереву, бумаге, коже и т.д.; малой стойкостью к окислительным воздействиям, свету и теплу. Стабилизаторами бензилцеллюлозы могут быть соединения, реагирующие с альдегидами, например мочевины.

Получение. Технологический процесс получения бензилцеллюлозы может осуществляться одноступенчатым и двухступенчатым способами. При одноступенчатом способе процесс состоит из стадий мерсеризации целлюлозы, бензилирования, промывки и сушки. Хлопковая целлюлоза мерсеризуется 40 – 50%-ным раствором едкого натра и после отжима от него (до трехкратной массы по отношению к исходной массе целлюлозы) подвергается созреванию в течение 24 часов.

Получают бензилцеллюлозу действием на щелочную целлюлозу хлористого бензила при 110 – 130°C и нормальном давлении; в качестве катализатора используются соли иодистоводородной кислоты. Наряду с алкилированием целлюлозы протекают гидролиз и ряд других побочных реакций, на которые расходуется более 60% хлористого бензила.

Для облегчения выделения бензилцеллюлозы из реакционной смеси полученную тестообразную массу вначале диспергируют с помощью эмульгаторов (олеиновой кислоты или олеинового мыла), после чего бензилцеллюлозу отмывают спиртом от пластификаторов, а затем горячей и холодной водой от едкого натра и хлористого натрия.

После отмывки водой бензилцеллюлоза отжимается на нугч-филтре и сушится в вакуум-сушилке при 50 – 55°C.

Применение. Бензилцеллюлоза применяется в основном для изготовления кабелей. Благодаря хорошей адгезионной способности бензилцеллюлоза широко используется для изготовления защитных покрытий – водостойких и электроизоляционных лаков, как добавка к веретенным маслам, для формования коробок батарей и т.д.; из нее получают также прессовочные и литьевые композиции для производства водо- и щелочестойких изделий. Растворы бензилцеллюлозы применяются для получения «вечных» обоев и декоративной моющей бумаги. В последние годы в промышленном масштабе бензилцеллюлоза не производится.

Бензилцеллюлоза впервые получена Гомбергом и Бюхлером в 1921 г.

Сложные эфиры целлюлозы являются ацилпроизводными целлюлозы, получаемыми этерификацией целлюлозы минеральными кислотами или ангидридами органических кислот. Наибольшее техническое значение имеют нитраты, ксантогенат целлюлозы, ацетаты, ацетобутират, ацетопропионат и трипропионат целлюлозы.

Нитраты целлюлозы или азотнокислые эфиры целлюлозы впервые были получены в 1832 г. Бракконо взаимодействием целлюлозы (древесины) с концентрированной 95%-ной азотной кислотой:



Получение. Нитраты целлюлозы получают в промышленности с различным содержанием азота. Степень этерификации нитратов целлюлозы зависит главным образом от содержания воды в нитрационной смеси и может изменяться от 0 до 3. Это одна из важнейших характеристик, в значительной степени определяющая физико-механические, химические и технологические свойства этого полимера. Чем больше содержание воды, тем интенсивнее протекает омыление, меньше содержание азота в продукте и ниже степень полимеризации. Поэтому для получения нитратов с разными свойствами применяют смеси различного состава.

Нитраты целлюлозы можно также получать, обрабатывая целлюлозу окислами азота в присутствии серной кислоты или смесью азотной и фосфорной кислот.

В промышленности нитраты целлюлозы получают действием нитрационной смеси, состоящей из азотной кислоты, воды и серной кислоты, на обогащенную коротковолокнистую хлопковую целлюлозу (линт). Иногда используют древесную целлюлозу. Технология получения нитратов целлюлозы включает следующие стадии: 1) приготовление нитрующей смеси; 2) подготовка (рыхление и сушка) целлюлозы; 3) нитрация целлюлозы; 4) стабилизация и обезвоживание.

Хлопковая целлюлоза (в виде кип), содержащая 6 – 10% влаги, рыхляется на трепальных машинах, а затем подается в пневматические сушилки, где сушится горячим воздухом до содержания влаги не более 1%. Древесная целлюлоза (в виде рулонов) сначала режется на резальных станках, после чего подается в сушилку.

Нитрация целлюлозы производится при 30 – 35°C в нитраторах – вертикальных аппаратах овального сечения с коническим днищем и двумя лопастными мешалками. Продолжительность нитрации 20 – 30 мин.

По окончании процесса масса поступает в центрифугу, откуда концентрированные отработанные кислоты, пройдя фильтр, попадают в хранилище. Кислый коллоксилин при выгрузке из центрифуги промывается водой или разбавленной отработанной кислотой, а затем подается на горячую промывку (стабилизацию).

Цель стабилизации – придать коллоксилину свойства, обеспечивающие возможность его длительного хранения без разложения. Для этого удаляют минеральные кислоты и побочные продукты, которые могут вызвать разложение нитратов целлюлозы, приводящее к взрыву. В процессе стабилизации происходит нейтрализация кислот, омыление сернокислых эфиров целлюлозы, нестойких продуктов окисления и гидролиза целлюлозы, отмывка примесей, а также снижение вязкости до требуемого значения. Нитрат обрабатывают 0,1 – 0,5%-ным раствором серной кислоты при 96 – 98°C, затем кипятят с 0,01 – 0,03%-ным раствором соды и многократно промывают горячей и холодной водой. Общая продолжительность процесса стабилизации 40 – 60 ч. После стаби-

лизации коллоксилин отжимается от воды на центрифуге до содержания влаги 25 – 30%.

Коллоксилин обезвоживается только в том случае, если он предназначен для производства целлулоида и лаков. Обезвоживание осуществляется путем вытеснения воды 92 – 94-градусным спиртом. Полученный коллоксилин затаривают в оцинкованные банки с герметичными крышками.

Свойства. По внешнему виду нитраты целлюлозы напоминают исходную целлюлозу и представляют собой рыхлую волокнистую массу белого цвета.

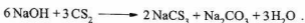
Средняя степень полимеризации нитратов целлюлозы и, следовательно, молекулярная масса колеблются в широких пределах. Например, степень полимеризации нитрата целлюлозы, используемого в производстве целлулоида, составляет 400 – 600 (молекулярная масса 100000 – 150000), в производстве лака – 150 – 300 (молекулярная масса 38500 – 80000), бездымного пороха – 1000 – 2000 (молекулярная масса 250000 – 500000). Нитраты целлюлозы – неоднородные по молекулярной массе продукты, что обусловлено главным образом неоднородностью по молекулярной массе исходной целлюлозы. Проведение синтеза при 0°C и небольшом содержании (5%) воды в нитрующей смеси позволяет сохранить молекулярно-массовое распределение исходной целлюлозы.

Температуры стеклования и плавления лежат выше температуры разложения. С введением пластификаторов температура стеклования понижается. Например, при содержании 10 и 40% дибутилфталата температура стеклования составляет соответственно 120 и 55°C.

Нестабилизированные нитраты целлюлозы характеризуются низкой атмосферостойкостью и очень низкой термостойкостью (особенно нитраты, не содержащие воды). Так, при эксплуатации в обычных атмосферных условиях нитраты целлюлозы полностью разрушаются менее чем через 3 месяца. При нагревании нитраты целлюлозы начинают разлагаться уже при 40 – 60°C, причем скорость разложения быстро возрастает с повышением температуры, а также в присутствии следов кислот, щелочей и примесей, образующихся при синтезе нитратов (продуктов окисления и гидролиза целлюлозы).

Термическое разложение нитратов целлюлозы – сомоускоряющийся процесс, особенно в присутствии кислорода; при быстром нагреве распад нитратов целлюлозы может закончиться вспышкой и взрывом. Введение в нитраты стабилизаторов, например дифениламина и производных мочевины, повышает их атмосферостойкость и термостойкость.

Нитраты целлюлозы растворяются во многих органических низкокипящих (ацетон, метанол, пиридин, нитробензол, метилацетат, этилацетат и др.) и высококипящих (камфора, трифенилфосфат, трикрезилфосфат, дибутилфталат, тирацетин и др.) растворителях. Растворимость нитратов целлюлозы зависит в основном от количества сложноэфирных групп. Они



Ксантогенат целлюлозы – неустойчивое соединение, которое в производственных условиях получают с $\gamma = 50 - 70$. Такой продукт растворяется в разбавленном растворе NaOH. Под действием водного раствора NaOH он распадается с образованием целлюлозы, а выделившийся при реакции CS_2 реагирует с NaOH, что используют при регенерации целлюлозы (метод «мокрого» прядения) в процессе получения вязкозных волокон и пленок.

Ацетат целлюлозы – сложный уксуснокислый эфир целлюлозы общей формулы

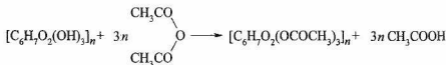


Конечный продукт ацетилирования ($x = 3$) называется триацетатом целлюлозы (триацетилцеллюлозой), а продукт частичного омыления триацетилцеллюлозы – вторичным ацетатом.

Получение. Исходное сырье для получения ацетата целлюлозы – хлопковая или облагороженная древесная целлюлоза, содержащая не менее 95 – 96 % α -целлюлозы со степенью полимеризации 1500 – 2000. Получают ацетат целлюлозы действием на целлюлозу различных этерифицирующих реагентов – уксусной кислоты, ее ангидрида и хлорангидрида, кетена.

При этерификации уксусной кислотой, даже при непрерывной отгонке выделяющейся воды, могут быть получены только низкозамещенные производные целлюлозы, для которых степень замещения γ меньше 100.

Единственный ацетилирующий реагент, получивший широкое применение, – уксусный ангидрид. При его использовании реакция протекает по схеме:



Полное ацетилирование целлюлозы может быть осуществлено действием ацетилхлорида:



Ацетилирование целлюлозы ангидридами кислот – неравновесная реакция, конечный продукт которой всегда триацетилцеллюлоза, а при недостаточном количестве этерифицирующего реагента – смесь триацетилцеллюлозы, низкозамещенных ацетатов и исходной целлюлозы.

Ацетилирование всегда проводится в присутствии катализаторов – кислот (серная и хлорная), солей ($ZnCl_2$), органических оснований (пиридин), а также ацетатов щелочных металлов. В состав ацетилирующей смеси входит также третий компонент – разбавитель смеси, который не растворяет ни целлюлозу, ни триацетилцеллюлозу. В качестве разбавителей обычно применяют неполярные жидкости (бензол, толуол, ксилол, CCl_4). В этом случае ацетилирование начинается и заканчивается в гетерогенной среде (так называемое *гетерогенное ацетилирование*). Если при этерификации применяют растворитель триацетилцеллюлозы (уксусная кислота, метилхлорид), то реакция, начинающаяся в гетерогенной среде, заканчивается в гомогенной среде (*гомогенное ацетилирование*).

Свойства. Степень замещения ацетилцеллюлозы определяется по содержанию связанной уксусной кислоты методом кислотного или щелочного омыления. В триацетилцеллюлозе содержится 62,4 % связанной уксусной кислоты (от массы ацетилцеллюлозы), в продуктах частичного омыления, используемых для получения волокон и пластмасс, – 53,0 – 56,5 %.

Степень полимеризации (СП) ацетилцеллюлозы обычно определяют вискозиметрическим методом. Наиболее высокомолекулярные препараты ацетилцеллюлозы (СП = 400 – 500) используют для производства киноплёнок и пластмасс. Для получения волокна применяют ацетилцеллюлозу с СП = 250 – 300. Наиболее низкую СП (200) имеют ацетилцеллюлозы, применяемые для производства лаков.

Наряду с неоднородностью по молекулярной массе, препараты частично омыленной триацетилцеллюлозы могут быть неоднородны по химическому составу, что определяется в основном условиями частичного омыления.

Растворимость ацетилцеллюлозы и свойства ее разбавленных и особенно концентрированных растворов – один из важнейших показателей, определяющих возможность и условия ее переработки.

Основной фактор, определяющий растворимость ацетилцеллюлозы, – степень этерификации. Высокоэтерифицированные ацетилцеллюлозы ($\gamma > 285$) растворимы в хлорированных углеводородах (метилхлорид, дихлорметан, хлороформ), а также в муравьиной и уксусной кислотах. Понижение степени этерификации до $\gamma = 240 - 260$ позволяет расширить ассортимент растворителей для ацетилцеллюлозы и улучшить ее совместимость с низкомолекулярными пластификаторами. Препараты ацетилцеллюлозы при $\gamma < 230$ не растворяются в доступных растворителях и, как правило, не применяются для переработки.

Ацетилцеллюлоза мало устойчива к действию щелочей. Она полностью омыляется с образованием *гидратцеллюлозы* при действии концентрированных растворов щелочей при нормальной температуре и разбавленных растворов (0,05 – 0,1 н) при повышенной температуре; более медленно – при действии минеральных кислот.

В отличие от целлюлозы, ее эфиры и, в частности, ацетилцеллюлоза термопластичны. Ацетилцеллюлоза негорюча, вследствие чего ее широко используют в производстве киноплёнок вместо легко воспламеняющегося нитрата целлюлозы. Термостабильность ацетилцеллюлозы недостаточно высокая. При 190 – 210°C изменяется окраска материала; при дальнейшем повышении температуры до 230°C он разрушается, а при нагревании на воздухе частично окисляется. Термостабильность ацетилцеллюлозы может быть повышена добавлением стабилизаторов (например, антиоксидантов, содержащих аминогруппы).

Применение. Ацетилцеллюлоза получила широкое применение в различных отраслях промышленности. Из нее изготавливают киноплёнки, а пластмассы на основе ацетилцеллюлозы (этролы) используют в автомобильной промышленности и самолетостроении (см. разд. 4.2.4. *Пластмассы на основе эфиров целлюлозы*). Благодаря специфической способности пропускать ультрафиолетовые лучи ацетатные плёнки применяют в сельском хозяйстве для укрытия парников (см. разд. 4.2.2. *Эфиروцеллюлозные плёнки*). В производстве лаков ацетилцеллюлозы заменяются другими полимерами, преимущественно синтетическими, вследствие низкой адгезии и пониженной износостойкости покрытий на их основе (см. разд. 4.2.3. *Эфируцеллюлозные лаки и эмали*). И, наконец, значительное количество ацетилцеллюлозы используется в производстве ацетатного волокна (см. разд. 4.1.2.4. *Эфируцеллюлозные волокна*). В этом случае она должна отвечать следующим требованиям:

- 1) полностью растворяться в выбранных растворителях с образованием прозрачных вязких концентрированных растворов;
- 2) содержать минимальное количество примесей (зола) и непроацетилированной целлюлозы;
- 3) иметь среднюю степень полимеризации в пределах 250 – 300 и узкое молекулярно-массовое распределение;
- 4) быть однородной по химическому составу;
- 5) обладать высокой термостабильностью ($T_{н.д.} > 210^{\circ}\text{C}$);
- 6) содержание свободной кислоты не должно превышать 0,01%.

В последние десятилетия разработаны методы производства смешанных эфиров целлюлозы, содержащих наряду с ацетатными группами остатки более высокомолекулярных жирных кислот, например масляной. Такие эфиры целлюлозы, как ацетобутираты, ацетопропионаты и трипропионаты, обладают более высокой эластичностью и лучшей растворимостью.

Ацетобутират целлюлозы представляет собой смешанный эфир целлюлозы общей формулы



получаемый этерификацией целлюлозы смесью уксусного и масляного ангидридов (или действием ангидрида масляной кислоты на целлюлозу, обработанную уксусной кислотой, или действием ангидрида уксусной кислоты на целлюлозу, обработанную масляной кислотой).

Получение. Ацетобутираты получают с различным соотношением связанной уксусной и масляной кислот. Уксусный ангидрид более активен, чем масляный, поэтому условия этерификации подбирают так, чтобы ускорить протекание процесса бутирации.

Ацетобутираты целлюлозы получают по периодической схеме гомогенным способом. Этерификацию целлюлозы проводят в среде метилена хлорида при температуре около 30°C в присутствии катализатора. Наиболее сильными катализаторами для получения ацетобутирата являются серная и хлорная кислоты. Промышленный способ получения основан на обработке целлюлозы смесью двух ангидридов. Исходным сырьем служит хлопковый пух. Схемы получения ацетобутиратов целлюлозы и ацетатов целлюлозы одинаковы и состоят из следующих стадий: активация целлюлозы, этерификация, гидролиз, высаживание, промывка, стабилизация и сушка продукта. Общая продолжительность процесса этерификации 10 – 11 ч. Затем полученный сироп охлаждают до 20 – 25°C и обрабатывают 50%-ной уксусной кислотой. Ацетобутират целлюлозы осаждают разбавленной уксусной кислотой и холодной водой. Далее продукт промывают и сушат.

Изменяя соотношение масляного и уксусного ангидридов, а также технологические параметры этерификации, получают ацетобутират целлюлозы различных марок, предназначенный для производства пластмасс (этролов), пленок и лаков (см. *разд. 4.2.2. – 4.2.4. Эфиروцеллюлозные пленки, Эфируцеллюлозные лаки и эмали, Пластмассы на основе эфиров целлюлозы*).

Свойства. По внешнему виду ацетобутират целлюлозы представляет собой белый волокнистый или кусковой материал, растворимый в ацетоне, метилацетате, хлорированных углеводородах, алифатических нитросоединениях, бензоле; нерастворимый в минеральных маслах, четыреххлористом углероде, бутиловом спирте.

Плотность технического продукта 1,17 – 1,25 г/см³, температура плавления 165 – 210°C. Он содержит 17 – 48% бутирильных, 29 – 46% ацетильных и 0,1 – 2,5% свободных (независимых) гидроксильных групп в ангидроглюкозном остатке макромолекулы целлюлозы.

Свойства ацетобутирата целлюлозы определяются содержанием связанных масляной и уксусной кислот и степенью полимеризации. С увеличением содержания связанной масляной кислоты уменьшаются плотность, температура размягчения и плавления, влагопоглощение, прочность при растяжении; повышаются растворимость в высококипящих растворителях, совместимость с разбавителями, относительное удлинение изделий.

Ацетобутират целлюлозы более водостоек и лучше совмещается с пластификаторами, красителями и синтетическими полимерами, чем ацетаты целлюлозы.

Применение. Ацетобутираты широко применяют в производстве пластических масс, лаков и пленок. Изделия на основе ацетобутиратов получают обычным для термопластов методом (экструзия, литье под давлением, вакуумформование). В качестве стабилизаторов применяют производные фенолов, бензофенона, салициловой кислоты и др. Изделия из ацетобутирата отличаются высокими механическими показателями, твердостью, светостойкостью, они хорошо сохраняют форму и размеры; их пластичность и морозостойкость выше, чем у ацетатов целлюлозы. Ацетобутираты целлюлозы в основном применяют в автомобильной (штурвалы, подлокотники и др.), электротехнической, радиотехнической (изоляционные лаки, корпуса приемников), нефтяной и газовой (для изготовления труб) промышленности, для покрытий металла, бумаги, картона, тканей, металлической фольги, для производства канцелярских товаров и др. Пленку из ацетобутирата целлюлозы используют в сельском хозяйстве. В промышленном масштабе ацетобутират целлюлозы выпускают в США и Германии.

Ацетопропионат целлюлозы является смешанным сложным эфиром целлюлозы общей формулы



получаемым при действии на активированную хлопковую целлюлозу пропионового ангидрида и уксусной кислоты в присутствии смешанного катализатора – серной и хлорной кислот, в среде растворителя – метилхлорида, с последующим частичным омылением. После омыления продукт осаждают, промывают и сушат.

Материалы на основе ацетопропионатов целлюлозы отличаются термической стойкостью, механической прочностью, твердой блестящей поверхностью; они не «притягивают» пыль и не имеют неприятного запаха; легко перерабатываются литьем под давлением и экструзией, хорошо формируются.

Применяются такие материалы главным образом для получения этролов, свойства которых зависят от содержания в продукте пропионильных групп: с увеличением их количества снижаются твердость и теплостойкость материалов, сопротивление статическому изгибу и водопоглощение. Кроме того, ацетопропионаты целлюлозы могут быть использованы для приготовления водостойких лаков. На их основе изготавливают штурвалы к автомобилям, радио- и телефонную аппаратуру, корпуса различных бытовых приборов и др. Промышленное производство ацетопропионатов целлюлозы освоено в США и Германии.

Трипропионат целлюлозы получают аналогичным способом, но в качестве этерифицирующего агента используют только пропионовый ангидрид. Полученные эфиры целлюлозы представляют собой волокнистую или порошкообразную массу белого цвета. Технический продукт содержит 1,5 – 7% ацетильных и 39 – 45% пропионильных групп.

Ацетопропионат и трипропионат целлюлозы имеют более низкую температуру плавления, чем ацетаты целлюлозы, и более высокую растворимость и термопластичность, хорошо совмещаются с пластификаторами и легко перерабатываются. Плотность ацето- и трипропионатов целлюлозы 1200 кг/м^3 ($1,2 \text{ г/см}^3$), температура плавления $190 - 220^\circ\text{C}$. Ацето- и трипропионаты целлюлозы растворимы в ацетоне, циклогексаноне, метилхлориде, тетрахлорэтаноле, нитрометане и других растворителях.

4.1.2.2. Гидратцеллюлоза

Первый метод химической модификации целлюлозы был разработан еще в 1844 г. Мерсером и получил название мерсеризации. Хлопковое волокно обрабатывают под натяжением концентрированным раствором щелочи. Мерсеризация придает волокну блеск, повышает его прочность и способность окрашиваться. Эта операция сейчас широко применяется при вискозном методе получения волокон.

Гидратцеллюлоза, целлюлоза II – одна из структурных модификаций *целлюлозы*. Гидратцеллюлоза получается из другой структурной модификации – природной целлюлозы (целлюлозы I):

- 1) осаждением из раствора;
- 2) обработкой концентрированными (17 – 35%) растворами щелочей и последующим разложением щелочной целлюлозы;
- 3) этерификацией и последующим омылением сложных эфиров;
- 4) размолом.

Из гидратцеллюлозы состоят *вискозные и медноаммиачные волокна*, которые поэтому называют гидратцеллюлозными.

Превращение природной целлюлозы в гидратцеллюлозу сопровождается изменением пространственного расположения звеньев макромолекул целлюлозы. Гидратцеллюлоза, особенно полученная переосаждением из растворов, превосходит природную целлюлозу по гигроскопичности, интегральной теплоте смачивания, растворимости в щелочах и реакционной способности в водной среде. В отсутствие влаги реакционная способность гидратцеллюлозы обычно ниже, чем у природной целлюлозы. Например, высушенный вискозный шелк ацетируется медленнее хлопкового волокна. Однако если высушенное гидратцеллюлозное волокно обработать водой, а затем вытеснить воду ледяной уксусной кислотой, то скорость ацетилирования этого волокна будет значительно выше, чем хлопкового. Вероятная причина этого – наличие у гидратцеллюлозных волокон более

тонких субмикроскопических каналов, в которые не могут проникнуть громоздкие молекулы уксусной кислоты, но свободно проникают молекулы воды, что приводит к частичному разрыву водородных связей между макромолекулами целлюлозы.

Переход природной целлюлозы в гидратцеллюлозу – обратимый процесс: при нагревании щелочной целлюлозы в глицерине при 250°C или гидратцеллюлозных волокон в жидкостях, вызывающих набухание, при 150°C гидратцеллюлоза превращается в природную целлюлозу.

4.1.2.3. Гидратцеллюлозные волокна

Во второй половине XIX в. несколько изобретателей пытались получить искусственный шелк, подобный вырабатываемому гусеницей тутового шелкопряда. Свои опыты они обычно проводили на нитроцеллюлозе (бездымном порохе), которую еще в 1832 г. синтезировал Браконе, действуя на препарат целлюлозы (хлопок, древесина, бумага) азотной кислотой. Выбор бездымного пороха был не случайным, так как в то время аналитическим методом уже было установлено, что в пороховой массе есть азот, количество которого почти соответствует количеству азота в натуральном шелке. Подобными экспериментами занимались в основном во Франции – стране передовой по тем временам химии, где имелось сравнительно развитое производство натурального шелка.

В 1855 г. некто Одемар из Лозанны запатентовал в Англии способ получения искусственного волокна из растворов нитроцеллюлозы в смеси эфира и этилового спирта. С этими волокнами связаны первые шаги в создании химических волокон. Нитрат целлюлозы он получал из очищенных побегов тутового дерева, которые обрабатывал азотной кислотой. Волокна имели удельный вес 1,66 г/см³ и представляли собой относительно прочные, блестящие, легко окрашиваемые нити. Однако воспламеняемость и даже взрывоопасность резко ограничивали применение нитроцеллюлозных волокон в качестве текстильного материала, и до сих пор, несмотря на попытки использовать их в смесях с негорючими волокнами, они интересны лишь с точки зрения истории развития производства искусственных волокон.

Свен в 1884 г. пошел дальше своих современников и уже в следующем году на Лондонской выставке изобретений демонстрировал ткани из денитрованного волокна – гидратцеллюлозы. Однако Свену не удалось добиться признания. Успех нового нитроцеллюлозного, а потом и денитрованного – гидратцеллюлозного волокна связан в истории химических волокон с именем энергичного и талантливого изобретателя и промышленника графа Шардонне. Промышленное получение волокна было осуществлено им во Франции в 1884 г., а уже в 1885 г. он запатентовал этот процесс. В настоящее время шелк Шардонне представляет лишь исторический инте-

рес (как и его денитрованная модификация), но работы Шардонне оказали большое влияние на все дальнейшее развитие теории и практики получения химических волокон.

Вискозное волокно – это фактически тот же искусственный денитрованный шелк Шардонне, но оно оказалось гораздо более дешевым и поэтому сразу же получило широкое распространение, быстро вытеснив шелк Шардонне.

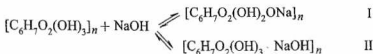
Ученые России предвидели блестящую будущность вискозного волокна. В 1900 г. Д.И. Менделеев, вернувшись с Парижской выставки, с увлечением рассказывал о скромном экспонате – мотке искусственного волокна из древесины. Он считал, что такое волокно будет иметь особое значение для России, и незадолго до смерти пытался создать в России производство искусственных волокон. Подготовку этого важного дела он поручил своему сотруднику А.К. Семенову. Последний разработал химический процесс получения вискозного волокна, однако правительство не реализовало ни одного из патентов Семенова, предпочитая привлекать к этому делу иностранцев. В 1908 г. под Москвой, в поселке Мытищи бельгийская химическая фирма открыла первую в России фабрику вискозного шелка.

Все последующие годы *вискозный метод* непрерывно совершенствовался и модифицировался. В настоящее время промышленность выпускает большой ассортимент вискозных волокон общего и специального назначения в виде непрерывных нитей, которые можно подразделить на три основных вида: нормальное, или стандартное вискозное волокно (текстильное) для продукции широкого потребления; кордное, или модифицированное волокно (техническое) для изготовления каркасов шин автомобилей и самолетов; штапельное волокно. Последнее выпускают различных типов – обычной прочности, высокопрочные, извитые и полинозные, или хлопкоподобные волокна, используемые как заменители хлопка. Создание производства волокон последних двух видов, особенно полинозного, явилось результатом глубоких физико-химических исследований структуры целлюлозы, а также процессов формирования и упрочнения вискозных волокон.

Сырьем для производства вискозного волокна служит природная целлюлоза, входящая в состав древесины, соломы, хлопкового пуха, тростника. Обычно применяют целлюлозу, получаемую из еловой древесины (1 м³ древесины – 200 кг целлюлозы – 160 кг вискозного волокна).

Получение вискозного волокна – сложный процесс, состоящий из нескольких основных стадий.

1. Обработка исходной целлюлозы 18%-ным водным раствором NaOH – получение растворимой в воде щелочной целлюлозы (*мерсеризация целлюлозы*):



В соответствии с различной реакционной способностью гидроксильных групп целлюлозы наиболее вероятно одновременное образование алколятов I и аддитивного соединения II. Степень замещения γ составляет 100 – 110.

2. Измельчение щелочной целлюлозы с целью увеличения ее удельной поверхности.

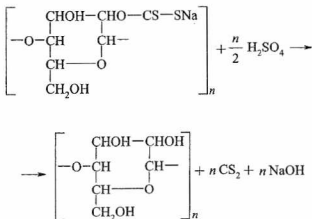
3. Предсозревание щелочной целлюлозы, во время которого она подвергается окислительной деструкции кислородом воздуха для снижения степени полимеризации исходной целлюлозы (1000 – 1200) до 300 – 550 (в готовом волокне).

4. Взаимодействие щелочной целлюлозы с CS_2 – ксантогенирование, в результате чего получается высокомолекулярный эфир – ксантогенат целлюлозы.

5. Растворение ксантогената целлюлозы в водном растворе NaOH с образованием вязкого прядильного раствора – вискозы.

6. Подготовка вискозы к формованию (фильтрация, удаление воздуха), в период которой происходит изменение химического состава вискозы – «созревание» (частичное омыление ксантогеновых групп и деструкция макромолекул).

7. Формование волокна, когда ксантогеновый раствор (6 – 7% целлюлозы, 5 – 6% NaOH, 30 – 35% CS_2) продавливают через отверстия фильеры в подкисленную солевую ванну (H_2SO_4 – 80 и Na_2SO_4 – 200 г/л водного раствора), нагретую до 50°C:



При этом водородные ионы кислоты диффундируют в формируемые вязкие нити и нейтрализуют гидроксильные ионы. Образуется нестабильная целлюлозно-ксантогеновая кислота; она отщепляет CS_2 , в результате чего ксантогенат полностью разлагается, а гидратцеллюлоза регенерируется, приобретая вид быстро твердеющих струек-волокон.

Таким образом, формирование вязкого волокна происходит по «мокрому» методу и уже по близости от выхода из фильеры в гелеобразной нити возникает много регенерированных ОН-групп и зародышей целлюлозной фибриллы. Каждый из зародышей имеет тенденцию развиваться в продолговатый лентообразный целлюлозный кристалл, но поскольку зародышей много, они конкурируют друг с другом, препятствуя появлению длинных, способных к ориентации образований. Кроме того, нити на этой стадии еще набухшие и слабые, их нельзя сильно тянуть и ориентировать продолговатые, но малые по размеру кристаллиты за счет пластической деформации. Быстрое разложение ксантогената заканчивается образованием волокна стандартного типа: степень пространственной упорядоченности (кристалличности) 30 – 35%, степень ориентации структурных элементов 70 – 80%, асимметрия элементов (отношение длины к диаметру) 4,5 – 5,0.

Аморфные области в стандартных вязких волокнах легко доступны для влаги. Это и относительно низкая степень полимеризации (350 – 450 глюкозных единиц) объясняют основные недостатки волокон – малый модуль в мокром состоянии, низкую прочность и большую усадочность.

Кордные, или модифицированные, вязкие волокна получают прядением ксантогенатного раствора (5,5 – 6% целлюлозы; 6 – 6,5% NaOH; 35 – 40% CS_2) в кислую солевую ванну, которая содержит не только H_2SO_4 , но и $ZnSO_4$ (20 – 30 г/л водного раствора). В вязкозу, кроме того, добавляют один или несколько модификаторов (0,5 – 2% к весу целлюлозы), например, амины (циклогексиламин, метилциклогексиламин) и поверхностно-активные вещества (полиэтиленоксид, сополимеры этиленоксида или пропилена). Действие этих добавок сводится к торможению разложения ксантогената и ускорению гелеобразования. Зародышей возникает меньше, и каждый из них получает возможность вырасти в длинную и прочную фибриллу, которая легко ориентируется за счет вытягивания. Таким образом, характер надмолекулярной структуры определяет свойства волокна и зависит от основных показателей вязкости и состава осадочной ванны, а следовательно, и от механизма коагуляции.

Кордное волокно имеет следующие характеристики: степень пространственной упорядоченности (кристалличности) 30 – 45%, степень ориентации структурных элементов 70 – 85%, асимметрия элементов 5,5. Повышение показателей прочности и других свойств по сравнению со стандартным волокном объясняется тем, что волокна формируются из целлюлозы с более высокой степенью полимеризации – 500 – 550 глюкозных единиц, что способствует углублению процесса гелеобразования.

При изготовлении штапельного волокна несколько нитей собирают вместе; при этом образуется жгут, который перед отделкой или сушкой разрезают на короткие отрезки (штапельки). Штапельное волокно, предназначенное для переработки в смеси с шерстью, режут на штапельки длиной около 70 мм. Штапельки волокна, перерабатываемого в смеси с хлопком или для хлопкобумажного прядения, имеют длину 40 мм, что примерно соответствует длине природных хлопковых волокон.

Свойства. Ткани из вискозных волокон обладают хорошим внешним видом, легко окрашиваются в различные цвета. По сравнению с большинством синтетических волокон они имеют более гигиенические свойства вследствие высокого влагопоглощения, что особенно важно для многих изделий широкого потребления. Хорошие прочностные и усталостные характеристики дают возможность использовать вискозные волокна в ассортименте технических изделий.

Основной недостаток обычных вискозных волокон – по сравнению с хлопковыми они дают гораздо большую усадку, хотя по прочности даже превосходят их. Так, усадка хлопковых волокон при нагревании и смачивании водой (а следовательно, при стирке и глажении) – 3 – 5%, а вискозных волокон – 12 – 15%. Особенно велика релаксационная усадка вискозных тканей после первой стирки, сушки и пр., при которых происходит снятие напряжений, возникающих в ткани при ее изготовлении и отделке.

Большая усадочность вискозных волокон объясняется их относительно рыхлой структурой, которая обуславливает также их высокое влагопоглощение (до 18%). Эти особенности затрудняли применение вискозного волокна в смесях с хлопком и как заменителей хлопковых волокон.

Заметный рост потребления вискозы в последнее время связан с созданием новых типов волокон, в частности полинозного волокна, подобного хлопковому.

Применение. Если можно говорить о каком-то более или менее универсальном волокне, то сейчас таким, пожалуй, является вискозное, так как его можно перерабатывать на прядильном оборудовании любого типа как в чистом виде, так и в смесях с другими волокнами. Не случайно поэтому объем выработки вискозных волокон сегодня превышает 50% всего мирового производства химических волокон.

Вискозное штапельное волокно наименее трудоемкое из всех волокон и самое дешевое, в связи с чем оно наиболее широко используется для изделий широкого потребления. Из чистого волокна и его смесей с хлопком, льном, шерстью делают тяжелые и тонкие костюмные ткани, имитирующие шерстяные, тонкие плательные ткани (типа марокена и крепдешина), сорочечное полотно, бельевые ткани, марлю, т.е. это волокно успешно применяется в производстве большинства тканей. Из вискозной штапельной пряжи изготавливают трикотажные изделия. Вата из вискозы по внешнему виду не отличается от хлопковой, но мягче ее и обладает лучшей аб-

сорбцией. Она идет на изготовление медицинских тампонов, так как легко обрабатывается антисептиками и стерилизуется без потери мягкости. Из штапельного волокна в чистом виде и в смеси с хлопком и синтетическими волокнами изготавливаются эластичная и обычная спецодежда, скатерти, ковры и т.д. Плетеная тесьма из вискозного волокна служит сальниковой набивкой, прокладочным материалом.

Вискозная непрерывная нить (вискозный шелк) употребляется в производстве всех обычных текстильных изделий, включая верхнюю и спортивную одежду, занавеси, обивочные и бельевые ткани. Однако из-за относительно малой прочности в мокром состоянии и низкой химической стойкости чистый вискозный шелк не пригоден для изготовления канатов, рыболовных сетей и других изделий, соприкасающихся с агрессивными средами; его используют только как добавку или в смесях с синтетическими волокнами.

Широко применяются так называемые ошерстненные вискозные волокна, которые благодаря добавкам (казеин, синтетические смолы) и особой обработке приобретают свойства шерсти и окрашиваются теми же красителями, что и шерсть. Ткань из таких волокон очень похожа на шерстяную по внешнему виду и на ощупь. Если в волокно ввести специальные добавки, ткань становится несъедобной для моли.

Из вискозного волокна с неуравновешенной внутренней структурой можно делать ткани с ворсом. Это так называемое извитое вискозное волокно, или *волокно E*, вырабатываемое в США и используемое, в частности, для изготовления ковров. Особенность метода его получения заключается в том, что в процессе формования, когда поверхностный слой волокна отвердел в большей степени, чем его внутренние слои, волокно подвергают вытяжке. В результате в готовом волокне макромолекулы поверхностного слоя оказываются ориентированными в большей степени, чем в центре волокна. При свободной усадке (в частности, при обработке тканей раствором едкого натра) релаксация (свертывание) макромолекул поверхностного слоя и сердцевины различна, и волокно приобретает извитость (2,3 витка на 1 см). Остальные физические и механические свойства волокна E аналогичны свойствам обычного вискозного шелка, кроме прочности, которая на 25% выше благодаря сильной вытяжке волокна при формовании. Ворсистые ткани из такого волокна устойчивы к стирке и глажению.

Химики достигли больших успехов в изучении строения и структуры высокопрочных гидратцеллюлозных волокон, что позволило заметно улучшить физические и механические свойства кордного волокна. По существу вырабатываемое сегодня высокопрочное гидратцеллюлозное волокно — совершенно новый вид волокна, хотя оно и является продуктом той же химической переработки целлюлозы. Высокоориентированные волокна (модифицированные, полинозные и пр.) идут главным образом на кордные ткани. Их применение увеличивает срок службы корда, особенно

в тяжелых условиях эксплуатации (длительный пробег, высокая скорость, большие нагрузки, плохие дороги, жаркий климат). Автопокрышки на вискозном корде служат лишь немногим меньше, чем покрышки на нейлоновом или лавсановом корде. Благодаря этому вискозное кордное волокно занимает и, вероятно, будет занимать главное место в производстве шинного корда, поскольку оно гораздо дешевле полиамидного и лавсанового. Высокопрочные вискозные волокна используются также в тканых изделиях для усиления конвейерных лент и ремней, в пожарных прорезиненных шлангах, ковровых основах, армированной бумаге, велосипедном корде, обивочных тканях, занавесях, тканях для почтовых мешков и т.д.

В последние годы стали вырабатывать пустотелые вискозные волокна для тканей, из которых делают нетонушие спасательные костюмы. В прядильный раствор вискозы перед его созреванием замешивают воздух или добавляют соду; при формировании в кислой ванне сода разлагается, и в местах выделения пузырьков углекислого газа в волокне образуются пустоты.

Основной причиной, обуславливавшей в последние годы постепенное уменьшение объема производства вискозного волокна в ряде передовых в техническом отношении стран, является вредность его производства, связанная с выделением значительного количества токсичных газов и образованием большого количества сточных вод. На 1 т получаемого вискозного волокна выделяется в результате химических процессов, протекающих при его формировании, около 0,25 т сероуглерода и 0,1—0,15 т сероводорода. Количество сточных вод на 1 т вискозного штапельного волокна составляет 350 м³. В этих водах содержится большое количество солей (в том числе солей цинка, которые нельзя даже в минимальных количествах спускать в водоемы) и серной кислоты.

Средняя мощность современного завода вискозного штапельного волокна — наиболее многотоннажного типа вырабатываемых волокон — составляет 100 т в сутки. Следовательно, на таком заводе выделяется в сутки около 25 т сероуглерода и 10 — 15 т сероводорода. Естественно, что все это количество не выделяется в атмосферу. Если бы не было установок для улавливания вредных газов и очистки сточных вод, в первую очередь от солей цинка, то заводы вискозного волокна вообще не могли бы работать.

Все эти обстоятельства значительно затрудняют дальнейшее развитие производства вискозных волокон в настоящее время, когда проблема устранения загрязнений окружающей среды и обеспечения все повышающихся требований к условиям работы на заводах приобретает большое значение.

Этот основной недостаток производства вискозного волокна по сравнению с синтетическими волокнами весьма существенен, если учесть, что при производстве основных многотоннажных типов синтетических волокон выделение вредных газов почти не имеет места, а количество сточных вод (кроме производства полиакрилонитрильного волокна) также значительно меньше.

Для радикального решения проблемы необходимо разработать и реализовать в опытном, а затем и в промышленном масштабе принципиально новые методы получения гидрофильных искусственных целлюлозных волокон.

Полинозные волокна – разновидность *вискозных волокон*, по свойствам близких к хлопковым; вырабатывают их преимущественно в виде штапельных волокон.

Стремление получить искусственное хлопкоподобное волокно впервые было реализовано в создании полинозных волокон в Японии в конце 50-х годов, а сейчас такие волокна уже вырабатываются во многих странах (США, Англия, Бельгия, Франция и др.); крупномасштабное производство полинозных волокон налаживается и в нашей стране. В больших количествах сегодня производится высокопрочное (так называемое высокомодульное и полинозное) штапельное волокно. Прочность этого волокна в сухом состоянии не только не уступает, но и превосходит прочность хлопка, а в мокром состоянии только незначительно меньше таковой. Тем самым устраняется одно из основных возражений против дальнейшего широкого развития производства искусственных волокон, постепенно заменяющих хлопок при изготовлении разнообразных высококачественных текстильных изделий массового потребления.

Получение. Полинозные волокна получают в основном по той же технологической схеме, что и обычные вискозные волокна. Их формируют из вискозы по «мокрому» способу в кислотнo-солевых осадительных ваннах. Однако технологические режимы формирования полинозных волокон и обычных вискозных волокон существенно различаются. В первом случае создают условия для получения свежесформованного волокна в гелеобразном состоянии и с высокой степенью этерификации ксантогената целлюлозы, что позволяет подвергнуть полинозные волокна значительно большей пластификационной вытяжке, чем обычные вискозные волокна.

Для получения ксантогената используется высококачественная целлюлоза с высокой степенью полимеризации (550 – 600 глюкозных единиц), большим содержанием α -целлюлозы и узким молекулярно-массовым распределением. В связи с этим образующиеся вязкие (около 150 пз) прядильные растворы формируют с пониженной скоростью. Режимы приготовления прядильных растворов для формирования вискозных и полинозных волокон также несколько различаются: их готовят в мягких условиях для предотвращения деструкции макромолекул. Мерсеризацию, измельчение и ксантогенирование щелочной целлюлозы проводят при температурах не выше 20 – 200°C. Первая слабoкислая осадительная ванна содержит H_2SO_4 – 20 – 30 г/л, Na_2SO_4 – 20 г/л и более, $ZnSO_4$ – 0,3 – 0,5 г/л водного раствора. В таких условиях ксантогенат целлюлозы разлагается медленно, а свежесформованное волокно получается в пластичном состоянии и поэтому способно подвергаться большой пластификационной вытяжке. Обычно

число зародышей, возникающих в волокне, невелико. Поэтому из них вырастают длинные лентовидные кристаллиты, которые легко ориентируются вдоль оси. Структура геля имеет вид сетки из длинных прочных кристаллитных пучков (фибрилл), взвешенных в аморфной «матрице». Аморфные области ориентированы и почти недоступны для влаги. Гели могут удлиниться на 200 – 300%, тогда как гели при получении стандартных и модифицированных волокон – только на 30 – 160%.

При формировании высокопрочного полинозного волокна к вискозе или осадительной ванне добавляют небольшое количество формальдегида. В результате способность геля к ориентации может быть повышена благодаря формальдегидным или метилольным группам, которые соединяют целлюлозные цепи временными поперечными связями и настолько укрепляют сетку, что в ряде случаев волокно можно вытягивать на 500 – 600%. Эти межмолекулярные связи, называемые гемиацетальными, отщепляются во второй, более кислой ванне, где происходит разложение ксантогената. Предполагается, что вследствие образования промежуточного соединения между ксантогенатом целлюлозы и формальдегидом разложение ксантогената целлюлозы замедляется еще в большей степени, чем при получении обычных полинозных волокон, что позволяет значительно увеличить пластификационную вытяжку и резко повысить прочность волокна.

Наряду с полинозным волокном получило развитие производство хлопкоподобного вискозного волокна с большим модулем высокоэластичности во влажном состоянии (ВВМ). Волокна этого типа формируют по технологии, близкой к получению высокопрочного вискозного кордного волокна. В этих условиях образуются волокна с относительно большими структурными элементами, обуславливающими большую жесткость волокна и более высокий модуль высокоэластичности, чем у высокопрочного вискозного корда. В некоторых странах полинозные волокна и ВВМ называются модалными волокнами.

Структура и свойства. Специфические свойства полинозных волокон определяются особенностями их структуры (наличием больших надмолекулярных структурных единиц), основные показатели которой зависят главным образом от условий формирования: доля пространственно-упорядоченной фазы от 45 до 50%, степень ориентации структурных элементов от 80 до 85%, асимметрия структурных элементов от 7,0 до 8,0. Установлено, что полинозные волокна имеют фибриллярную структуру, подобную структуре хлопковых волокон. Фибриллы расположены равномерно по всему сечению полинозного волокна и более компактно, чем в обычных вискозных волокнах. Благодаря этому полинозные волокна очень прочны, имеют малое разрывное удлинение, устойчивы к щелочам, а большой модуль высокоэластичности полинозных волокон, особенно в мокром состоянии, является одним из важнейших положительных показате-

телей, обеспечивающих сохранение размеров волокон и формы изделий, полученных из них; ткани из таких волокон не мнутся.

Структура полинозных волокон отличается от структуры обычных вискозных волокон наличием многочисленных микропустот, которые позволяют красителям и отделочным препаратам проникать в глубь волокна. В таблице 4.3 приводятся показатели свойств полинозных волокон в сравнении со свойствами ВВМ, обычных вискозных и хлопковых волокон.

Таблица 4.3

Свойства различных вискозных волокон и хлопкового волокна

Показатели	Стандартное полинозное волокно	Высокопрочное полинозное волокно	ВВМ	Обычное вискозное штапельное волокно	Хлопковое волокно
Толщина, текс	0,167 – 0,133	0,167 – 0,133	0,143 – 0,125	0,167	0,200 – 0,143
Прочность, гс/текс					
в сухом состоянии	36 – 40	50 – 70	36 – 40	18 – 23	32 – 52
в мокром состоянии	26 – 34	40 – 58	24 – 30	9 – 12	34 – 54
Относительное удлинение, %					
в сухом состоянии	8 – 12	5 – 10	14 – 16	20 – 25	10 – 12
в мокром состоянии	8 – 12	5 – 10	17 – 19	25 – 30	13 – 15
Модуль высокоэластичности в мокром состоянии, МН/м ² (кгс/м ²)	2700 – 5400 (270 – 540)	500 – 1200 (675 – 1600)	1600 – 2400 (160 – 240)	550 – 1000 (55 – 100)	950 – 2000 (95 – 200)
Растворимость в 6%-ном NaOH, %	5	3 – 5	8 – 10	12 – 18	0
Степень полимеризации целлюлозы в волокне	450 – 600	600 – 800	400 – 450	300 – 350	2000 – 3000

Недостатки полинозных волокон – высокая хрупкость и склонность к фибриллированию. Высокая хрупкость проявляется при текстильной переработке и обуславливает понижение коэффициента использования прочности волокна в пряже.

В связи с этим в ряде стран проводятся широкие исследования, направленные на получение полинозных волокон с пониженной хрупкостью.

Применение. Полинозные волокна успешно применяют для изготовления широкого ассортимента тканей взамен тонковолокнистого хлопка, так как полученная из него пряжа по свойствам приближается к пряже из гребенного хлопка. Из полинозных волокон получают тонкие ткани, обладающие высокой стабильностью формы и размеров, хорошими эксплуатационными свойствами, приятным внешним видом, шелковистостью. Высокая устойчивость к действию растворов щелочей имеет большое значение, поскольку ткани, получаемые из полинозных волокон в смеси с хлопком, подвергаются обработке щелочным реагентом при мерсеризации. Полинозные волокна широко используют в смеси с различными синтетическими волокнами. Из полинозных волокон как в чистом виде, так и в смеси с другими волокнами вырабатывают сорочечные, бельевые, плащевые, плательные, костюмные, декоративные ткани, а также технические ткани различного назначения. Полинозные волокна применяют, кроме того, для получения бельевого и спортивного трикотажа.

Наибольшее развитие производство полинозных волокон получило в Японии (торговые названия *гиполан*, *полино* и *поликот*); в небольшом объеме полинозные волокна выпускаются также в США (*зантрел*), Великобритании (*винцелл*) и других странах Западной Европы.

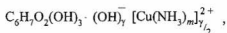
Медноаммиачное волокно. Целлюлоза растворяется в водных растворах аммиака, содержащих оксид меди. На этом основан способ получения медноаммиачных волокон. В 1891 г. Фремери и Урбан (Германия) впервые получили медноаммиачный шелк, однако качество его было весьма неудовлетворительным, поэтому он не находил практического применения вплоть до 1901 г., когда Тиле разработал метод получения медноаммиачного волокна с большой вытяжкой. Следующим важным этапом развития производства медноаммиачного волокна следует считать создание в 1940 г. в Германии метода формования и отделки волокон этого типа.

Сейчас медноаммиачное волокно выпускается в США под названием *бемсилк*, а в Германии – филаментарная нить бесконечной длины (*купреза*) и штапельное волокно (*купрама*); в небольших количествах медноаммиачное волокно изготавливается в России. Хотя абсолютное мировое производство медноаммиачного волокна все время возрастает, доля его в общей выработке химических волокон незначительна по сравнению с долей вискозного волокна.

Сначала медноаммиачное волокно делали только из хлопкового пуха, но позднее стали использовать древесную целлюлозу. Применяемая для производства медноаммиачного волокна целлюлоза должна иметь степень полимеризации не ниже 800 – 1000 и содержать не более 3,0 – 3,5% низкомолекулярных фракций, так как в противном случае получаются волокна пониженной прочности. Перед растворением целлюлозу для повышения ее

реакционной способности измельчают и увлажняют (добавляют до 100% воды от массы сухой целлюлозы).

Получение. Приготовление прядильного раствора заключается в растворении химически очищенной или облагороженной древесной целлюлозы в медноаммиачном растворе. Последний получают из гидроксида или основных солей меди и концентрированного раствора аммиака (содержание NH_3 не менее 25%), взятого в избытке. В результате реакции между компонентами раствора образуется основание — куприаммингидрат $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_m(\text{OH})_2]$, где $m \leq 4$, которое в воде и растворах аммиака диссоциировано на 65 – 70%. При взаимодействии этого основания с целлюлозой образуется сложное комплексное соединение, которое может быть описано суммарной формулой



где γ — число OH -групп в 100 элементарных звеньях макромолекулы целлюлозы, связанных с OH^- ионами. Обычно значение γ производственных прядильных растворов колеблется от 200 до 220, а содержание целлюлозы в растворе — от 7,5 до 11%.

Прядильные растворы приготавливают двумя способами: однофазным и двухфазным. По первому из них водный кислый раствор медного купороса нейтрализуют раствором соды или аммиака. Осажденный гидроксид меди промывают, отжимают и смешивают с концентрированным раствором аммиака. В полученной смеси при 15 – 20°C и интенсивном перемешивании растворяют влажную целлюлозу.

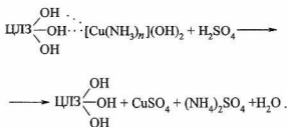
По двухфазному способу прядильный раствор готовят с использованием основной соли меди — $5\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuSO}_4$. Для этого водный кислый раствор медного купороса частично нейтрализуют содой или аммиаком, добавляя лишь $5/7$ от необходимого количества основания. Высадившуюся основную соль меди смешивают с концентрированным раствором аммиака и загружают в эту смесь влажную целлюлозу. При этом целлюлоза набухает и лишь частично переходит в раствор. Затем в растворитель добавляют NaOH для перевода основной соли в гидроксид меди. После этого происходит полное растворение целлюлозы.

После тщательного перемешивания прядильные растворы, полученные по первому и второму способу, фильтруют и удаляют из них пузырьки воздуха, вместе с которыми улетучивается около 30 – 40% аммиака. При этом раствор становится более стабильным, и облегчается формирование из него волокна по водному способу, а степень полимеризации целлюлозы снижается до 400 – 450.

Прядильный раствор, полученный по второму способу, отличается более высокой (примерно на 20%) вязкостью и меньшей стойкостью к обработке водой при формовании.

Медноаммиачные волокна формуют по мокрому двухванному способу. При *водном способе формования* прядильный раствор подается к никелевой фильере и продавливается через отверстия сравнительно большого диаметра (около 0,8 мм). Струйки раствора поступают в стеклянную воронку осадительной ванны, в которую подается подкисленная вода. Здесь струйки раствора, содержащие остатки аммиака и меди, превращаются в пластичные волоконца. Одновременно вода частично разлагает медно-целлюлозный комплекс. На участке между фильерой и нижним концом воронки полужидкое волокно подвергается вытяжке в несколько сот раз. Этот способ носит название «формование в висячем столбе жидкости». Из фильеры выходит одновременно много волоконца, например 575, поэтому на приемном барабане образуется жгут, который можно непосредственно перерабатывать на трикотажных машинах. В других случаях нити с 4 – 6 барабанов перематывают на один общий барабан, а затем используют для изготовления тканей. Выходящее из воронки волокно поступает во вторую ванну (1,5 – 2,0%-ный раствор H_2SO_4).

Щелочной способ формования медноаммиачных волокон осуществляют на тех же прядильных машинах и в тех же условиях, что и формование *вискозного волокна*. Прядильный раствор из фильеры поступает в первую ванну (раствор NaOH концентрацией 40 г/л), в котором медноаммиачные комплексные соединения целлюлозы превращаются в нерастворимую меднонатронную целлюлозу с соотношением (по массе) $C_6H_{10}O_5 : Cu : Na \approx 1,0 : 0,5 : 0,5$. Затем волокно поступает во вторую ванну (раствор H_2SO_4), где формование заканчивается. При действии разбавленного раствора серной кислоты происходит разложение соединения по схеме:



В результате этого регенерируется целлюлоза и образуются в качестве побочных продуктов CuSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Дополнительное количество сульфата аммония получается также при взаимодействии аммиака, использованного в качестве растворителя, с серной кисло-

той. Никаких вредных газов при получении медноаммиачного волокна не выделяется.

Операции по отделке и сушке медноаммиачных волокон, полученных различными способами формования, примерно одинаковы. Текстильные нити или штапельные жгуты обрабатывают слабым раствором H_2SO_4 для удаления меди, промывают, обрабатывают мылом или авиважным составом и сушат при $65 - 75^\circ C$. Если необходимо получить волокна повышенной мягкости, эти операции повторяют. Штапельные жгуты режут на отрезки $30 - 40$ мм (при переработке по хлопко-прядильной системе) или $60 - 100$ мм (при переработке по шерстяным системам) и дополнительно разрыхляют.

При формовании медноаммиачных волокон по обоим способам выделяются менее вредные продукты и в меньших количествах, чем при получении вискозного волокна. Однако большие расходы меди, аммиака и воды (особенно при формовании медноаммиачных волокон водным способом) обуславливают необходимость проведения дополнительных операций для полной регенерации меди, аммиака и очистки воды.

В Германии вырабатывают высокопрочное медноаммиачное волокно для производства кордной нити. Метод получения такого волокна примерно тот же, что и высокопрочного вискозного: замедленное формование для образования однородной структуры волокна, вытягивание волокна в пластичном состоянии и на последней стадии (аналогично разложению ксантогената в вискозной кордной нити) разложение комплексного соединения меди и аммиака (куприаммингидрата) с целлюлозой.

Свежесформованную нить вытягивают в осадительной ванне на $200 - 350\%$ и затем обрабатывают 7% -ной соляной кислотой для разложения комплексного соединения и удаления меди. Нить имеет прочность $54 - 69$ кг/мм² в сухом состоянии и $30 - 54$ кг/мм² в мокром; удлинение в первом случае $- 8 - 12\%$, во втором $- 10 - 15\%$. Устойчивая к многократным деформациям и истиранию нить используется для технических изделий.

Свойства. Особенность медноаммиачного метода заключается в том, что он дает возможность получать при водном способе формования гидратцеллюлозные нити, поперечное сечение которых не более 2 мкм, тогда как хлопковое волокно имеет диаметр не менее 15 мкм, а натуральный шелк $- 18$ мкм. Это самые тонкие из всех известных химических волокон. Такая, пользуясь термином текстильщиков, «высокая тонина» элементарного волокна придает тканям из медноаммиачного шелка особую мягкость и драпируемость, как у натурального шелка; эти изделия обладают приятным, приглушенным блеском. Однако, если требуется, медноаммиачному волокну можно придать сильный блеск (волокно *glitter*, США). Кроме того, медноаммиачные волокна обладают равномерной структурой, низкой плотностью, высокой скоростью окрашивания, эластичностью, но

невысокой прочностью. Так, разрывная прочность медноаммиачного волокна составляет 14 кг/мм^2 при разрывном удлинении 12%. В мокром состоянии прочность снижается до 7 кг/мм^2 при удлинении 25%. В стандартных условиях волокно поглощает 11% влаги, оно легко горит и темнеет при нагреве до 180°C ; под действием солнечных лучей волокно деструктурируется и теряет прочность. По химической стойкости оно не отличается от вискозного: растворяется в сильных щелочах, но устойчиво к действию слабых оснований.

Свойства медноаммиачных волокон, формируемых по щелочному способу, аналогичны свойствам вискозных волокон. Наличие ориентированного поверхностного слоя в структуре таких волокон затрудняет диффузию красителей в глубь волокон и уменьшает их эластичность и мягкость. Однако прочность медноаммиачных волокон щелочного формирования обычно несколько выше, чем у волокон, получаемых по водному способу.

Применение. Медноаммиачные волокна находят разнообразное применение. Например, штапельные волокна пригодны для смесей с шерстью, поэтому их применяют в основном для производства ковров и сукна, а тонкие комплексные нити (медноаммиачный шелк) чаще идут на изготовление потребительских изделий высшего качества: чулок и трикотажного белья; такие чулки и белье так тонки, что кажутся прозрачными. Для технических целей медноаммиачные волокна почти не применяют из-за низкой прочности, хотя уже известны способы получения нитей с достаточно большой прочностью – до 55 кг/мм^2 .

Стоимость медноаммиачных волокон несколько выше, чем вискозных волокон, главным образом из-за высокой стоимости химически очищенной хлопковой или высокооблагороженной древесной целлюлозы.

Несмотря на принципиальную простоту метода и, главное, почти полную безвредность, производство медноаммиачного искусственного целлюлозного волокна не получило широкого промышленного применения. Снижение масштабов производства медноаммиачного волокна объясняется следующими причинами:

1. Несовершенство технологического процесса производства. Низкие скорости формования, незначительное число отверстий в фильере (в 5 – 6 раз меньше, чем в фильере, применяемой для формования вискозного волокна) обуславливали соответственное снижение производительности одного прядильного места при производстве штапельного волокна. Многостадийный и малорациональный в отношении аппаратного оформления процесс отделки. Указанные причины резко снижали эффективность и технико-экономическую обоснованность производства этого волокна по сравнению с вискозным.

2. Значительный расход меди в результате неполной ее регенерации. При получении прядильного раствора расходуется около 400 кг меди на 1 т целлюлозы, и при регенерации 90%, что имело место еще 10 – 15 лет

назад, ее расход составлял около 40 кг на 1 т волокна. Достаточно высокая цифра, учитывая ограниченные ресурсы меди. Это обстоятельство и являлось одним из основных аргументов против организации массового производства указанного типа искусственного волокна.

В последние годы положение резко изменилось. Благодаря усовершенствованию процесса регенерации на ионообменных смолах и повышению общей культуры производства процент регенерации меди на действующих предприятиях повысился до 99%, а в Японии, по имеющимся данным, — даже до 99,9%.

Снижение удельного расхода меди с 40 до 4 кг, а тем более до 0,4 кг на 1 т волокна коренным образом меняет экономику производства и устраняет это существенное возражение.

Другие модификации гидратцеллюлозных волокон. Помимо получения эфиров целлюлозы, существуют и другие, достаточно эффективные химические способы модификации свойств целлюлозных волокон. Все они основаны главным образом на взаимодействии химических агентов с гидроксильными группами целлюлозного волокна, т.е. на реакциях типа этерификации целлюлозы. Подобной модификации подвергают и хлопковые, и вискозные волокна. Преимуществом модификации первого волокна является сохранение фибриллярной структуры хлопка и спиралевидного расположения в нем макромолекул целлюлозы.

Из более поздних методов химической модификации целлюлозы можно выделить ацелирование и цианэтирование. Например, хлопковые волокна подвергают частичному ацелированию в готовом виде; при этом в реакцию вступает $\frac{1}{3}$ свободных гидроксильных групп, что соответствует образованию моноацетата. В результате показатели волокон по окрашиваемости, влагопоглощению и устойчивости к биохимическим воздействиям заметно повышаются, приближаясь к показателям полностью ацелированного волокна. Это объясняется тем, что фибриллярная структура внутри волокна сохраняется, а его поверхность превращается фактически в триацетилцеллюлозную.

При цианэтировании целлюлозные волокна обрабатывают акрилонитрилом; реакция при этом идет по следующей схеме:



Поскольку целлюлоза содержит много гидроксильных групп, реакция цианэтирования протекает легко, особенно если исходным продуктом служит целлюлоза, обработанная щелочью. При полном цианэтировании образуется цианэтированная целлюлоза, в которой содержится 13,1% азота. Однако это приводит к снижению абсолютной прочности нити. На практике цианэтирование ведут обычно до 3%-ного содержания азота, что со-

ответствует в среднем замещению одной гидроксильной группы в двух глюкозных остатках. Такие цианэтилированные волокна устойчивы к действию микроорганизмов и на 40% более стойки к истиранию, чем гидратцеллюлозные; они хорошо окрашиваются и теплостойки.

Кроме акрилонитрила, с целлюлозой образуют простые эфиры и многие производные моноолефинов: кислоты, сложные эфиры, альдегиды и кетоны, в частности акролеин $\text{CH}_2 = \text{CHCHO}$ или метилвинилкетон $\text{CH}_2 = \text{CHCOCH}_3$. Первоначально именно эти соединения использовали для взаимодействия с целлюлозой, и лишь позже их вытеснил акрилонитрил. В волокно перерабатывают смешанные эфиры целлюлозы, например ацетобутираты, эфиры целлюлозы и муравьиной кислоты (формиаты целлюлозы) и др.

В настоящее время в России, США, Японии и других странах вырабатывается множество видов волокна на основе привитых сополимеров целлюлозы и виниловых мономеров. Подобным образом пытаются скомбинировать наиболее благоприятные свойства гидратцеллюлозных волокон (влагопоглощаемость, гигиеничность) со свойствами виниловых полимеров (негорючесть, несминаемость, бактерицидность).

Большие работы по модификации целлюлозных волокон проводились еще в СССР З.А. Роговиным с сотрудниками. В частности, ими были исследованы условия синтеза привитых сополимеров целлюлозы с полиакрилонитрилом и другими виниловыми полимерами. Для прививки были использованы пары мономеров (акрилонитрила, метилметакрилата); инициаторами прививки служили вещества, разлагающиеся с образованием свободных радикалов. Показано, что прививка идет за счет переноса кинетической цепи, т.е. полимеризационного процесса на целлюлозу, а также изучено влияние стерического фактора на процесс – объема первичных атакующих радикалов. Особенно эффективная прививка (60 – 90%) наблюдалась в присутствии инициаторных систем, разлагающихся с образованием гидроксильных радикалов. Посредством ацетилирования привитых сополимеров целлюлозы в гетерогенной среде были получены сополимеры триацетата целлюлозы и полиметилвинилпиридина.

В лаборатории З.А. Роговина были также синтезированы негорючие фосфорсодержащие вязкозные и полиакрилонитрильные волокна путем взаимодействия диметилфосфина с введенными в макромолекулы альдегидными группами. Кроме того, им удалось получить из привитого сополимера метакролеина и акрилонитрила (фактически сильно разветвленного полиакрилонитрила) волокно, прочность которого несколько не уступает прочности волокна из неразветвленных макромолекул.

Этот факт, так же как и факт получения волокон из привитых сополимеров целлюлозы, опровергает ранее принятую «теорию», что для получения волокон пригодны только неразветвленные полимеры. В Японии, например, в последние годы научились прививать к вязкозному штапельно-

му волокну до 100% акрилонитрила. Полученное волокно устойчиво против микроорганизмов и плесени, очень упруго.

4.1.2.4. Эфиrhoцеллюлозные волокна

Ацетатные волокна – искусственные волокна, формируемые из ацетатов целлюлозы. Первые эфиrhoцеллюлозные волокна были получены, как уже говорилось, из нитрата целлюлозы – продукта обработки древесной и хлопковой целлюлозы азотной кислотой. Мысль о получении волокон из другого эфира целлюлозы – ацетилцеллюлозы – зародилась в 1894 г. Изобретатели вискозы Кросс и Бивен установили, что реакция образования ацетилцеллюлозы, открытая в 1869 г. Штутценбергером, легко протекает до образования триацетата, если к уксусному ангидриду добавить обезвоживающее вещество (катализатор) – серную кислоту или хлорид цинка. Триацетат целлюлозы легко растворяется в хлороформе, но получить из таких растворов хорошее волокно не удалось. Позднее, в 1903 г., было найдено, что продукт частичного омыления триацетата целлюлозы, содержащей 250 ацетатных групп на 100 глюкозных остатков целлюлозы, перестает растворяться в хлороформе, но зато приобретает растворимость в ацетоне, гораздо более дешевом и доступном растворителе для производства волокна.

Первое ацетатное волокно появилось на мировом рынке в 1921 г. Оно явилось результатом многолетних трудов американских ученых и технологов, которые под руководством Дрейфуса работали над изысканием способов использования больших запасов ацетилцеллюлозы, оставшихся после первой мировой войны. Во время этой войны ацетилцеллюлозу использовали в авиации: плоскости самолетов обтягивали тканью, пропитанной ацетоновым раствором ацетилцеллюлозы; это делало их плотными и воздухопроницаемыми. Затем ацетатные волокна стали производить в странах с развитой нефтехимической промышленностью (США, Англия, Франция, Германия).

Получение. Сырьем для производства ацетатного волокна служат целлюлоза (из хлопка или древесины), уксусный ангидрид и ацетон. Из целлюлозы, обработанной смесью уксусного ангидрида и уксусной кислоты в присутствии небольшого количества серной кислоты, образуются рыхлые хлопья ацетилцеллюлозы (техническое название ацетатов целлюлозы).

В зависимости от требований, предъявляемых к ацетатным волокнам, для их производства используется *ацетилцеллюлоза* различной степени этерификации: 1) триацетат целлюлозы, для которого $\gamma = 290 - 300$ (γ – число замещенных ОН-групп в 100 элементарных звеньях макромолекулы целлюлозы); соответствующее волокно называется **триацетатным** и 2) частично омыленный триацетат целлюлозы («вторичная аце-

тилцеллюлоза») с $\gamma = 240 - 260$, волокна из которого обычно и называются ацетатными.

Технология производства *ацетатного волокна* значительно проще, чем других типов химических волокон, и состоит из следующих основных стадий:

- 1) приготовление прядильного раствора, выбор растворителя для которого определяется химическим составом исходной ацетилцеллюлозы;
- 2) формование сухим или мокрым способом в зависимости от вида получаемого волокна;
- 3) отделка – кручение, замасливание;
- 4) сортировка и упаковка.

Первая стадия процесса делится на три этапа:

- а) растворение ацетилцеллюлозы (получение прядильного раствора),
- б) фильтрация,
- в) обезвоздушивание прядильного раствора.

В отличие от методов получения других искусственных целлюлозных волокон (вискозного и медноаммиачного) при формовании ацетатного волокна никаких химических превращений не происходит, поэтому получаемое волокно по химическому составу не отличается от исходной ацетилцеллюлозы.

В настоящее время ацетатное волокно получают формованием только из растворов, хотя принципиально возможно осуществить метод формования из расплава. Однако в последнем случае требуется применение сравнительно высоких температур (выше 300°C), при которых ацетилцеллюлоза разлагается.

Выбор растворителей для получения прядильных растворов ацетилцеллюлозы определяется химическим составом исходной ацетилцеллюлозы. Частично омыленная ацетилцеллюлоза, в отличие от исходной триацетилцеллюлозы, растворяется в ацетоне. Это и явилось одной из основных причин, определивших целесообразность частичного омыления триацетилцеллюлозы. Поэтому при производстве ацетатного волокна растворителем для вторичной ацетилцеллюлозы служит ацетон или его смесь с небольшим количеством (5%) воды.

Концентрация ацетилцеллюлозы в прядильном растворе зависит от выбранного метода формования волокна. При сухом способе она составляет 20 – 25% (вязкость раствора – 800 – 1500 пз), при мокром – 10 – 12% (вязкость раствора – 100 – 200 пз). Концентрированные растворы ацетилцеллюлозы вполне устойчивы и сохраняются в течение длительного времени без изменения физико-химических свойств раствора и химического состава растворенной ацетилцеллюлозы. Полученный прядильный раствор – густая, почти бесцветная, малоподвижная жидкость, которую подвергают тщательной фильтрации (2 – 3 раза) для удаления нерастворимых примесей или на-

бухших частиц ацетилцеллюлозы, а затем выдерживают в течение 24 – 36 ч для удаления пузырьков воздуха.

Выбор способа формирования ацетатного волокна из растворов (сухой или мокрый) в значительной степени зависит от вида получаемого волокна. При производстве филаментной нити применяется только сухой способ, когда струйки раствора, вытекающие из отверстий фильеры, расположенной в верхней части прядильной машины, поступают в обогреваемую трубу (шахту) длиной 5 – 7 м, внутрь которой подается нагретый до 60 – 80°C воздух. При этом из струек раствора испаряется ацетон, и образуются твердые ацетилцеллюлозные нити; по выходе из шахты их наматывают на бобину или принимают на веретено. Скорость формирования достигает 400 – 550 м/мин, так что нить находится в шахте всего лишь около 0,5 сек. Полученный шелк не требуется промывать и сушить – его подвергают крутке и перемотке.

Из ацетатного волокна вырабатывают очень прочное гидратцеллюлозное волокно *фортизан*, по свойствам близкое к полинозному волокну. При получении фортизана ацетатное волокно подвергают десятикратной вытяжке в пластифицирующей среде, а затем омыляют. Наилучшие результаты получены при вытяжке свежесформованного ацетатного волокна в среде насыщенного водяного пара при 100°C или в воде (под давлением) при 200°C. Омыляют вытянутое волокно 1%-ным водным раствором NaOH, раствором метиламина или алифатическими основаниями.

Штапельное ацетатное волокно формуют как по сухому, так и по мокрому способу. Однако формирование штапельного волокна по мокрому способу пока осуществлено в производственных условиях только при получении триацетатного волокна в двух вариантах.

Триацетатное волокно. Если на ранних стадиях производства ацетатного волокна растворимость продукта в ацетоне являлась фактором, определявшим использование именно вторичной ацетилцеллюлозы, а не триацетата целлюлозы, то сейчас это положение коренным образом изменилось. Применение кипящего при более низкой температуре (42°C), чем ацетон (57°C), растворителя – метилхлорида CH_2Cl_2 – позволило формировать триацетатные волокна непосредственно из триацетилцеллюлозы.

По одному варианту триацетат целлюлозы, имеющий вид хлопьев или волокнистой массы, растворяют в смеси метилхлорида и метилового или этилового спирта (90 : 10). Волокно формуют на таких же установках, что и ацетатное волокно, но при более низкой температуре; скорость формирования 350 – 550 м/мин. Из фильеры волокно поступает в осадительную ванну – метиловый спирт, содержащий некоторое количество растворителя (метилхлорида) для замедления скорости осаждения и, соответственно, повышения равномерности структуры получаемого волокна. Этот способ реализован, в частности, в США (волокно *арнель*). По другому варианту используют растворы триацетилцеллюлозы в ацетилирующей смеси, так называемом «сиропе». Этот способ реализован в производственных условиях во

Франции, а в опытном масштабе в России и является наиболее дешевым методом получения ацетатного штапельного волокна.

После осаждения волокно тщательно отмывается от компонентов прядильной ванны, удерживаемых волокном, замасливается, а затем сушится. При переработке штапельного волокна в пряжу в чистом виде или в смеси с другими волокнами крайне желательно, а в некоторых случаях необходимо повысить так называемую сцепляемость волокна, а тем самым и прочность пряжи. Для этого гладкое волокно необходимо сделать извитым, что достигается механической обработкой сухого термопластичного волокна или (при формировании волокна по мокрому способу) специальной химической обработкой.

При производстве ацетатных волокон не происходит выделения вредных газов и нет сточных вод, поэтому они являются единственным типом химических волокон, в процессе получения которых нет мокрых обработок, то есть отсутствует вообще расход воды на технологические операции. Поэтому расширение производства ацетатных волокон, используемых в основном для изготовления изделий массового применения, является одним из перспективных вариантов при решении проблемы обезвреживания производства искусственных волокон.

Свойства. Механические свойства ацетатного волокна сравнительно невысоки. Прочность ацетатной нити 11 – 13 кг/мм², что значительно ниже, чем у вискозной нити и синтетических волокон. Потеря прочности в мокром состоянии определяется химическим составом волокна, т.е. степенью его этерификации. Чем выше степень этерификации, тем меньше набухание в воде и тем, соответственно, меньше потеря прочности в мокром состоянии. Поэтому триацетатное целлюлозное волокно теряет в мокром состоянии 10 – 15% прочности, а обычное ацетатное волокно 35 – 40%. Относительное удлинение ацетатной и триацетатной нитей примерно одинаково и составляет 20 – 25% (в мокром состоянии на 2 – 3% выше). Макромолекула ацетилцеллюлозы в равновесном состоянии менее вытянута, чем макромолекула целлюлозы, и поэтому эластичные свойства (значения обратимых удлинений) ацетатного волокна в 2 – 2,5 раза выше, чем вискозного волокна, что и обуславливает более низкую сминаемость изделий из ацетатного волокна. Однако при удлинении свыше 25% волокно пластически течет, и деформация изделий обратима не полностью.

Гигроскопичность ацетатного волокна зависит от количества свободных ОН-групп в макромолекуле, т.е. от степени этерификации целлюлозы. Триацетатное волокно, почти не содержащее свободных ОН-групп, при нормальной относительной влажности сорбирует 2,5 – 3,0% влаги, в то время как обычное ацетатное волокно в тех же условиях поглощает 6 – 7% влаги. Ацетатные волокна характеризуются недостаточно высокой термостабильностью. Выше 160 – 170°С изменяется форма изделий, изготовленных из этих волокон. При 210 – 220°С начинается термический

распад ацетатных волокон, что проявляется в их постепенном потемнении. При температуре выше 230°C волокно плавится и разлагается. Поэтому изделия из ацетатного волокна можно гладить только через увлажненную ткань, чтобы температура не превышала 100°C . Более высокой термостабильностью обладает триацетатное волокно; его температура плавления – 300°C .

Характерная особенность изделий из ацетатного волокна – способность пропускать ультрафиолетовые лучи. Ацетатное волокно хорошо окрасивается многими красителями. В тканях из его смеси с другими волокнами это свойство ацетатного волокна используется для получения колористических эффектов. Для крашения ацетатного волокна используют специальные типы красителей, так называемые ацетатные, или дисперсные; красители, которые применяют для крашения волокон из целлюлозы или гидратцеллюлозы, для ацетатного волокна непригодны.

Триацетатные волокна, как и ацетатные, устойчивы к действию микроорганизмов, моли, имеют хорошие электроизоляционные свойства, светостойки, но не устойчивы к действию разбавленных кислот и щелочей, так как ацетаты целлюлозы, как и другие ее сложные эфиры, легко подвергаются гидролизу, особенно при повышенных температурах. Это обстоятельство необходимо учитывать при стирке изделий из ацетатного волокна, применяя только нейтральные моющие вещества.

Плотность ацетатных волокон меньше плотности целлюлозных волокон и снижается с повышением степени этерификации целлюлозы; она составляет $1,28 - 1,32 \text{ г/см}^3$. Низкое значение начального модуля (удельная нагрузка, вызывающая удлинение волокна на 1% исходной длины) ацетатных и триацетатных волокон, за исключением фортизана, определяет шелковистость и мягкость волокна, делает его приятным на ощупь, а ткани из таких волокон хорошо драпируются. Нити из триацетатного волокна могут быть очень тонкими и эластичными, что позволяет вырабатывать из них изящные изделия, похожие на изделия из натурального шелка. Кроме того, ткань из триацетатного волокна быстро высыхает и не нуждается в глажке; гофрированные складки, заложенные на такой ткани, хорошо сохраняются даже после стирки.

Триацетатное волокно дешевле ацетатного. Однако, по мнению специалистов, оно не заменит полностью ацетатное волокно, так как последнее более гигроскопично и, следовательно, более пригодно для изготовления белья, одежды и плательных тканей.

Существенные недостатки ацетатного волокна – низкая устойчивость к истиранию (по этому показателю ацетатное волокно уступает всем другим волокнам) и легкая электризуемость, что затрудняет их переработку и вызывает претензии к готовым изделиям, особенно в ассортименте нижнего дамского белья, в котором эти волокна получили широкое применение. Благодаря низкому начальному модулю получаемые изделия легко дефор-

мируются, теряют форму. После приложения механических воздействий, в частности при стирках, образуются «заломы» (складки), которые, не изменяя механических свойств материала, значительно ухудшают внешний вид изделий, а ведь эстетические требования приобретают сегодня все большее значение. Устранение этих недостатков возможно методами структурной и химической модификации волокна, в частности, путем синтеза привитых сополимеров ацетатов целлюлозы с небольшими количествами (не более 15%) синтетического полимера, содержащего определенные типы полярных функциональных групп. Такие сополимеры растворимы в тех же растворителях, что и ацетаты целлюлозы. Получаемые из них волокна характеризуются повышенной устойчивостью к истиранию и значительно меньшей электризуемостью.

Установлено, что свойства ацетатных волокон, особенно триацетатных, можно улучшить путем их непродолжительного прогрева. Например, в результате прогрева триацетатного волокна в течение 30 – 60 сек при 25 – 210°C значительно повышается его устойчивость к сминанию.

Прочность ацетатных волокон можно повысить до 30 – 35 кг/мм², т.е. в 2,5 – 3 раза, повышая молекулярную массу ацетилцеллюлозы или увеличивая концентрацию паров растворителя в шахте выше верхнего предела взрывоопасности. В этих условиях формирование волокон происходит значительно медленнее, волокно дольше сохраняется в пластическом состоянии, что обеспечивает более значительную его ориентацию в результате вытягивания.

Применение. Из эфиров целлюлозы наибольшее применение нашло только ацетатное волокно, обладающее весьма ценными свойствами: дешевые изделия из этого волокна имеют красивый внешний вид, эластичны, совершенно не мнутся и прочнее вискозных. По сравнению с вискозным шелком производство ацетатного шелка менее трудоемко. Кроме того, в нем отсутствуют процессы, связанные с выделением сероуглерода и сероводорода, неизбежные в вискозном производстве. Небольшой объем выработки ацетатного волокна в нашей стране объяснялся отсутствием дешевого сырья. Сейчас благодаря организации производства уксусного ангидрида из ацетилена, получаемого из природного или попутного газа, создана богатая сырьевая база для производства ацетатного волокна.

Ацетатные волокна используют преимущественно для изготовления разнообразных трикотажных изделий (нижнее дамское белье, платья, блузки, рубашки, плиссированные изделия) и подкладочных тканей. Ацетатные нити широко используют в смеси с другими волокнами при изготовлении плательных тканей. Например, в смеси с хлопком они идут на изготовление жестких изделий: при проглаживании ткани ацетатные нити плавятся и вся ткань становится жесткой. Так изготавливают, в частности, твердые воротнички мужских рубашек. Из триацетатного штапельного волокна в чистом виде и в смесях с шерстью вырабатывают ткани для верхнего платья,

летних костюмов, для плиссированных и гофрированных предметов женской одежды.

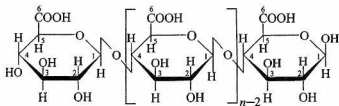
Ацетатное волокно термопластично, поэтому ткань из него можно резать на узкие ленты горячими ножами; при этом образуется ровно оплавленная кромка. В последнее время, используя такое свойство ацетатов целлюлозы, путем специальной обработки получают эластичные нити (*эластик*), которые могут быть использованы, как и синтетические волокна, для изготовления так называемых безразмерных изделий.

Из-за низкой прочности ацетатное волокно почти не используют для технических целей. Исключение составляет применение триацетатных нитей, обладающих сравнительно высокой гидрофобностью, в качестве электроизоляционного материала для обмотки проводов. Из ацетатных волокон изготавливают ткани, устойчивые к микроорганизмам и плесени, а также особого рода бумагу. В 70-х годах З.А. Роговин предложил получать антимикробное ацетатное волокно путем добавки в прядильные растворы гексахлорофена (см. *разд. 4.1.5. Медицинские нити*).

Стоимость ацетатного волокна невысока. Продажная цена филаментной ацетатной нити высоких номеров в большинстве стран и, в частности, в США не превышает цены наиболее дешевого и доступного химического волокна – вискозной нити. Указанное обстоятельство, наряду с простотой технологического процесса и безвредностью производства, определяет целесообразность широкой промышленной выработки этого типа искусственных волокон, несмотря на их сравнительно невысокие механические свойства.

4.1.2.5. Альгинатное волокно

Альгинатное, или альгиновое волокно – искусственное волокно, получаемое из альгината натрия, выделяемого из бурых морских водорослей (*Phodophyceae*). В конце XIX века Стенфорд впервые открыл в составе некоторых морских растений альгиновую кислоту



В настоящее время единственным сырьевым источником для получения альгиновой кислоты и ее солей (альгинатов) являются морские водоросли – *ламинарии*, в которых ее содержание колеблется от 15 до 30

росли – *ламинарии*, в которых ее содержание колеблется от 15 до 30 %; в наземных растениях эти соединения до сих пор не найдены.

Свойства и применение альгинатов. Альгиновая кислота представляет собой длинные цепи полиуроновых кислот, образующих волокна. Они состоят из двух различных мономерных единиц (маннуровой и гулуровой кислот), чередующихся в разных соотношениях.

Как и большинство природных полимеров альгиновая кислота нерастворима в воде и в большинстве органических растворителей. Однако она обладает способностью адсорбировать воду в количестве почти в 300 раз больше собственного веса. Кроме того, для альгиновой кислоты характерны ионообменные свойства. Несколько иначе ведут себя некоторые соли альгиновой кислоты: альгинаты калия и натрия в воде образуют коллоидные растворы. Поэтому широкое использование альгинатов определяется, в первую очередь, их способностью к набуханию и вязкостью образующихся систем.

Установлен ряд катионов металлов в порядке возрастания их сродства к альгиновой кислоте. Например, катионы свинца, меди, бария, стронция имеют большее сродство к альгиновой кислоте, чем катионы натрия. Поэтому катионы свинца могут вытеснить из альгината катионы натрия, а сами при этом прочно связываются с альгиновой кислотой. Этот механизм лежит в основе вывода из организма тяжелых металлов, ионы которых способны проникать через оболочку внутрь клеток и тем самым мешать нормальному протеканию различных биохимических процессов. Оболочка клетки (мембрана) не может в полной мере защитить ее от такого проникновения. Введенная в организм альгиновая кислота способна связывать проникшие ионы, а клетка при этом выделяет образовавшиеся альгинаты на поверхность. Таким образом, клетка непрерывно вырабатывает альгиновую кислоту и тем самым очищается от токсичных для нее ионов металлов. Благодаря этому соли альгиновой кислоты обладают превосходными противорадиационными свойствами: они избирательно связывают и выводят из организма, например, ионы стронция. При этом оказалось, что катионы стронция вне зависимости от того, стабильный это элемент или радиоизотоп, обладают одинаковым специфическим сродством к альгинатам. Последние на уровне желудочно-кишечного тракта связывают изотопы стронция, а взамен отдают ионы кальция. Таким образом, альгинаты, подобно магниту, выводят из организма не только тяжелые металлы, но и радиоизотопы.

Другое важнейшее качество альгинатов заключается в том, что помимо ионов металлов они сорбируют через стенку кишечника циркулирующие в крови иммунные комплексы и делают тем самым их неактивными. Если таких иммунных комплексов в крови образуется чрезмерное количество,

* Иммунный комплекс – это конгломерат, состоящий из антигена (белкового участка микробной стенки чужеродного вещества) и выработанного иммунной системой особого белка – иммуноглобулина (его называют антителом).

ство, организм не успевает от них очиститься; они повреждают сосудистую стенку мельчайших кровеносных сосудов практически во всех органах и вызывают воспалительную реакцию организма. Это происходит при многих заболеваниях: бронхиальная астма, ревматизм, ревматоидный артрит, гломерулонефрит, хронический гепатит, миастения, аутоиммунная анемия, тромбоцитопения и др.

Кроме того, альгинаты способны сорбировать (связывать) избыточное количество особого класса иммуноглобулинов (Е), повинных в развитии острых аллергических реакций и заболеваний.

И, наконец, уже давно экспериментально и клинически установлено, что соли альгиновой кислоты при приеме внутрь обладают антацидными свойствами (снижают агрессивность желудочного сока). Они способны останавливать местные кровотечения и стимулировать заживление язвенных поражений слизистых желудка и кишечника. В основе механизма этих процессов лежит реакция нейтрализации альгинатом натрия соляной кислоты желудочного сока. Образующаяся при этом в виде вязкого геля альгиновая кислота обволакивает слизистую оболочку желудка, предохраняя ее от дальнейшего воздействия соляной кислоты и пепсина и тем самым останавливая кровотечение. Учитывая это, в настоящее время альгинаты широко применяют в пищевой, фармацевтической промышленности в качестве безопасных загустителей, наполнителей, а также для производства альгинатного волокна.

Получение и свойства волокон. Альгинатное волокно формируют из 8 – 9%-ного раствора альгината натрия, в который добавляют бактерицидные вещества, на прядильной машине, применяемой для производства *вискозных волокон* (мокрый метод формования). Осадительной ванной служит 1 н. раствор CaCl_2 . Полученное волокно состоит из альгината кальция. Альгинатное волокно замазывают, сушат и наматывают на бобины. Из отходов, образующихся при формовании, выделяют альгинат натрия, который возвращают в производство.

Прочность альгинатного волокна в сухом состоянии не ниже, чем вискозного волокна; прочность мокрого альгинатного волокна значительно меньше. Альгинатное волокно негорюче и приятно на ощупь. Специфическое свойство этого волокна – растворимость в слабощелочных растворах мыла, что препятствует его использованию для изготовления текстильных изделий, подвергающихся стирке.

Альгинатное волокно применяют для изготовления нетоксичной хирургической марли и ваты, которые обладают кровоостанавливающим свойством, а в сочетании с другими волокнами – при производстве гипюра, ажурных шерстяных изделий, ткани типа «астраханская мерлушка» и т.д.

Промышленный выпуск альгинатного волокна был освоен в 1939 г. в Великобритании, которая в настоящее время является единственной страной, производящей альгинатные волокна.

4.1.3. Природные волокна животного происхождения

Волокна животного происхождения состоят из природных волокнообразующих белков коллагена (кожа, сухожилия, соединительные ткани, кости), фиброина (шелк тутового шелкопряда) и кератина (шерсть, волосы, перья). Промышленно важными волокнами являются шерсть и шелк.

Изготавливать пряжу, а затем и ткани из шерсти животных человек начал еще в глубокой древности. В настоящее время используют на пряжу шерсть яков, верблюдов, собак, большого количества пород овец, коз, кроликов и многих других животных. Основными овцеводческими странами являются Австралия, Россия, Аргентина, США.

Тонкие шерстяные волокна (пух) слагаются из наружного слоя в виде чешуек – пластиночек, одной стороной прикрепленных к стволу волокна, а другой – накладывающихся друг на друга; коркового слоя (стволика волокна), содержащего веретенообразные клетки, прочно склеенные межклеточным веществом. В более грубых волокнах (переходный волос, ость) в центре волокна, кроме того, располагается рыхлый сердцевинный слой, заполненный пластинчатыми клетками, перпендикулярными оси волокна, и воздушными прослойками. В результате образуется такая структура поверхности, какой не удастся достичь ни для одного из химических волокон. Одни породы овец дают волокна преимущественно одного типа (пух, переходный волос), другие – неоднородные (из смеси волокон всех видов).

Все части волокна состоят из белка – кератина (см. разд. 2.2. Белки). Известно, что шерсть с восстановленными дисульфидными связями не выдерживает действия химических и биологических реагентов, но если эти поперечные связи вновь создать, она возвращается к своему первоначальному состоянию. Более того, вновь созданные дисульфидные связи, например в виде тиозэфирных поперечных связей, даже повышают химическую и биологическую устойчивость модифицированной шерсти, ее прочность, но при этом снижается растворимость.

Шерстяное волокно характеризуется невысокой прочностью, большой эластичностью, высокой гигроскопичностью, малой теплопроводностью. Два крупных недостатка шерсти – она усаживается при стирке и подвержена порче молью и жучками. Используется шерсть для производства костюмных, пальтовых, технических тканей, верхнего и другого трикотажа, валяльно-войлочных изделий.

Твердый кератин, являющийся основной субстанцией волос, – белковое вещество (склерокератин), богат серой (около 4 – 5%) и аминокислотами (цистеин около 14%, лейцин 14%, глютаминовая кислота 12%, тирозин 3%). Он отличается большой плотностью, плохо растворим в воде, устойчив ко многим химическим веществам, в том числе кислотам и щелочам, содержит значительное количество цистина, поэтому дисульфидные мостики также типичны для кератина волос. Химический состав волос

различен в зависимости от возраста и пола человека. Например, в мужских волосах серы содержится больше, чем в женских. Таким образом, волосы представляют собой сложную комплексную структуру, состоящую из белков, главным образом из кератина, липидов и меланина.

Волосы человека благодаря высокому содержанию серы и прочным межмолекулярным связям практически не усаживаются. Более того, они устойчивы к влаге и упруги настолько, что в любых условиях сохраняют свою естественную (прямую или вьющуюся) форму. Однако, разрушая S – S-связи (например, путем обработки волос раствором тиогликолята аммония) (см. разд. 2.2. *Белки*) и наматывая ставшие пластичными волосы на соответствующие шаблоны, а затем закрепляя приданную им форму новыми S – S-связями (возникающими при обработке волос мягким окислительным агентом – раствором пероксида водорода), можно придать им любую желаемую форму. Аналогичным способом вьющиеся волосы можно сделать прямыми. Это явление используется при химической завивке волос.

Шелк и изделия из него сопровождают человека многие тысячи лет. При этом «шелковые лихорадки» сменялись снижением интереса к шелку. Известные западноевропейские шелководы прошлого века Фава и Витт утверждали, что шелк, получаемый из коконов шелкопряда, известен в Китае уже 7000 лет; в IV столетии до нашей эры из Китайской империи он проник вначале в Японию и только потом в Индию. В России первые попытки разведения шелкопряда предпринимались при царе Михаиле Федоровиче в XVI веке.

Шелк – это продукт шелкоотделительных желез шелкопряда, который выводится наружу через специальные отверстия и на воздухе превращается в шелковину в виде двойной непрерывной ультратонкой нити диаметром около 0,01 мм и длиной до ~2000 метров, состоящей из белка *фиброина*, имеющего фибриллярное строение, и клеящего белкового вещества *серицина* (см. разд. 2.2. *Белки*). Гусеницы завивают нить вокруг себя, располагая ее правильными восьмерками и образуя плотную оболочку – кокон. Поскольку коконные нити слишком тонкие для переработки, при размотке коконов их соединяют по 5 – 7 и более; они склеиваются между собой серицином и образуют нить шелка-сырца.

В отличие от кератиновых волокон, в которых всегда имеются дисульфидные поперечные связи, в натуральном шелке таких связей нет, но есть очень много водородных межмолекулярных связей. Последние возникают благодаря наличию пептидных групп в макромолекулах фиброина. Образование межмолекулярных связей (и, как следствие, плоских β -спиралей) происходит при дополнительном растяжении обычных α -спиралей фиброина. В результате длинные последовательные цепи (блоки) аминокислотных звеньев ориентируются параллельно, образуя линейно-кристаллическую фазу, которая обеспечивает прочность фиброиновых ни-

тей, а прочность – это основное «техническое требование» природы к ним, в то время как к шерсти – кератину – таким основным требованием является теплоизоляция. Разрывная прочность волокон натурального шелка в 2 раза, а модуль упругости в 3 раза больше, чем у шерсти (см. табл. 4.4). Гибкость фиброинным нитям придают «аморфные» блоки, состоящие из аминокислот с большими боковыми группами (тирозин, аргинин, валин). Однако относительное удлинение шелка в 2,5 раза меньше, чем у шерсти, и слабо зависит от влажности.

Таким образом, на примере фиброина шелка видно, что природа давно синтезирует гибридные полимеры, в частности блокполимеры, и блочная структура в значительной мере определяет их замечательные свойства.

Натуральный шелк содержит мало свободных аминных и карбоксильных групп – около 3% (в паутине до 12%). Поэтому он менее реакционно-способен, чем шерсть, и менее влагоемок, хотя на ощупь шелк кажется влажным даже при небольшом содержании влаги. По окрашиваемости натуральный шелк также заметно отличается от шерсти и искусственных белковых волокон. Все это связано с тем, что макромолекулярные цепи в волокнах шерсти и шелка по своему строению похожи на некристаллизующиеся участки фиброина. Таким образом, по сравнению с другими природными волокнами натуральный шелк обладает более высокой прочностью, эластичностью, умеренным влагопоглощением, легкой окрашиваемостью, приятным матовым блеском. Однако вследствие больших затрат при его получении шелк – самое дорогое природное волокно.

Прошло не одно столетие, прежде чем шелководство превратилось из промысла в ремесло и особый вид промышленности. *Тутовый шелкопряд* (*bombyx mori*) – не единственный производитель натурального шелка, хотя он по праву считается основным. В настоящее время тутового шелкопряда разводят более чем в 30 странах мира. Кроме того, в последние годы создается много гибридов, которые по сравнению с чистыми породами дают более высокие урожаи коконов с повышенной шелконосностью и лучшими технологическими показателями коконной нити.

Известно более 200 видов бабочек, чьи гусеницы окукливаются в коконах, но для производства шелка используются человеком только около 80 видов диких шелкопрядов. Наибольший интерес среди них представляет *индийский дубовый шелкопряд* милитта (*Antheraea mylitta*), из коконов которого получают знаменитую индийскую чесучу. В Индии уже тысячи лет разводят этого шелкопряда, местное название которого – *massar*. Его кокон серебристый или желтоватый до 5,5 см в длину, хорошо разматывается, а длина шелковой нити достигает 1500 м.

Японский дубовый шелкопряд (*Antheraea yamatamai*) дает коконы зеленоватого или желто-зеленого цвета. По прочности получаемый шелк не уступает шелку тутового шелкопряда, а по эластичности даже превосходит его. Из такого шелка зеленовато-яблочного цвета изготавливается япон-

ская чесуча, которая использовалась в прежние времена только на одежды для императоров. У нас в Приамурье и Южном Приморье встречается подвид ямамая – *уссурийский дубовый шелкопряд*, гусеницы которого питаются листьями монгольского дуба.

Клещевинный шелкопряд (*Philosamia racini*) разводится в Индии и Японии. Шелк, получаемый из его коконов, называется эри или эрия. Он бывает белый, серый, рыжий, оранжевый, бурый и отличается исключительно высокой прочностью. Считается, что платья из такого шелка хватает на три поколения.

Большой известностью также пользуются *китайский дубовый шелкопряд* (*Antheraea pernyi*) – самый «ручной» из всех диких, занимающий первое место среди нетутовых шелкопрядов по количеству поставляемого им шелка – знаменитой китайской чесучи; *айлантовый шелкопряд* (*Philosamia synthia*) в Юго-Восточной Азии; *ассамский шелкопряд* (*Antheraea assama*) в Индии, шелк которого (муга, или мунга) обладает специфическим блеском, хорошо окрашивается и др.

Кроме названных, существуют еще два источника получения природной пряжи, которые также давно известны человеку – пауки и двустворчатые моллюски. По своему составу паутина очень близка к шелку гусеницы тутового и дикого шелкопрядов. От типичного шелка она отличается малым содержанием склеивающего вещества – серицина, хорошо растворяющегося в воде. Кроме того, паутина обладает антибиотическими свойствами, особенно ее «подвесная нить», из которой пауки строят яйцевые коконы. На ней и вблизи от нее не могут развиваться многие бактерии и плесневые грибы. По физическим свойствам паутина также близка к шелку гусениц, но отличается большей прочностью.

В шелководстве физические свойства нити принято определять в *денье*. Денье – это масса в граммах нити длиной в 9 км. Тогда прочность нити на разрыв (σ_p) выражают в грамм/денье. Приведем для сравнения основные показатели прочности и эластичности для некоторых видов волокон (табл. 4.4).

Анализируя представленные в таблице данные, нетрудно понять, почему человечество уже давно заинтересовалось возможностью получения шелкового волокна и тканей из паутины: по прочности, эластичности, блеску и другим показателям оно значительно превосходит шелк из коконов тутового шелкопряда.

Первая попытка изготовить нити из паутины обычного паука-крестовика была предпринята во Франции в начале XVIII века. Из этих нитей в 1709 году удалось изготовить пару чулок и перчаток, которые были преподнесены в дар Людовику XIV. Тогда же Французская Академия наук создала специальную комиссию по изучению возможности использования

паутины для шелкопряда, которая, однако, вскоре вынуждена была признать данное производство нерентабельным.

Таблица 4.4

Физико-механические свойства волокон

Волокно	Денье	Прочность на разрыв, σ_p , грамм/денье ($\text{кг}/\text{мм}^2$)	Относительное удлинение, ϵ , %
Нить шелковичного червя	1	3,7 (30 – 40)	16
Подвесная нить паутины	0,07	7,8 (80 – 100)	31
Шерсть		1,3 – 1,8 (15 – 20)	40
Волос человека	40 – 50	–	–
Вискозный шелк	–	1,6 – 1,8 (16 – 18)	18 – 27
Ацетатный шелк	–	1,1 – 1,3 (10 – 15)	20 – 25
Найлон	–	5,2	22
Сталь	–	3,5	8

Наиболее производительным пауком, дающим много прочной паутины, считают *мадагаскарскую нефилу*. Французский энтомолог Ж. Ростан сообщает, что из паутиных бородавок одной нефилы можно вытянуть около 4000 м шелковой нити. В 1889 году из ее паутины был соткан шелк золотисто-желтого цвета, более прочный и тонкий, чем получаемый от тутового шелкопряда. Он экспонировался на выставке в Париже в 1900 году. В Новой Гвинее некоторые папуасские племена и сейчас делают из этой паутины сачки для ловли рыбы, насекомых, мелких птиц и летучих мышей, а также чрезвычайно прочные головные уборы, которые могут служить хозяину на протяжении всей его жизни. Так экспериментально была доказана возможность получения шелка из паутины.

Стоимость паутиного шелка в 14 раз выше гусеничного из-за объективных трудностей массового разведения пауков, поэтому он не может конкурировать с гусеничным или искусственным как материал для производства одежды. Однако полагают, что специфические свойства позволят применять его в различных областях техники и медицины. В наши дни паутину используют только в качестве перекрестий в точных оптических приборах: ее волокно наиболее тонкое из всех известных волокон, которые можно туго натянуть. В 2004 году во Всероссийском институте генетики и микроорганизмов РАН, а в 2005 году в Дании и Германии смогли воспроизвести состав паутины и получили искусственные волокна, которые после соответствующей вытяжки (ориентации) оказались прочнее настоящей паутины и почти в 6 раз прочнее стальных волокон. В основном их используют в оборонной промышленности, в частности, для изготовления пуленепробиваемых жилетов.

В Средиземном море, в Атлантике, Тихом и Индийском океанах обитают двустворчатые моллюски из родов *пинна* и *атрина*. Нередко в них находят красные, розовые или черные жемчужины крупных размеров. Моллюски выделяют большое количество биссуса – вещества, близкого по составу к фиброину шелка. Длинные (до 20 см) шелковистые биссусные нити желтоватого или коричневатого цвета состоят из задублинного белка членистоногих. Они эластичны, довольно прочны и имеют красивый блеск.

В переводе с греческого *bissos* – «тонкая пряжа». Есть основание предполагать, что еще в древности из биссуса изготавливали особую ткань – *виссон*, которая по тонкости и блеску напоминала шелк и имела буроватый, желтоватый, оливковый, черный, реже сиреневый цвет. К сожалению, секрет изготовления настоящего виссона безвозвратно утерян. Однако можно надеяться, что широкое распространение двустворчатых моллюсков, продуцирующих биссус, и возрождение производства ткани виссон даже в небольших количествах принесут несомненную пользу при решении определенных технических и технологических задач, особенно в приборостроении, электротехнике, медицине и некоторых других отраслях промышленности, ведь биссус – материал чрезвычайно своеобразный, практически совершенно не изученный и не имеющий аналогов в природе.

В этом отношении в университете штата Коннектикут (США) были проведены интересные работы. Доктор Херберт Уэйт в течение многих лет изучал состав клеящих веществ биссуса, выделяемого мидиями. Ему удалось выявить сложное белковое вещество и получить на его основе суперклей, который может быть использован в стоматологии в качестве сверхпрочных зубных пломб, при обработке хирургических швов, для склеивания суставов и костей при переломах и т.д.

Кроме кератина и фиброина наиболее изученным природным волокнообразующим (фибрилярным) белком является *коллаген*, входящий в состав соединительной ткани, кожи, сухожилий, костей и пр. (см. разд. 2.2. *Белки*). В сухожилиях коллагеновые молекулы-спирали находятся вместе с молекулами других веществ живой ткани, но это не мешает им располагаться упорядоченно относительно друг друга. Боковые радикалы образующих их аминокислот способствуют плотной упаковке коллагеновых молекул в пучки, а точнее, в спиральные агрегаты высших порядков. Это приводит к тому, что прочность на разрыв коллагеновых волокон сухожилий достигает 70 кгс/мм^2 , что соответствует прочности обычной стали. Склонность к такому «самоупорядочиванию» характерна для фибриллярных белков типа коллагена, кератина и фиброина. У последнего эта тенденция настолько сильна, что в разбавленном растворе он образует подобие макроскопического волокна. Если по поверхности такого раствора провести стеклянной палочкой, то там, где прошла палочка, образуется во-

локонце в виде набухших нитей. Фиброин самоупорядочивается по типу агрегации, связанной с явлением антигиксотропии; в растворах коллагена идет спонтанная спирализация, за которой следует агрегация.

Кожа выделанная – средний слой шкуры животных (*дерма*), подвергнутый специальной химической и механической обработке.

Структура. Коллаген в дерме образует пучки волокон с поперечником 100 – 300 мкм (в зависимости от вида шкуры), которые переплетаются между собой и располагаются под разными углами к поверхности шкуры. Пучки волокон состоят из более тонких структур – волокон, протофибрилл, субфибрилл и филаментов. Между волокнистыми образованиями располагаются межволоконные белки (например, альбумин, глобулин, муцин) и мукополисахариды, которые и скрепляют белковые структуры в пучки волокон. Кроме того, дерма содержит воду, жир и минеральные вещества.

В зависимости от назначения выделанную кожу подразделяют на четыре класса: 1) для обуви, 2) шорно-седельную, 3) техническую, 4) одежно-галантерейную.

Производство. Сырьем для производства кожи служат шкуры крупного рогатого скота, а также овечьи, свиные, козьи и конские шкуры; реже используют шкуры морских животных и пресмыкающихся. Основные операции превращения шкуры в выделанную кожу делятся на подготовительные, дубильные и отделочные.

Подготовительные операции проводят для выделения дермы из шкуры (удаление наружного слоя шкуры – эпидермиса с волосом и нижнего – подкожной клетчатки) и изменения структуры дермы. Вначале шкуру замачивают в воде или водном растворе Na_2S , а затем обрабатывают различными реагентами, например, водной суспензией извести с добавкой сернистого натрия или гидросульфида натрия. В результате такой обработки ослабляется связь волос и эпидермиса с дермой, омыляются жиры, содержащиеся в шкуре, растворяются межволоконные вещества, крупные пучки волокон коллагена разделяются на более мелкие.

После этого от шкуры отделяют волосной покров с эпидермисом (на волососгонных машинах) и подкожную клетчатку (на мездрильных машинах). Затем шкуру (так называемое *голье*) подвергают механической чистке (для удаления продуктов распада белков и жиров) и обеззоливанию в растворах кислот или аммонийных солей (для удаления соединений кальция и натрия).

Обеззоленное *голье*, предназначенное для получения кожи, используемой в производстве верха обуви и галантерейных изделий, подвергают обработке протеолитическими ферментами (мягчению). Под действием ферментов происходит деструкция пептидных связей в продуктах распада межволоконных веществ, коллагена и других белков, удаление их и разделение структурных элементов лицевого слоя и дальнейшее омыление жиров. Затем *голье* в большинстве случаев подвергают обработке кислотно-

солевыми растворами (пикеливанию). В результате происходит дальнейшее расщепление структуры коллагена; диссоциация карбоксильных групп коллагена частично подавляется.

Дубильные операции проводят для придания коже термо- и водостойкости, а также стойкости к действию различных бактерий и ферментов. Для этого голье обрабатывают различными органическими (например, таинидами, альдегидами) и неорганическими (например, основными солями трехвалентного хрома, солями четырехвалентного циркония) соединениями, так называемыми дубящими веществами, или дубителями. При дублении происходит сшивание макромолекул, расположенных на поверхности структурных образований коллагена. Критерием дубления обычно служит температура сваривания кожи, величина которой зависит от вида дубителя и степени продубленности. Методы дубления весьма разнообразны. Выбор дубителей и режим дубления определяются видом исходного сырья и назначением кожи.

Цель *отделочных операций* – придать коже соответствующий внешний вид (цвет, блеск, гладкость) и определенные физико-механические свойства. К отделочным операциям относятся крашение, жирование, наполнение, сушка, а также различные виды механической обработки (шлифование, прессование, прокатка и др.).

Крашение кожи проводят в водных растворах красителей. Для придания коже мягкости и эластичности ее после крашения подвергают жированию (обработке животными, растительными, минеральными или синтетическими жирами) и наполнению. Введение наполнителей снижает гидрофильные свойства кожи, повышает ее износостойкость и выравнивает толщину по всей площади. В качестве наполнителей применяют полиакрилаты, сополимеры акрилатов с бутадиеном или хлоропреном, мочевиноформальдегидные смолы, кремнийорганические полимеры и продукты переработки белков. Полимеры-наполнители вводят в кожу в виде водных дисперсий или водных растворов; иногда используют растворы в органических растворителях. Для сушки кожи применяют в основном конвективные методы.

Поверхностная (покровная) окраска придает коже красивый внешний вид. Для этой цели применяют краски и пленкообразователи на основе полиакрилатов, сополимеров акрилатов с бутадиеном и его производными и др. В производстве лаковой кожи широко используют полиуретановые лаки вместо ранее применявшегося масляного лака. Выбор отделочных операций, их последовательность, а в некоторых случаях и необходимость повторного проведения той или иной операции определяются в основном видом и назначением кожи.

Отходы кожевенного производства используют как сырье для других отраслей промышленности: мездру – для приготовления желатины и клея,

шерсть – для валяльно-войлочного производства, хромовую стружку – для изготовления искусственной кожи.

4.1.4. Искусственные белковые волокна

Идея создания волокна, подобного натуральной шерсти, нашла свое воплощение в получении искусственного белкового волокна.

В 1904 г. такое волокно разработал немецкий исследователь Тоттенхаупт. Он получил волокно из *казеина* – основного белка творога, но оно было жестким и совсем неустойчивым к действию воды. Попытки Тоттенхаупта и других химиков получить технически приемлемое волокно были безрезультативными до 1935 г., когда успешно завершилась работа итальянца Феррети по созданию эластичного волокна, по некоторым свойствам приближающегося к шерсти. В скором времени в Италии было организовано крупное производство казеинового волокна, названного *ла-*

Однако это волокно не нашло применения, так как первые испытания его, проведенные в условиях тропиков, показали, что под действием тепло-го тропического ливня одежда из искусственной шерсти не столько растворилась, сколько потеряла прочность и буквально развалилась. Причина в том, что казеин не предназначен природой быть волокном. Он относится к категории запасных белков: единственное его предназначение – быть материалом, из которого молодой организм (с молоком матери) впитывает аминокислоты для строительства своих активных белков. Поэтому состав и последовательность аминокислотных звеньев в цепи казеина таковы, что ей энергетически не выгодно находиться в развернутом волокноподобном состоянии. В теплой водной среде сама аминокислотная структура побуждает цепи свернуться в клубки.

В 1935 г. англичане Астбери и Чайнбелл высказали предположение, что для формирования волокна можно использовать белки растительного происхождения. Для этой цели удобны плоды земляного ореха, содержащие до 50% белка. В огромных количествах подобные орехи произрастают во многих тропических странах с влажным климатом. Исследования закончились в 1938 г. созданием нового волокна *ардия* из белков земляного ореха – *арахина* и *конарахина*. В послевоенные годы в США был разработан способ получения волокон из белка кукурузных зерен – *зеина*, стали использоваться белки сои и других растений. Причем все указанные белки близки друг другу по аминокислотному составу, но в сравнении с основным белком шерсти – кератином – бедны серусодержащими аминокислотами: в кератине их содержится 12,2%, а в казеине, зеине и арахине – не более 3,9%.

Структура. Известно, что благодаря вторичному складыванию и образованию третичной структуры белковая макромолекула имеет форму сравнительно симметричной глобулярной частицы, хотя подчас с довольно

ным раствором преимущество, поскольку они не вызывают деструкции белковых молекул.

Ввиду того, что белки не могут быть переведены в расплавленное состояние, волокна на их основе формируют только из раствора. Обычно это слабый раствор щелочи. Однако он вызывает деструкцию (гидролиз) белков, поэтому их следует растворять в мягких условиях, лучше всего при 20°C и концентрации едкого натра не более 0,5%.

Общая схема производства белковых искусственных волокон та же, что и для других искусственных волокон. Белки растворяют; раствор после фильтрации и обезвоздушивания продавливают через фильеры в осадительную ванну для получения волокон, т.е. формируют однованным мокрым способом со скоростью 40 – 50 м/мин на том же оборудовании, что и вискозное волокно. Зеин, белок из зерна кукурузы, можно формировать и сухим способом, как ацетатные волокна, поскольку он растворим в органических летучих растворителях типа метилхлорида. При формировании мокрым способом используют сульфатную осадительную ванну, содержащую 200 – 300 г/л Na_2SO_4 с добавкой 15 – 40 г H_2SO_4 на 1 л водного раствора.

Смесь нескольких партий раствора белка дважды фильтруют, обезвоздушивают под вакуумом и подают на отстаивание или созревание. При созревании повышается асимметрия макромолекул в растворе, что облегчает формирование и способствует получению волокон лучшего качества.

При применении так называемых детергентов растворение белков сопровождается повышением асимметрии макромолекул. При этом вязкость и прядильная способность раствора повышаются. Однако в осадительной ванне происходит только осаждение белка из раствора, а образующийся при этом продукт приобретает лишь форму волокна, разрывная прочность которого не превышает 4 кг/мм². Поэтому пучки волокон собирают в общий жгут, который сначала вытягивают для увеличения прочности, а затем режут, дубят, промывают и сушат.

Белковые искусственные волокна вследствие их низкой прочности, особенно в мокром состоянии, обычно выпускают только в виде штапельного волокна. Для этого применяют фильеры с числом отверстий 5000 – 10000. Волокна с нескольких фильер собирают в общий жгут и без промывки направляют на резку и дубление.

Сущность процесса *дубления* заключается в образовании между макромолекулами белка химических связей, являющихся заменителями дисульфидных связей в натуральной шерсти. Обычно для дубления используют бифункциональные или полифункциональные соединения (альдегиды, соли многовалентных металлов), которые, реагируя с реакционноспособными группами макромолекул белка (амино-, имино- и карбоксигруппы), сшивают макромолекулы химическими связями. Все искусственные белковые волокна нуждаются в подобной обработке, так как без нее они неустойчивы в мыльной воде.

Искусственные белковые волокна из хорошо сшитых макромолекул практически не усаживаются, однако многие виды таких волокон разъедаются молью часто в такой же мере, как шерсть. В некоторых случаях для устранения усадки волокон в горячей воде их подвергают ацеталированию или дополнительной обработке формальдегидом или хромовыми солями.

Поперечные сшивки как бы повышают молекулярную массу белков, которая у большинства глобулярных и фибриллярных белков невелика – обычно не более $(40 - 100) \cdot 10^3$. Увеличение же молекулярной массы в конечном итоге ведет к повышению прочности, что является весьма существенным фактором для белковых волокон, так как даже в сухом состоянии их прочность не превышает 13 кг/мм^2 . Только волокна зеина, формируемые сухим способом, по прочности (до 20 кг/мм^2) приближаются к шерсти; в мокром состоянии их прочность снижается на 50 – 70%. После отделки волокна обычно промывают, отжимают, сушат и упаковывают.

Окрашенные белковые искусственные волокна можно получить крашением в массе (при формовании) или поверхностным крашением готовых волокон и изделий из них. Методы крашения белковых искусственных волокон, шерсти и натурального шелка во многом сходны. Белковые искусственные волокна окрашивают кислотными, протравными и другими красителями, применяемыми для крашения шерсти. Учитывая свойства белковых искусственных волокон, при их крашении необходимо поддерживать pH красильной ванны равным 4, применять не сильные минеральные кислоты, а уксусную кислоту, кипятить волокна не более 30 мин, избегать сильного отжима и вытягивания.

Свойства. Поперечный срез белковых искусственных волокон почти круглый с характерными пустотами (это свойство используют при их идентификации). Поверхность волокон гладкая. Водопоглощение на воздухе при 60 – 65%-ной влажности и температуре 20°C составляет от 11 до 14%. Цвет волокон может быть от белого (светло-серого) до рыжего. Волокна, обработанные солями хрома, имеют зеленоватый оттенок.

Плотность искусственных белковых волокон – $1,25 - 1,31 \text{ г/см}^3$, диаметр от 20 до 50 мкм (номера выпускаемых волокон могут быть от 500 до 3000). Удлинение волокон при растяжении в сухом состоянии составляет 35 – 40%, а при смачивании водой – 60 – 70%, что приблизительно соответствует аналогичным показателям шерсти. Низкие механические свойства белковых волокон ограничивают объем их производства.

Ценные свойства белковых волокон – это теплота и мягкость на ощупь, хотя и не в такой степени, как у шерсти. Белковые волокна – хорошие теплоизоляторы, по эластичности и гидрофильности они близки к шерсти. Гораздо меньше они похожи на натуральный шелк, что объясняется различиями в аминокислотном составе и «блочным» строением основного белка шелка – фиброина. Они не свойлачиваются, но улучшают спо-

способность шерсти к свойлачиванию и, следовательно, способствуют перемещению шерстяных волокон при валке.

Белковые волокна нетермостойки; атмосферостойкость белковых искусственных волокон почти такая же, как у шерстяных волокон. Они устойчивы к воздействию слабых растворов минеральных кислот, например серной, но неустойчивы в растворах едких щелочей, особенно при повышенной температуре; это снижает их потребительскую ценность и ограничивает применение. После дубления волокна могут противостоять действию аммиака и растворов бикарбоната натрия. Обычные органические растворители не повреждают белковые искусственные волокна, что делает возможным сухую химическую чистку изделий из них.

Переработка и применение. Белковые искусственные волокна используются как заменители ценного природного сырья – шерсти. Большая часть волокон, так же как и вискозных, перерабатывается на штапель: бесконечная нить режется на одинаковые отрезки, равные по длине хлопковым или шерстяным волокнам. Вследствие невысокой прочности при растяжении, особенно в мокром состоянии, белковые искусственные волокна обычно перерабатывают в смеси с другими волокнами. Поскольку толщина белковых искусственных волокон, как правило, почти такая же, как у шерсти, это улучшает условия переработки их смеси. Малая электризуемость и наличие извитости облегчают текстильную переработку волокон. В смеси с шерстью белковые искусственные волокна перерабатывают в высококачественные сукна, фетровые изделия, одеяла и др., в смеси с хлопком – в пижамные и сорочечные ткани.

Особенно широко белковые волокна применяются для тонкошерстяных тканей, детской и спортивной одежды, обивочных и других тканей. Казеиновое волокно в чистом виде употребляется для набивки стеганых изделий, изготовления одежды, войлока, велюра. В смесях с хлопком, вискозой и нейлоном казеиновые волокна можно применять для изготовления костюмных тканей, бельевых, вязаных, чулочных и носочных изделий, так как они не вызывают раздражения кожи и неприятных ощущений. Аналогично используются волокна из белка земляного ореха, сои, кукурузы; их смешивают с шерстью, вискозой, хлопком, ацетатным волокном, нейлоном и орлоном. Как правило, добавка искусственных белковых волокон улучшает качество тканей и изделий по сравнению с изготовленными из чисто синтетических волокон: белковые волокна повышают показатели гигроскопичности, упругости, эластичности, мягкости, устраняют раздражение кожи.

Зарубежные специалисты, например Монкрифф, подчеркивают «удобство» изделий из искусственных белковых волокон. Однако имеет ли смысл изготавливать искусственные белковые волокна из ценного пищевого сырья – молока, кукурузы, соевых бобов и других? Например, казеин (творог) извлекают в количестве 3 кг из 100 кг снятого молока. Арахин и ко-

нарахин получают из муки земляного ореха, где их содержание близко к 50% (остальное составляет масло, из которого вырабатывают маргарин). В кукурузном зерне имеется только 3% зеина, его экстрагируют из кукурузной муки 70%-ным водным раствором изопропилового спирта.

Даже если считать, что из 1 кг белка получается 1 кг пряжи, выгодность широкого производства таких волокон представляется весьма проблематичной. Но, с другой стороны, масса живого вещества на нашей планете составляет 0,1% массы земной коры и весит 10^{17} т. Если принять содержание белка в живом веществе равным 10%, то общие запасы белка на земле составят 10^{16} т. Сегодня в производстве искусственных белковых волокон потребляется сравнительно небольшое число белков: зеин, белки земляного ореха и соевых бобов, но уже разработаны методы получения волокон из отходов шерсти, перьев, рыбной муки и т.д. Таким образом, сырьевые ресурсы производства этих волокон достаточно велики и разнообразны. Кроме того, искусственные белковые волокна намного дешевле натуральных. Например, волокно ардиль из земляного ореха стоит в 2 раза дешевле шерсти; стоимость зеинового волокна примерно равна стоимости шерсти средних сортов. Поэтому в каждом отдельном случае выгодность переработки пищевого сырья на волокно должна оцениваться по-разному.

Утверждают, что эта переработка будет рентабельной, если данное пищевое сырье имеется в изобилии. Примером может служить производство зеинового волокна *викара* в США, где большие площади засеиваются кукурузой. В то же время сравнительно «старые» белковые волокна (их промышленный синтез начат в 1935 – 1936 гг.) не получили широкого распространения, так как их прочность и другие качества еще должны быть заметно улучшены. Кроме того, основной причиной, которая определила неперспективность их производства, являлось использование пищевых белков в качестве исходного сырья. До настоящего времени в большинстве стран имеется дефицит белков как продуктов питания, и, естественно, применять их для производства волокон, которые можно получить из других доступных типов сырья, нецелесообразно и неперспективно. Поэтому ежегодный мировой объем выработки белковых волокон сегодня не превышает 2,5 тыс. тонн, что составляет доли процента от общего объема химических волокон. Тем не менее эти волокна представляют существенный интерес, так как они обладают рядом свойств, присущих наиболее ценному природному волокну – шерсти.

В настоящее время на основе казеина молока вырабатывают волокна: *казеиновые* (Россия), *ланиталь* (Италия), *аралак* (США) и ряд разновидностей этих волокон – *файбролен*, *меринова* (США) и др. Волокна на основе белка земляного ореха (*ардиль*) производятся в Англии. В США разработан способ выделения белка из соевых бобов и производства из него волокон *сойлон*. На основе белка кукурузных зерен (зеина) получены волокна *викара* (США). В последние годы внимание исследователей обращено на разработку способов получения таких волокон на основе коллагена. Данные волокна мо-

гут рассасываться в организмах и поэтому представляют большой интерес для использования в медицинских целях (см. разд. 4.1.5. *Медицинские нити*).

В свое время, 30 – 35 лет назад, были высказаны предположения, преимущественно у нас в стране, о принципиальной возможности создания нового многотоннажного класса химических волокон на основе переработки белков, получаемых путем микробиологического синтеза из тяжелых углеводородов нефти или даже из природного газа (метан). Это предположение было очень заманчивым.

Исследования, направленные на выяснение практической возможности решения этой интересной проблемы, были поставлены в ряде научных организаций и, в частности, в проблемной лаборатории Московского текстильного института. Однако работы, проведенные в этой лаборатории в течение нескольких лет, показали, что успешное решение этой проблемы связано с преодолением ряда серьезных затруднений.

Во-первых, выделение белков из клетки требует большого расхода электроэнергии и сложного аппаратного оформления, а их очистка от сопутствующих веществ (полисахариды, липиды) связана с большим числом обработок с использованием, в частности, органических растворителей. Во-вторых, низкая степень асимметрии макромолекул этих белков. Это одно из основных затруднений, так как для получения волокон, обладающих достаточно высоким комплексом механических свойств, необходимо, чтобы макромолекулы исходных полимеров имели вытянутую, а не шарообразную форму. Принципиально возможно путем специальных обработок перевести глобулярные (шарообразные) макромолекулы нефтяных белков в фибриллярные (вытянутой формы). Однако практическое решение этой задачи достаточно сложно и не всегда приводит к положительным результатам. Тем не менее производство кормовых белков путем переработки углеводородов нефти (так называемые нефтяные белки) у нас в стране составляет несколько миллионов тонн в год. Тем самым создается новая база многотоннажного сырья, которое могло бы быть использовано для производства волокон, по своему составу наиболее приближающихся к шерсти и натуральному шелку.

4.1.5. *Медицинские нити*

Для изготовления медицинских нитей применяют природные волокна (целлюлозные – хлопковые, льняные; белковые – натуральный шелк), искусственные (в основном вискозные) и синтетические (полиэфирные, полиамидные, поливинилспиртовые и др.). Обычно используют медицинские нити из филаментных или штапельных волокон, а в некоторых случаях жилку из синтетических полимеров, кетгут и натуральный волос.

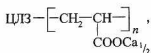
К медицинским нитям, по сравнению с нитями для обычных текстильных изделий, предъявляют ряд специфических требований. Так, ме-

дицинские нити не должны оказывать на организм местного раздражающего и общего токсического (в том числе канцерогенного) действия. Кроме того, медицинские нити должны отвечать ряду частных требований, определяемых спецификой назначения и особенностями конструкций изготавливаемых из них изделий. Из медицинских нитей изготавливают перевязочные и шовные материалы, протезы трубчатых органов, ленты и сетки для фиксации и реконструкции различных тканей и органов и другие изделия медицинского назначения.

Нити для изготовления перевязочных материалов (средств). Эти нити и материалы на их основе наряду с удовлетворительными механическими свойствами должны обладать хорошими физико-гигиеническими характеристиками: достаточно хорошо впитывать кровь и раневой экссудат (жидкость, проникающая сквозь стенки неповрежденных кровеносных сосудов в окружающие ткани при любом воспалении), быстро высыхать, не раздражать рану и не прилипать к ее поверхности.

При выработке марли наиболее часто используют хлопковую пряжу. Однако такая марля не отвечает в достаточной мере всем предъявляемым к ней требованиям (высокая впитывающая способность, прочность и др.). Лучшими свойствами обладают марли на основе вискозных нитей, получаемых из штапельного волокна, которые комбинируют по основе и утку с нитями из хлопка, капрона или лавсана. Хлопчато-вискозная марля обладает довольно высокой способностью к поглощению экссудата и повышенным коэффициентом трения, что обеспечивает хорошее сцепление отдельных слоев бинта в повязке и предотвращает ее сползание. Вискозно-капроновая и вискозно-лавсановая марли лучше, чем хлопковая, способствуют оттоку крови и раневого экссудата и менее болезненно отделяются от грануляции (молодой соединительной ткани, заполняющей рану). Однако, обладая более гладкой поверхностью, эти марли хуже обеспечивают сцепление слоев в повязке.

К биологически активным перевязочным материалам относят химически модифицированную марлю, которая останавливает кровь в несколько раз быстрее, чем обычная. Этот материал представляет собой кальциевую соль полиакриловой кислоты, химически присоединенную к макромолекуле целлюлозы



так как соли кальция обладают способностью останавливать кровь.

В качестве перевязочных средств используют также трубчатые эластичные бинты сетчатой структуры на основе хлопковых нитей в комби-

нации с резиновыми. В Италии их выпускают под названием *ретэласт*. Кроме того, часто применяют материалы, изготовленные из частично окисленных хлопковых или вискозных нитей, способных растворяться в воде или слабом растворе соды. Этим облегчается отделение таких материалов от раневой поверхности.

Для менее болезненного отделения перевязочных средств от поверхности раны или обожженной ткани предложено использовать марлю, изготовленную из рассасывающегося материала – оксигеллюлозы или солей альгиновой кислоты (см. *разд. 4.1.2.4. Эфироселлюлозные волокна, 4.1.2.5. Альгинатное волокно*). Первую получают окислением первичных гидроксильных групп целлюлозы (взятой обычно в виде хлопчатобумажной пряжи или марли) окислами азота. Срок рассасывания оксигеллюлозы зависит от содержания в ней COOH -групп: для материала с 14 – 16%-ным содержанием этих групп он составляет 15 дней. В США вата и марля из оксигеллюлозы выпускаются под названием *седжиселл*.

При лечении ожогов рекомендуется применять перевязочные материалы на основе альгиновой кислоты. Срок рассасывания этих материалов под действием выделяемого пораженной поверхностью экссудата регулируется содержанием ионов кальция, играющих роль солевых шпиков между COOH -группами альгиновой кислоты. Ионы кальция вводятся в альгинатное волокно на стадии прядения водных растворов альгината натрия. В Великобритании альгинатная марля выпускается под названием *калджитекс*. Вата и марля на основе оксигеллюлозы и альгината кальция обладают гемостатическим (кровоостанавливающим) действием.

Для изготовления перевязочных материалов (марли и сеток) применяют также нити из *антимикробных волокон*, которые способны задерживать рост различных микроорганизмов (бактериостатические свойства) или вызывать их гибель (бактерицидные свойства). Антимикробные волокна могут быть получены следующими тремя способами.

1. Химическим взаимодействием бактерицидного (БП) или фунгицидного (ФП) препарата с макромолекулами волокнообразующего полимера. Для этого волокна предварительно модифицируют с целью введения в макромолекулы активных функциональных групп, способных взаимодействовать с БП или ФП, или же применяют препараты, содержащие активные группы, способные реагировать с функциональными группами макромолекулы. Биологическая активность полученных этим способом антимикробных волокон обусловлена постепенным отщеплением небольшого количества БП или ФП вследствие гидролиза или диссоциации связи между препаратом и волокнообразующим полимером. Такие волокна сохраняют антимикробную активность при многократных мокрых обработках.

2. Введением БП или ФП в прядильный раствор или расплав при *формовании волокон*. При использовании этого метода не усложняется обычный технологический процесс производства волокон и в ряде случаев уда-

ется получить волокна, антимикробная активность которых сохраняется при многократных мокрых обработках. Недостаток способа – очень ограниченное число применяемых БП и ФП, так как многие из таких препаратов либо не растворяются в растворителях, используемых для приготовления прядильных растворов, либо частично или полностью разлагаются при высоких температурах (при плавлении полимеров) и под действием компонентов прядильного раствора и осадительной ванны.

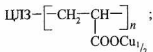
3. Пропиткой волокна раствором, эмульсией или суспензией БП или ФП с последующим высушиванием волокна. Этим методом нельзя получить волокна, антимикробная активность которых сохраняется при длительной эксплуатации.

В качестве БП и ФП применяют ионы металлов (серебра, меди, цинка, ртути), ртуть- и оловоорганические соединения, четвертичные аммониевые соединения, антибиотики, производные фенола и салициловой кислоты, соединения нитрофуранового ряда.

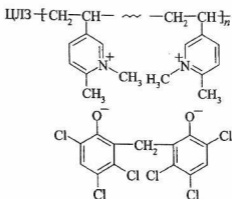
Антимикробное действие химически модифицированных полимеров основано на постепенном отщеплении молекул бактерицидного реагента от молекул полимера и диффузией их в раствор, в котором проявляется их действие. Если связь низкомолекулярного вещества, обладающего бактерицидными свойствами, с функциональными группами молекулы полимера очень прочна и не разрушается (гидролизует) при длительном воздействии водных растворов, то такие материалы, содержащие химически присоединенный бактерицидный реагент, не обладают антимикробными свойствами. Для получения тканей или нетканых изделий с высокой антимикробной активностью необходимо выбирать такие низкомолекулярные реагенты, которые обеспечивают оптимальную, но не максимальную прочность связи с реакционноспособными группами полимера.

Из антимикробных материалов на основе модифицированных волокон наибольшее применение нашли:

а) продукт химического присоединения меди, обладающей высокой бактерицидной активностью, к привитому сополимеру целлюлозы с акриловой кислотой



б) продукт химического присоединения гексахлорофена, являющегося высокоактивным бактерицидным реагентом по отношению к различным классам микроорганизмов, к привитому сополимеру целлюлозы и метилвинилпиридина



Разрабатываются и другие типы биологически активных материалов, в частности волокна, обладающие антитромбозным действием. Такие полимеры получают химическим присоединением гепарина или других реагентов, обладающих антитромбозным действием, к реакционноспособным группам макромолекулы. Из волокон, сформованных из таких полимеров, могут быть изготовлены сосуды, применяемые при операциях на сердце. Синтезируются также волокна, к макромолекулам которых химически присоединены реагенты, обладающие противоожоговыми или обезболивающими свойствами, или ферменты.

Наложение повязок из антимикробных материалов на раны обеспечивает значительное уменьшение патогенной раневой флоры (болезнетворных микроорганизмов, населяющих рану) и тем самым способствует их заживлению. Например, поливинилспиртовые нити (отечественная марка — *летилан*) содержат химиотерапевтические препараты нитрофуранового ряда. Для повышения прочности изделий и улучшения условий дренирования экссудата эти нити комбинируют с нитями из лавсана. Широко известны перевязочные материалы из антимикробных целлюлозных и гидратцеллюлозных нитей.

Антимикробные волокна могут быть использованы для изготовления нижнего белья, одежды, халатов, масок, предметов личной гигиены, простыней, применяющихся в медицинских организациях. Ткани из антимикробного волокна можно применять в качестве упаковочного материала для хранения стерильных хирургических инструментов и мягких материалов, для фильтрации воды и соков в целях обеззараживания и консервирования. Чулки, носки и стельки в обувь, изготовленные из антимикробного волокна, могут служить одним из средств профилактики грибковых заболеваний.

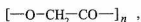
Кроме этого, антимикробные ткани и нетканые материалы могут применяться для фильтрации воздуха в производствах, в которых требуется стерильный воздух (получение антибиотиков, микробиологическая и витаминная промышленность), для изготовления белья больным, организм

которых после операций не способен бороться с бактериями (операции на сердце, почках), для родильных домов, для людей, которые не могут регулярно мыться (подводники, полярники и т. д.). Области применения этих волокон непрерывно расширяются.

Нити для изготовления шовных материалов. Медицинские нити, применяемые для изготовления хирургического шовного материала, должны отвечать указанным выше общим требованиям и наряду с этим обладать эластичностью, достаточно большой прочностью, а также хорошо завязываться при наложении швов, не скользить и не «расслабляться» в узлах.

Для сшивания ран широко используют прочные и эластичные нити из натурального шелка. Однако, являясь белковыми веществами, такие нити способны фиксировать на себе микроорганизмы и служить источником нагноения раны.

В виде шовного материала используют также жилку из кишок мелкого рогатого скота – *кетгут*. Последний применяют в основном для наложения рассасывающихся швов. Кетгут рассасывается в организме в течение 2 – 4 недель, причем скорость рассасывания регулируется условиями дубления и толщиной нити. Основной недостаток кетгута – способность вызывать у некоторых больных аллергическую реакцию. В качестве заменителя кетгута разработаны искусственные волокна из коллагена (белка соединительной ткани животных). Недостатков кетгута лишены рассасывающиеся хирургические нити из *полигликолида* – линейного сложного полиэфира общей формулы



выпускаемые в США под названием *дексон*. Нити из полигликолида стерилизуют обычно γ -излучением; время полного их рассасывания составляет ~ 4 месяца. Разлагаясь до CO_2 и H_2O , полигликолид полностью выводится из организма с мочой и выдыхаемым воздухом.

В промышленности полигликолид получают катионной полимеризацией в массе гликолида (внутренний циклический эфир гликолевой кислоты) в присутствии катализатора – SbF_3 .

Нити из лавсана, применяемые в качестве шовного материала, имеют существенные преимущества перед нитями из натурального шелка. Лавсановая нить прочна, гладка, эластична, легко стерилизуется, негигроскопична, устойчива к гниению. Для придания этим нитям антимикробных свойств их комбинируют с нитями из летилана. Известны хирургические шовные материалы из капроновых, полипропиленовых, фторлоновых, льняных и других нитей.

Нити для изготовления протезов трубчатых органов. Протезы трубчатых органов (кровеносных сосудов, пищевода и др.) изготавливают главным образом на основе волокнистых материалов. Сосудистые протезы

делают в виде плетеных, вязаных или тканых трубок, которые обязательно подвергаются гофрировке, предохраняющей их от сжатия и крутых изгибов. Так как по физиологическим условиям работы этих протезов в организме на них действуют большие механические нагрузки и они подвергаются многократным деформациям, желательнее, чтобы нити, из которых их изготавливают, имели достаточную прочность (не менее $40 - 50 \text{ кг/мм}^2$ при разрывном удлинении $15 - 20\%$) и высокий модуль эластичности — $9 - 10 \text{ Гн/м}^2$ ($900 - 1000 \text{ кгс/мм}^2$). Эти нити должны иметь небольшую толщину ($1,6 - 5 \text{ мм}$), чтобы обеспечивать создание тонкой стенки искусственного сосуда, и гладкую поверхность, чтобы не способствовать тромбообразованию внутри протеза, а также гемолизу (разрушению форменных элементов крови). Они должны удовлетворять и всем общим требованиям, предъявляемым к хирургическим нитям.

Для изготовления сосудистых протезов используют нити из лавсана, полипропилена, фторлона. Лавсановые нити лучше, чем другие, обеспечивают сохранение формы протезов, приданной при гофрировке. Фторлоновые искусственные сосуды наиболее биологически инертны, но плохо поддаются гофрировке. Поэтому в ряде случаев используют фторлон — лавсановые протезы. Для регулирования кровопроницаемости и «вживления» протезов их иногда импрегнируют различными составами, в том числе содержащими гепарин и коллаген, который также предложено вводить в виде нитей непосредственно в структуру протезов (так называемые полубиологические протезы). Известны комбинированные летилан — лавсановые протезы, обладающие антимикробными свойствами. Часто изготавливают кровеносные сосуды с раздвоенными трубками — так называемые бифуркационные протезы.

Из нитей лавсана конструируют трубки для временного протезирования пищевода при неоперабельных опухолях, а также различного вида катетеры, в том числе рентгеноконтрастные, для зондирования сердца, длительного внутривенного введения жидкостей и др.

Перспективно применение нитей из полых волокон в аппаратах «искусственная почка» (для диализа крови) и «искусственное легкое» (для избирательного извлечения CO_2).

Нити для прочих медицинских материалов. Медицинские нити применяют для изготовления эластичных бинтов и чулок, которые используют при заболеваниях вен нижних конечностей. К этим изделиям предъявляют ряд специфических требований (хорошая растяжимость, воздухопроницаемость, равномерное распределение давления на всех участках поверхности тела и др.). Для их изготовления используют главным образом нити из капрона (обычные и эластик). При выработке чулок часто вместе с капроновыми применяют резиновые или высокоэластичные полиуретановые нити (*спандекс*).

Широко распространено лечебное белье из нитей и пряжи *хлорин* (поливинилхлоридное волокно), применяемое при заболеваниях периферической нервной системы (радикулит, полиартрит и др.). Это белье обладает физиотерапевтическим действием, которое, как полагают, обусловлено электрическими свойствами волокон хлорин.

4.1.6. Природные волокна минерального происхождения

К минеральным волокнам относят асбесты. В основном используют хризотил-асбест, состоящий из силикатов магния. Асбесты можно расщеплять на тонкие, гибкие и очень прочные волокна кристаллического строения. Лучшие сорта используют для выработки (обычно в смеси с 10–15% хлопка) огнезащитных, химически стойких, электроизоляционных и других тканей. Применяют асбестовое волокно и в качестве наполнителя в производстве армированных пластиков (асбопластиков), асбокартона и асбобумаги (см. разд. 4.2.6. *Асбопластики*).

4.1.7. Новые типы химических волокон

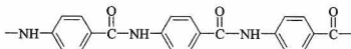
В получении новых типов химических волокон, обладающих уникальными свойствами, за последние годы достигнуты значительные принципиальные результаты. Важнейшими новыми типами химических волокон являются: сверхпрочные волокна; термостойкие волокна; жаростойкие волокна; волокна, устойчивые к действию агрессивных химических реагентов (в частности, концентрированных минеральных кислот); биологически активные, особенно бактерицидные; ионообменные; волокна, обладающие другими специальными свойствами – полупроводниковые, а также волокна, обладающие сверхпроводимостью; полые волокна для процесса обратного осмоса, используемые для очистки сточных вод и улавливания ценных металлов.

Сверхпрочные волокна. В последние годы в трех странах – США, ФРГ и России – получены химические волокна, прочность которых в несколько раз превышает прочность всех известных типов природных, искусственных и синтетических волокон. Их прочность в 8 – 10 раз выше, чем хлопка; в 5 – 6 раз выше, чем высокопрочной вискозной нити; в 4 – 5 раз выше высокопрочной полиамидной нити, используемой для изготовления кордной ткани; в 3 – 4 раза выше наиболее прочного природного волокна – льна. Достигнутая прочность составляет 40 – 50% от теоретически рассчитанной прочности идеального волокна, не обладающего дефектами структуры.

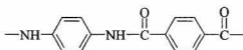
Кроме большой прочности, эти волокна характеризуются также очень высоким значением начального модуля, определяющим устойчивость из-

делий к деформациям и к необратимому изменению формы материала под нагрузкой*. Поэтому их называют сверхпрочными и высокомодульными. В США такие волокна под названием *кевлар* производятся уже несколько лет в промышленном масштабе.

Для производства сверхпрочных волокон используются жесткоцепные полимеры, синтезированные по реакции поликонденсации из ароматических би- или тетрафункциональных полимеров. Этот класс полимеров характеризуется наиболее интенсивным межмолекулярным взаимодействием, что и определяет высокую прочность получаемых изделий. Например, в США для этой цели применяют поли-*пара*-бензоамиды, получаемые поликонденсацией *пара*-аминобензойной кислоты следующего состава:



или продукта поликонденсации *пара*-фенилендиамина и терефталевой кислоты



Как правило, эти волокна, полученные из растворов жесткоцепных полимеров, макромолекулы которых содержат ароматические звенья, являются в то же время термостойкими. Они необходимы в качестве армирующих конструкционных материалов в специальных областях техники, очень перспективны при изготовлении кордных тканей, заменяя металлокорд и обеспечивая возможность резкого уменьшения числа слоев кордной ткани и резины в шине. Соответственно уменьшаются размеры шин, что имеет большое значение не только для экономии каучука, но и для снижения расхода бензина.

Производство высокопрочных волокон основано на использовании нового принципа — формования из растворов волокнообразующих полимеров, находящихся в жидкокристаллическом состоянии. Получение из расплава сверхпрочных волокон невозможно, так как температура плавления исходных полимеров обычно находится выше температуры их разложения.

Термостойкие волокна. Эти волокна — не для изготовления изделий массового применения. Они необходимы для ряда областей новой техники,

* Значение начального модуля характеризуется нагрузкой, которую необходимо приложить к волокну для того, чтобы удлинить его на 1%. Чем больше значение начального модуля, тем более устойчивы формы и размеры изделия к различным деформациям, тем выше их эксплуатационная ценность.

в качестве конструкционных и теплоизоляционных материалов, которые могут быть использованы в течение длительного времени при высоких температурах.

Требования в этом направлении непрерывно повышаются. Еще 5 – 8 лет назад термостойкими называли волокна, которые можно использовать в течение 100 – 200 ч при 200 – 250°C. В настоящее время такие волокна уже не удовлетворяют предъявляемым требованиям. Должны быть созданы волокна, которые можно использовать в качестве конструкционных материалов в течение 300 – 500 ч при 300 – 400°C без значительного снижения прочности и других механических свойств.

В качестве исходных полимеров для производства термостойких волокон, так же как и при получении сверхпрочных волокон, используются линейные полимеры, получаемые поликонденсацией би- и тетрафункциональных ароматических мономеров (в последнем случае с обязательной циклизацией звеньев в макромолекулах волокна). Это ароматические полиамиды – поли-*m*-фениленизофталамид, поли-*m*-фенилентерефтамид; ароматический полиамидоимид, полипиромеллитимид и др. (см. учебное пособие «Высокомолекулярные соединения», часть VI, разд. 3.2).

Жаростойкие волокна. В настоящее время в разных странах производятся органические волокна, которые в течение длительного времени могут быть использованы при 1500 – 2500 °С.

Жаростойкие органические волокна получают из различных типов органического сырья, а также из некоторых обычных типов химических нитей. Путем химических и термических обработок они превращаются в полимеры, состоящие в основном из углерода (не менее 93 – 95%). Поэтому такие волокна называют *углеродными*. В качестве исходного материала для получения углеродных волокон используют высокопрочную гидратцеллюлозную ткань, полученную из вискозной кордной нити, или прочную полиакрилонитрильную нить. Для производства этих волокон начинают применять более дешевые и доступные виды сырья – нефтяной пек, лигнин, фенольные смолы.

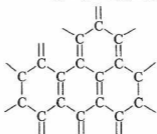
При использовании вискозной кордной нити основными стадиями технологического процесса являются:

- пиролиз целлюлозы в присутствии антипиренов при 350 – 400°C; при этом выделяется значительное количество летучих продуктов, а сохранившийся после обработки материал содержит 65 – 70% углерода;
- карбонизация – прогревание при 900 – 1500°C в присутствии катализаторов, при одновременном вытягивании образовавшейся нити иного химического состава. Содержание углерода в нити после этой обработки повышается до 95%, и угольное волокно такого состава может быть использовано при температурах эксплуатации до 1500°C;

• графитизация – дополнительное прогревание при более высоких температурах (начальная 900 – 1500°C, конечная – 2600 – 2800°C); содержание углерода в графитизированном волокне повышается до 98 – 99%; это волокно может быть использовано при температурах эксплуатации до 2500°C.

При получении угольного волокна из наиболее дешевого вида сырья – каменноугольного или нефтяного пека – технологический процесс состоит из следующих операций: подготовка пека, формование волокна, графитизация (прогрев при 2200 – 2800°C).

Графитизированное волокно в результате агрегации ароматических плоскостей при прогреве имеет следующую структуру:



Ниже перечислены основные преимущества углеродных волокон.

1. Исключительно высокая термостойкость. Наличие большого числа π, π -сопряжений определяет этот специфический наиболее ценный показатель их свойств. Одно из важнейших отличий углеродных волокон от всех типов природных и химических волокон – увеличение прочности при повышении температуры. Так, например, при повышении температуры от 20 до 165°C прочность ткани из углеродного волокна увеличивается в 5 – 6 раз.

2. Высокая прочность. Вырабатываемое в США углеродное волокно *тормель*, получаемое из вискозной кордной нити, в 2 – 3 раза превышает прочность самых прочных химических волокон.

3. Высокая хемостойкость. Недостаток угольных волокон – повышенная хрупкость и низкое относительное удлинение. Поэтому они не могут быть использованы в качестве конструкционных материалов. Изделия из этих волокон не могут применяться при повышенных температурах в присутствии кислорода. Это значительно ограничивает области их использования. Угольные волокна представляют интерес в качестве изоляционных материалов в теплозащитных композициях. Обладая высокоразвитой поверхностью, они могут применяться в сорбционной технике, а благодаря высокой теплопроводности – и в качестве нагревательных элементов.

Волокна, устойчивые к действию агрессивных реагентов. К этому новому типу синтетических волокон относятся волокна из фторсодержа-

щих полимеров. Эти полимеры, которые часто называют химической платиной, вполне устойчивы к действию концентрированных минеральных кислот, например, к 100%-ной HNO_3 . Такими же свойствами обладают полученные из них волокна.

Имеется узкая область применения, в которой эти волокна не могут быть заменены другими типами. Ткани, изготовленные из фторсодержащих волокон, могут быть использованы для фильтрации 100%-ной азотной кислоты в течение нескольких лет, в то время как рекомендуемая для аналогичной цели ткань из достаточно хемостойкого полимера, каким является поливинилхлорид, полностью разрушается через несколько дней эксплуатации. Из волокон, получаемых из фторсодержащих полимеров, изготавливаются не только фильтровальные ткани, но и шланги, прокладки, сальники для аппаратов, в которых работают с концентрированной азотной кислотой, а иногда они используются для изготовления спецодежды для рабочих, занятых в производствах, где применяются концентрированные минеральные кислоты.

Интересен процесс получения сверхтонких *стальных волокон*, который заключается в формовании обычного фторсодержащего волокна, например *фторлона* (Россия) или *тефлона* (США), в которое затем вводится металл, после чего волокно выжигается.

Биологически активные волокна. Материалы, обладающие биологически активными свойствами, получают путем химической модификации целлюлозных волокон, а для некоторых областей применения – волокон из поливинилового спирта или других синтетических полимеров.

Из биологически активных полимеров все большее практическое применение получают антимикробные (бактерицидные) волокна и изготавливаемые из них изделия. Все материалы, получаемые из целлюлозных волокон, как природных, так и искусственных, неустойчивы к действию микроорганизмов: они гниют. Изделия из синтетических волокон не разрушаются под действием микроорганизмов, но и не убивают их (см. *разд. 4.1.5. Медицинские нити*).

Ионообменные волокна. Ионообменные материалы уже давно получили практическое применение, и области их использования непрерывно расширяются, особенно в связи с возрастающим значением проблемы очистки сточных вод. Для этих целей используются различные типы ионообменных смол.

Преимущество таких волокон перед ионообменными смолами аналогичного состава заключается в следующем:

- значительно бóльшая активная поверхность материала и, как следствие, более высокие скорости процессов сорбции и десорбции;
- более высокая механическая прочность;

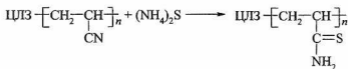
- возможность изготовления из волокон тканей или нетканых материалов, использование которых позволяет осуществлять непрерывно процессы сорбции и десорбции.

В настоящее время синтезированы все типы ионообменных волокон – слабые и сильные катиониты, слабые и сильные аниониты, электрообменники и комплексоны. Все эти волокна созданы преимущественно на основе химической модификации вискозного волокна путем получения привитых сополимеров с различными синтетическими полимерами. Ионообменные волокна синтезированы также и на основе привитых сополимеров полиамидных волокон и химически модифицированного полиакрилонитрила.

Для практических целей используются ионообменные волокна как однократного, так и многократного действия. Волокна однократного действия применяются для улавливания редких и драгоценных металлов – золота, платины, серебра, а также ртути.

После достижения предела динамической емкости волокно однократного применения с сорбированным на нем металлом высушивается и сжигается. Остается чистый металл (чистота 99,9% и даже 99,99%), который и используется для последующей переработки.

Одним из наиболее перспективных типов таких волокон является волокно, полностью улавливающее ионы ртути даже из очень разбавленных растворов. Проблема приобретает все большее значение в связи с необходимостью очистки сточных вод от ионов ртути, загрязняющих и отравляющих водоемы. Для этой цели используется модифицированное вискозное волокно, содержащее тиамидные группы, образующие устойчивый комплекс с ионами ртути, так называемый *мтилон-Т*. Оно получается взаимодействием привитого сополимера целлюлозы и полиакрилонитрила с сульфидом аммония по схеме



Полые волокна, используемые для процессов обратного осмоса. В последние годы начинают получать все более широкое практическое применение полупроницаемые мембраны, в частности пленки из ацетатов целлюлозы, для процессов гиперfiltrации (обратного осмоса). Этот процесс успешно используется для обессоливания воды, выделения благородных и редких металлов из разбавленных растворов, очистки сточных вод и для других аналогичных целей. Для гиперfiltrации могут быть использованы и полые химические волокна. Основным преимуществом применения волокон вместо пленок является значительно бóльшая фильтрующая поверхность волокна (на единицу объема и массы) и соответст-

венно бóльшая компактность фильтрующих установок, что имеет перво-степенное значение для ряда отраслей промышленности.

4.2. Другие материалы на основе природных и искусственных полимеров

4.2.1. Гидратцеллюлозные пленки

Гидратцеллюлозные пленки формируют из щелочных растворов ксантогената целлюлозы (вискозы) или омылением ацетилцеллюлозной пленки. Промышленность выпускает гидратцеллюлозные пленки в основном из вискозы, так называемый *целлофан*. Метод получения гидратцеллюлозных пленок из ацетилцеллюлозной пленки, несмотря на хорошие механические свойства получаемых пленок, не нашел широкого промышленного применения из-за ряда технологических затруднений.

Получение. Гидратцеллюлозные пленки из вискозы получают целлофановым и транспаритовым методами. Технология приготовления вискозы для производства гидратцеллюлозных пленок отличается от применяемой в промышленности при получении вискозного волокна продолжительностью стадии созревания вискозы (~90 ч для пленки и 18 – 30 ч для волокна).

Целлофановый метод наиболее распространен в промышленности. По этому методу вискозу через фильтр равномерно подают в фильеру с щелевидным отверстием. Из фильеры вискоза попадает в специальный раствор (осадительную ванну), где происходит формирование пленки вследствие осаждения ксантогената целлюлозы и его омыления. В зависимости от того, как проводят эти процессы (осаждение или омыление) – одновременно или последовательно, различают соответственно одно- и двухван-ный способы формирования гидратцеллюлозных пленок.

Пленку, используемую в качестве оболочки для колбасных изделий, формируют в виде полой тонкостенной трубки, применяя фильеру с кольцевой щелью. Вискоза, вытекающая из фильеры, подвергается воздействию осадительной ванны не только с наружной, но и с внутренней стороны в результате введения осадительной ванны в образующуюся оболочку через трубку, расположенную в центре фильеры.

Свежесформированная пленка проходит через последовательно расположенные емкости, в которых циркулируют различные растворы, и подвергается промывке, десульфурации и пластификации. Иногда перед пластификацией пленку отбеливают и красят. Затем пленку сушат и наматывают в рулоны. Пластификатором для гидратцеллюлозных пленок обычно служит глицерин. Вместо него могут быть применены маннит, пентаэритрит, а также оксикислоты.

Гидратцеллюлозные пленки сушат на полых цилиндрах (сушильных барабанах), обогреваемых изнутри горячей водой. Для ускорения сушки пленка дополнительно обдувается горячим воздухом.

При получении гидратцеллюлозных пленок транспаритовым методом вискозу с помощью разливочного приспособления (мажущей фильеры) наносят на поверхность вращающегося барабана диаметром около 3 м, нижняя часть которого погружена в осадительную ванну (такую же, как при целлофановом методе). По выходе из ванны пленку сматывают с барабана и подвергают тем же обработкам, что и при целлофановом методе. Достоинство транспаритового метода – получение пленки с высокой прозрачностью и без «полосатости» (штрихов). Недостаток метода – низкая производительность.

Свойства. Гидратцеллюлозные пленки обладают высокой паро- и влагопроницаемостью, высокой стойкостью к действию жиров. В продольном направлении вследствие ориентации прочность гидратцеллюлозных пленок всегда выше, а относительное удлинение – ниже, чем в поперечном направлении. Однако получать высокоориентированные пленки в большинстве случаев нецелесообразно, так как они имеют низкую прочность при изгибе. Некоторые свойства гидратцеллюлозных пленок приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Свойства гидратцеллюлозных пленок

Виды пленки	Прочность при ударе, МН/м ² (кгс/мм ²)	Прочность при проколе, Н(кгс)	Показатель паропроницаемости*, кг/м ² (г/дм ²)	Показатель водопроницаемости*, кг/м ² (г/дм ²)
Целлофан немодифицированный	47 (4,8)	26 (2,6)	1,0 – 2,0 (10 – 20)	1,5 – 2,5 (15 – 25)
лакированный нитролаком	47 (4,8)	26 (2,6)	0,1 – 0,2 (1,0 – 2,0)	0,12 – 0,25 (1,2 – 2,5)
лакированный лаком на основе сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом	47 (4,8)	26 (2,6)	0,004 – 0,008 (0,04 – 0,08)	0,005 – 0,01 (0,05 – 0,1)
Омыленная ацетилцеллюлозная пленка	180 (18)	130 (13)	–	–

* Условия испытаний: время – 24 ч, давление – 101 кН/м² (1,03 кгс/см²), толщина немодифицированной пленки – 25 мкм, лакированной – 28 мкм.

Гидратцеллюлозная пленка, используемая как упаковочный материал, имеет прочность при растяжении в продольном направлении не менее 75 МН/м^2 ($7,5 \text{ кгс/мм}^2$), в поперечном 35 МН/м^2 ($3,5 \text{ кгс/мм}^2$), а относительное удлинение соответственно не менее 10 и 14% (в мокром состоянии прочность на 65 – 70% меньше). Содержание глицерина в таких пленках составляет 12 – 16%, поэтому они сладковатые на вкус.

Модификация. В результате модификации получают гидратцеллюлозные пленки, которые обладают пониженной паро- и влагопроницаемостью, хорошо перерабатываются в изделия методом тепловой сварки, не слипаются при хранении в рулонах. Применяют следующие методы модифицирования гидратцеллюлозных пленок: дублирование с пленкой из полиэтилена или других полимеров, лакирование, обработка так называемым антиблоком (водной суспензией меламино-формальдегидной смолы).

Дублирование проводят на машине-ламинаторе, в которой на гидратцеллюлозную пленку при помощи экструзионной головки наносят расплав полиэтилена. Затем дублированная пленка проходит зону охлаждения ($25 - 30^\circ\text{C}$) и в пластичном состоянии поступает на прижимные валки (давление $\sim 16 \text{ кгс/см}^2$), в результате чего увеличивается сцепление между гидратцеллюлозной пленкой и полиэтиленом. Толщина полиэтиленового покрытия зависит от соотношения скоростей перемещения целлофана и истечения расплава полиэтилена.

При **лакировании** гидратцеллюлозные пленки выдерживают в среде влажного воздуха (относительная влажность 80%), а затем пропускают через ванну с лаком. После этого пленку подают в сушильную камеру, через которую противотоком поступает нагретый воздух. На этой стадии из пленки удаляется большая часть лакового растворителя. Окончательно высушивается пленка на сушильных цилиндрах. В последнее время стремятся использовать инфракрасные сушильные агрегаты. Для лакирования гидратцеллюлозных пленок применяют в основном нитроцеллюлозные лаки, хотя наилучшее качество покрытия обеспечивают лаки на основе сополимеров винилиденхлорида с акрилонитрилом или винилхлоридом.

Применение. Лакированную и дублированную гидратцеллюлозную пленку применяют в качестве упаковочного материала для жирных мясомолочных продуктов, очищенных фруктов, кондитерских изделий, сигар и т.п. Обычную гидратцеллюлозную пленку используют для упаковки товаров народного потребления, а также технических продуктов.

4.2.2. Эфиروцеллюлозные пленки

Эфиروцеллюлозные пленки производят из ацетатов целлюлозы, ацетобутиратов целлюлозы, ацетопропионатов целлюлозы, нитратов целлюлозы и этилцеллюлозы. Наибольшее применение в производстве эфиروцеллюлозных пленок находит частично омыленный триацетат целлюлозы со сте-

пенью ацетилирования $\gamma = 275 - 295$ (γ – число замещенных ОН-групп в 100 элементарных звеньях макромолекулы целлюлозы) и степенью полимеризации 320 – 400. Использование неомыленного триацетата ($\gamma = 300$) ограничено из-за хрупкости получаемой пленки. Желательно, чтобы триацетат, применяемый в производстве эфирцеллюлозных пленок, содержал 6 – 10% полимера, растворимого в ацетоне. Композиции для производства эфирцеллюлозных пленок содержат, помимо полимера, пластификатор (фталаты, фосфаты, себацинаты, эфиры синтетических жирных кислот), антиоксидант (0,25% *n*-трет-бутилфенола, фенил- α -нафтола и др.), светостабилизатор (0,5% фенилсалицилата, дифенилгуанидина и др.).

Получение. Эфирцеллюлозные пленки получают поливом из раствора, который тщательно фильтруют, освобождают от пузырьков воздуха и подают через плоскощелевую фильеру на бесконечную металлическую ленту или барабан диаметром 1 – 3 м и шириной 1 – 2 м. Пленка затвердевает вследствие удаления растворителя. При толщине пленки до 0,5 мм скорость ее формования составляет 1 – 10 м/мин.

Свойства. Эфирцеллюлозные пленки имеют достаточно хорошие физико-механические, диэлектрические характеристики (см. табл. 4.6) и высокую термостойкость, отличаются стабильностью размеров при эксплуатации и малой усадкой при нагревании. Средняя светопрозрачность этих пленок достигает 92%, а по коэффициенту преломления они близки к светочувствительным фотоматериалам. Из-за малой электризуемости поверхности на эфирцеллюлозных пленках не задерживаются частицы пыли. Эфирцеллюлозные пленки (за исключением получаемых из этилцеллюлозы) неустойчивы к действию минеральных кислот и щелочей, их водопоглощение больше, чем у полиэтиленовой пленки.

Переработка и применение. Эфирцеллюлозные пленки легко перерабатываются вакуум- и пневмоформованием, хорошо свариваются, склеиваются раствором соответствующего эфира целлюлозы в метиленхлориде, кетонах, уксусной кислоте и др. Они хорошо воспринимают печать полиграфическими красками, металлизуются в вакууме алюминием и цинком, склеиваются с алюминиевой фольгой и бумагой.

Основная область применения эфирцеллюлозных пленок – производство кино- и фотоматериалов, а также магнитной ленты. Эти пленки используют, кроме того, как упаковочный материал для пищевых продуктов, косметики и лекарственных товаров, в качестве изоляции в электротехнической и электронной промышленности. Металлизированные эфирцеллюлозные пленки применяют для изготовления украшений, канцелярских товаров и конденсаторов. В сельском хозяйстве эфирцеллюлозные пленки служат для укрытия парников и теплиц, а пленка на основе водорастворимых простых эфиров целлюлозы применяется как упаковочный материал и для капсулирования семян перед внесением их в грунт, что облегчает культивацию и улучшает созревание сельскохозяйственных культур. Эфирцеллюлозные пленки

(главным образом этилцеллюлозные) могут быть использованы как мембраны для диффузионного разделения газовых смесей.

Таблица 4.6

Физико-механические и диэлектрические свойства
монолитных эфиоцеллюлозных пленок

Показатель	Эфир целлюлозы				
	триацетат (частично омыленный)	вторич- ный ацетат	ацето- бутират	ацето- про- пионат	этил- целлю- лоза
Плотность, г/см ³	1,28 – 1,30	1,28 – 1,31	1,19 – 1,20	1,20	1,12 – 1,15
Прочность при растя- жении, МН/м ² (кгс/см ²) в сухом состоянии	65 – 120 (650 – 1200)	85 – 140 (850 – 1400)	35 – 65 (350 – 650)	30 – 35 (300 – 350)	40 – 60 (400 – 600)
в мокром состоянии	42 – 90 (420 – 900)	55 – 90 (550 – 900)	30 – 55 (300 – 550)	30 – 55 (300 – 550)	30 – 50 (300 – 500)
Относительное удлинение, %	10 – 40	15 – 70	50 – 100	60 – 80	10 – 40
Сопротивление раздиру, кН/м, или кгс/см	10 – 70	10 – 70	15 – 20	20 – 160	–
Водопоглощение за 24 ч, %	2 – 5	5 – 10	1 – 3	1 – 3	1 – 2
Теплостойкость, °С	150 – 205	65 – 105	50 – 80	65 – 95	–
Электрическая прочность, кВ/мм	90 – 100	90 – 100	90 – 150	90 – 100	60 – 100
Диэлектрическая проницаемость	3,5 – 4,0	3,5 – 4,0	3,5	3,5	3,5

4.2.3. Эфиоцеллюлозные лаки и эмали

Эфиоцеллюлозные лаки и эмали – лакокрасочные материалы на основе растворов эфиров целлюлозы в органических растворителях. Подавляющее большинство (свыше 95%) этих материалов изготовляют из сравнительно дешевого и доступного продукта – *нитрата целлюлозы* (нитроцеллюлозы). Практическое значение имеют, кроме того, лаки и эмали на

основе *этилцеллюлозы, ацетобутирата целлюлозы и ацетата целлюлозы* (ацетилцеллюлозы). Развивается также производство лаков и эмалей на основе ацетопропионата целлюлозы, этилоксиэтил- и оксиэтилцианоэтилцеллюлозы. С использованием метил- и оксиэтилцеллюлозы получают водорастворимые материалы.

Материалы на основе нитрата целлюлозы. Пленкообразующим нитроцеллюлозных лаков и эмалей, называемых соответственно нитролаками и нитроэмалями, служит коллоксилин (нитрат целлюлозы, содержащий 10,70 – 12,26% азота) молекулярной массы $(12 - 60) \cdot 10^3$. Материалы, разбавленные до рабочей вязкости, отличаются невысоким содержанием пленкообразующего (8 – 10%), что обусловлено его сравнительно большой молекулярной массой.

Для повышения содержания пленкообразующего (благодаря этому может быть уменьшено число слоев лакокрасочного материала при получении покрытий сравнительно большой толщины), а также для улучшения декоративных и эксплуатационных свойств покрытий (блеска, адгезии к подложке, твердости) нитроцеллюлозные лаки и эмали модифицируют хорошо совместимыми с коллоксилином синтетическими и природными смолами. Наиболее часто для этой цели используют следующие продукты:

1) тощие и средней жирности высыхающие глифталевые и пентафталевые смолы (см. *учебное пособие «Высокомолекулярные соединения», часть VI, разд. 3.1. Алкидные смолы*).

2) феноло-альдегидные (модифицированные канифолью), циклогексанон- и мочевино-формальдегидные смолы;

3) эпоксиэфиры, получаемые взаимодействием эпоксидных и алкидных смол; такие материалы называют нитроэпоксидными;

4) эфиры канифоли, даммару (см. *разд. 4.4. Природные смолы*);

5) акриловые полимеры (см. *учебное пособие «Высокомолекулярные соединения», часть VI, разд. 2.6. Полиакрилаты*).

Содержание второго пленкообразующего в модифицированных целлюлозных лаках и эмалях может достигать 10 – 80% (в расчете на массу коллоксилина). Материалы, модифицированные алкидными смолами, содержание которых может достигать ~200%, называют нитроалкидными.

Все большее распространение получают материалы, в состав которых входят коллоксилин, алкидная и мочевино-формальдегидная смолы, а также кислотный катализатор отверждения. Эти материалы образуют быстро высыхающие покрытия с хорошими механическими свойствами (см. *учебное пособие «Высокомолекулярные соединения», часть VI, разд. 3.2.7. Мочевино-формальдегидные полимеры*).

Растворителями нитроцеллюлозных материалов служат обычно смеси истинных и скрытых растворителей с разбавителями. Лучшие истинные растворители коллоксилина – сложные эфиры (этил- и бутилацетат), ке-

тоны (ацетон, метилэтилкетон); скрытые растворители – этиловый и бутиловый спирты. В качестве разбавителей применяют ароматические углеводороды (толуол, ксилол), которые часто являются истинными растворителями смол и пластификаторов.

Для пластификации нитроцеллюлозных материалов, образующих прочные, но недостаточно эластичные покрытия, используют обычно системы первичных (совместимых) и вторичных (несовместимых) *пластификаторов*. Первичными пластификаторами служат фталаты, адипинаты, себацинаты, фосфаты; вторичными – сырое или окисленное касторовое масло, невысыхающие алкидные смолы, хлорированные парафины, хлордифенил. Общее содержание пластификаторов может составлять 10 – 80% (в расчете на массу пленкообразующего), а при необходимости получения покрытий с особенно высокой эластичностью (например, при окраске кожи) может достигать 130%. Выбор систем пластификаторов и соотношения компонентов в них определяется требованиями к свойствам покрытий, а также экономическими соображениями.

Для получения пигментированных материалов (эмали, грунтовки, шпатлевки) могут быть использованы практически все неорганические и органические пигменты и наполнители. В цветные нитролаки вводят растворимые органические красители.

Получение. Нитролаки получают в аппаратах с мешалками, куда сначала загружают коллоксилин, скрытые растворители и разбавители, а после равномерного распределения пленкообразующего – истинные растворители. В полученный раствор вводят остальные компоненты лака – второе пленкообразующее, пластификаторы, красители.

Для получения эмалей, которые образуют покрытия, длительно сохраняющие блеск, применяют так называемые суховальцованные пигментные пасты (их готовят вальцеванием коллоксилина, пластификатора и пигмента), а также частично желатинированный коллоксилин – твердые пластинки, получаемые вальцеванием коллоксилина с первичным пластификатором, обычно с дибутилфталатом.

Технология нанесения. Нитроцеллюлозные лаки и эмали наносят на тщательно подготовленную поверхность. Черные металлы подвергают обработке металлическим песком, дробе- или гидropескоструйной очистке, цветные металлы – гидropескоструйной очистке или травлению. Очищенный металл обезжиривают. Деревянные изделия (например, детали мебели) шлифуют, иногда поры окрашиваемой поверхности заполняют порозаполнителем. В некоторых случаях поверхность дерева предварительно окрашивают.

Наиболее распространенный метод нанесения нитроцеллюлозных материалов – пневматическое распыление (иногда с подогревом до 75°C). При окраске щитовых элементов мебели широко применяют метод налива из лаконаливной машины. Используют также окраску валками, окунание; нитро-

фталевые и нитропентафталевые материалы можно наносить кистью. Для устранения дефектов поверхности и ее выравнивания используют нитроцеллюлозные, этилцеллюлозные, алкидные или алкидно-стирольные шпатлевки. Число слоев эмали – от 2 до 5 – 7. Общая толщина нитроцеллюлозных покрытий составляет в зависимости от их назначения 10 – 180 мкм.

Нитроцеллюлозные материалы высыхают при обычных температурах быстрее, чем все остальные лакокрасочные материалы: продолжительность высыхания «от пыли» – несколько мин, полного высыхания – 30 – 60 мин (иногда до нескольких часов). При необходимости ускорения сушки температура может быть повышена до 40 – 80°C.

Свойства и применение. Покрытия приобретают высокую поверхностную твердость сразу после их высыхания. К достоинствам нитроцеллюлозных покрытий можно также отнести хорошие декоративные свойства, легкость исправления дефектов, бензостойкость. Их недостатки – горючесть, низкие атмосферо-, щелоче- и кислотостойкость.

Нитроцеллюлозные лаки и эмали применяют для отделки мебели, карандашей и других изделий из дерева, для окраски металлорежущих станков, кожухов электромоторов и других машин и приборов. Нитролаками покрывают кожу, бумагу (например, для книжных переплетов), металлическую фольгу, полимерные пленки и др.

Материалы на основе других эфиров целлюлозы. Используемая в лакокрасочной промышленности этилцеллюлоза содержит 45,3 – 49,0% этоксильных групп. Для увеличения содержания пленкообразующего и улучшения свойств покрытий (блеска, адгезии к подложке) в состав этилцеллюлозных материалов вводят обычно феноло- или циклогексанонформальдегидные смолы. Композиции этилцеллюлозы с природными смолами, растительными или минеральными маслами, содержащие 0,5 – 1,0% фенольного антиоксиданта, могут быть нанесены из расплава. Летучая часть лаков и эмалей на основе этилцеллюлозы, которая, в отличие от нитроцеллюлозы, хорошо растворима в дешевых ароматических углеводородах и этиловом спирте, состоит в основном из толуола и этилового спирта (иногда с добавкой эфиров, кетонов, бутилового спирта, ксилола, а также алифатических углеводородов, служащих разбавителями).

Этилцеллюлоза образует более эластичные пленки, чем нитроцеллюлоза. Однако для получения высокоэластичных покрытий их дополнительно пластифицируют фталатами, фосфатами или касторовым маслом. Количество этих компонентов составляет 30 – 80% от массы пленкообразующего. Для пигментирования лаков могут быть использованы практически все пигменты и наполнители. Этилцеллюлозные покрытия более щелоче-, свето- и теплостойки, менее горючи, но они значительно дороже, чем нитроцеллюлозные. Основные области применения материалов на основе этилцеллюлозы – электроизоляционная пропитка тканевых оплеток проводов, покрытия по бумаге, пластмассам, резине.

Ацетилцеллюлоза (38,7 – 40,1% ацетильных групп) имеет ряд существенных недостатков, ограничивающих ее применение как пленкообразующего: она несовместима с многими синтетическими и природными смолами; растворима в небольшом числе органических соединений (чаще всего в качестве растворителя используют дорогой метилхлорид); образует высоковязкие растворы. Покрытия свето- и теплостойки (до 200°C), негорючи, но имеют плохую адгезию к подложкам из различных материалов и разрушаются под действием щелочей. Наносят ацетилцеллюлозные материалы на металл, бумагу и др.

Ацетобутират целлюлозы (6,5 – 29% ацетильных и 16 – 48% бутирильных групп) растворяется в большом числе органических соединений и лучше совместим с другими пленкообразующими, чем ацетилцеллюлоза, но уступает по этим показателям нитроцеллюлозе. Ацетобутиратные лаки, образующие более свето- и теплостойкие покрытия, чем нитролаки, применяют, например, для отделки бумаги.

4.2.4. Пластмассы на основе эфиров целлюлозы

Этролы – принятое в России название пластмасс на основе сложных и простых эфиров целлюлозы. Этролы содержат низкомолекулярные (10 – 60% от массы полимера) или полимерные (10%) пластификаторы, антиоксиданты (0,25%), светостабилизаторы (0,5%) и красители (0,5%). В состав нитроцеллюлозных этролов входит также до 50% минеральных наполнителей.

Получение. Для изготовления этролов применяют *ацетаты целлюлозы, ацетобутираты целлюлозы, ацетопропионаты целлюлозы, нитраты целлюлозы и этилцеллюлозу*. Пластификаторами служат фталаты, себацинаты, фосфаты, цитраты, адипинаты и др. Обычно используют смесь из 2 – 3 пластификаторов, так как каждый из компонентов, снижая температуру стеклования, обеспечивает и иной полезный эффект, например, трифенилфосфат повышает водостойкость этролов, а трихлорэтилфосфат снижает горючесть. Недостаток всех низкомолекулярных пластификаторов – способность частично мигрировать на поверхность изделия, что ведет к снижению физико-механических характеристик этролов. Поэтому более перспективно пластифицировать эфиры целлюлозы олигомерными пластификаторами. Для повышения ударной прочности и морозостойкости этролы модифицируют низкомолекулярным полиэтиленом, поливинилхлоридом, кремнийорганическими жидкостями и другими добавками.

В качестве антиоксидантов в этролы вводят производные фенолов, например *n-трет*-бутилфенол. Светостабилизаторами чаще всего служат производные салициловой кислоты или бензофенона, например фенолсалицилат. Этролы окрашивают оксидами титана, охрой, нитрозокрасителями и др. В качестве наполнителей применяют мелкоизмельченный туф, каолин, тальк и другие неорганические вещества.

Этролы получают в виде гранул. Ингредиенты смешивают в смесителях любого типа при 40 – 80°C в течение 20 – 40 мин, после чего смесь направляют на гомогенизацию и гранулирование в экструдер. В зависимости от природы эфира целлюлозы температура в экструдере составляет 150 – 220°C.

Свойства. Этролы – термопластичные материалы, не поддерживающие горения (кроме нитроцеллюлозного); обладают удовлетворительными физико-механическими и электроизоляционными характеристиками (см. табл. 4.7).

Таблица 4.7

Свойства некоторых этролов

Показатели	Ацетилцеллюлозные этролы	Ацетопропионатцеллюлозные этролы	Этилцеллюлозные этролы	Нитроцеллюлозные этролы
Плотность, г/см ³	1,3 – 1,4	1,19 – 1,23	1,20 – 1,40	1,80 – 1,90
Прочность, МН/м ² (кгс/см ²) при растяжении	20 – 35 (200 – 350)	20 – 50 (200 – 500)	35 – 45 (350 – 450)	25 – 40 (250 – 400)
при статич. изгибе	30 – 50 (300 – 500)	30 – 70 (300 – 700)	35 – 66 (350 – 660)	35 – 40 (350 – 400)
Относительное удлинение, %	5 – 20	15 – 35	10 – 25	8 – 9
Твердость по Бринеллю, МН/м ² (кгс/мм ²)	30 – 80 (3 – 8)	40 – 100 (4 – 10)	40 – 80 (4 – 8)	40 – 70 (4 – 7)
Теплостойкость по Вика, °С	60 – 80	60 – 100	45 – 80	70 – 80
Водопоглощение за 24 ч, %	2,0 – 2,6	1,1 – 1,2	0,2 – 0,9	0,3 – 0,9
Диэлектрическая проницаемость при 60 Гц и 20°C	5 – 7	4,0 – 4,2	3 – 4	–
Электрическая прочность, МВ/м, или кВ/мм	24 – 32	31 – 36	14 – 15	7 – 10

Они хорошо поддаются механической обработке обычным режущим инструментом, легко склеиваются, отлично полируются и долго сохраняют глянец на полированной поверхности. Этролы мало электризуются и, следовательно, не нуждаются в защите от статического электричества. По этим же причинам на поверхности изделий из этролов не накапливается пыль.

Этролы устойчивы к гидролизу, к действию водных растворов солей, нефтепродуктов, минеральных масел, разбавленной соляной и серной кислот. Однако концентрированные кислоты разрушают их. Этролы растворяются в этилацетате, метилхлориде, ацетоне и др. Основной недостаток этролов по сравнению с другими термопластами – низкая теплостойкость, которая ограничивает области их применения.

Переработка. Этролы на основе большинства эфиров целлюлозы перерабатывают в изделия всеми методами, обычно применяемыми для термопластов. Изделия из нитроцеллюлозных этролов изготавливают только прессованием. Перед переработкой этролы подсушивают при $75 - 90^{\circ}\text{C}$ в течение 2 – 3 ч, чтобы исключить образование в изделиях пузырей и раковин из-за испарения содержащейся в композиции воды. Прессование изделий из этролов осуществляют при давлении $3 - 40 \text{ МН/м}^2$ ($30 - 400 \text{ кгс/см}^2$) и температуре $140 - 160^{\circ}\text{C}$.

Литье под давлением можно осуществить на машинах любой конструкции при давлении впрыска $80 - 100 \text{ МН/м}^2$ ($800 - 1000 \text{ кгс/см}^2$) и температуре $170 - 240^{\circ}\text{C}$. Усадка изделий из этролов составляет $0,5 - 0,8\%$. Для экструзии этролов используют преимущественно одношнековые экструдеры. Температура в экструдере $160 - 200^{\circ}\text{C}$. Экструзией этролов можно получить трубы диаметром до 100 мм, листы и сложные профили. Листы из этролов перерабатывают в изделия штампованием или вакуумформованием. Формы перед переработкой подогревают до $60 - 80^{\circ}\text{C}$. Изделия из этролов склеивают растворителями (ацетон, этилацетат и др.) или клеями, содержащими на 10 масс. ч. соответствующего эфира целлюлозы 90 масс. ч. растворителя.

Применение. Из этролов изготавливают штурвалы, подлокотники, приборные щитки, кнопки и ручки для автомобилей, самолетов, кораблей и вагонов. Их используют в производстве деталей телефонных аппаратов, труб для перекачивания природного газа, ручек для радио- и телевизионных приемников, карандашей, игрушек, коробок, ручек для медицинского инструмента, оправ для очков и различных галантерейных изделий. Прозрачные листы из этролов применяют в качестве защитных экранов и смотровых окон в различных кожухах.

Существуют некоторые ограничения в применении тех или иных этролов. Например, этролы на основе ацетатов целлюлозы неустойчивы в условиях повышенной влажности и температуры, а также не выдерживают резких колебаний температур. Поэтому изделия из них нежелательно применять для работы в тропическом и резкоконтинентальном климате. Ввиду горючести этролы на основе нитратов целлюлозы теряют свое значение и продолжают применяться только в производстве некоторых деталей грузовых автомобилей, например штурвалов, ручек. Ацетобутиратные этролы деструктируют с выделением продуктов, обладающих неприятным запахом, поэтому их не используют для изготовления медицинских изделий, емкостей для косметики и др.

Материалы, аналогичные этролам, за рубежом выпускают под названиями *тенайт* (США), *дексел* (Великобритания), *целлидор* (ФРГ), *родиолит* (Франция) и др.

Целлулоид – пластмасса на основе *нитрата целлюлозы* (коллоксилина). В состав целлулоида входит 20 – 40% (по массе) пластификатора (например, синтетическая камфора, дибутилфталат, касторовое масло) и до 1% красителя.

Технологический процесс производства целлулоида начинается со смешения компонентов в смесителях при 60 – 70°C в течение 2 – 3 ч. В состав смеси для улучшения ее гомогенизации и снижения взрывоопасности производства вводят этиловый спирт (80 – 100% по массе), этилцеллозольв или другой органический растворитель. На последующих стадиях растворитель удаляется, а полученную массу отжимают на фильтрпрессах при 70 – 80°C под давлением 5 – 30 МН/м² (50 – 300 кгс/см²) и вальцуют на фрикционных вальцах при 45 – 70°C или без подогрева. Гомогенизированную массу прессуют при 60 – 90°C под давлением 5 – 15 МН/м² (50 – 150 кгс/см²) в блоки, из которых на специальных строгальных станках нарезают листы, высушивают их в камерах при 40 – 45°C и подвергают окончательному прессованию на многэтажных прессах при 30 – 40°C и давлении 5 – 8 МН/м² (50 – 80 кгс/см²). Толщина получаемых листов 0,5 – 5,0 мм.

Целлулоид перерабатывают в изделия штампованием, прессованием, пневмо- и вакуумформованием, механической обработкой.

Основные характеристики листового целлулоида:

Прочность, МН/м ² (кгс/см ²)	
при растяжении	0,3 – 0,6 (3 – 6)
при изгибе	50 – 60 (500 – 600)
Относительное удлинение, %	10 – 18
Ударная вязкость, кДж/м ² , или кгс-см/см ²	100 – 115
Теплостойкость по Мартенсу, °С	40 – 70
Усадка, %	2,0 – 2,5
Прозрачность для видимого света (для прозрачных листов), %	60 – 90
Водопоглощение за 24 ч, %	2
Маслостойкость, %	0,5
Бензостойкость, %	0,5
Электрическая прочность, МВ/м, или кВ/мм	12 – 31

Из целлулоида изготавливают галантерейные товары, планшеты, линейки, игрушки; применяют для отделки музыкальных инструментов и остекления измерительных приборов. Ввиду повышенной огнеопасности целлулоид постепенно заменяют другими полимерными материалами, на-

пример полиэтиленом в производстве игрушек и этролами в оптико-механическом производстве.

Впервые промышленное производство пластмасс на основе нитрата целлюлозы было основано в Великобритании в 1868 году.

4.2.5. Белковые пластики

Белковые пластики – пластические массы, получаемые на основе белков растительного или животного происхождения. Для производства белковых пластиков используют:

1) белок молока – казеин (молекулярная масса 375000, содержание в молоке 3 – 3,5%, изоэлектрическая точка при pH 4,6 – 4,7), выделяемый из обезжиренного молока действием кислот (минеральных или органических) или сычужного фермента;

2) белок семян кукурузы – зеин;

3) белок земляного ореха – арахин;

4) соевый белок.

В состав композиции, используемой для получения белковых пластиков, кроме белка, входит до 30% воды (от массы белка), до 4% пластификаторов, а также красители и наполнители. Белковые пластики получают по следующей схеме:

1) предварительное измельчение белкового сырья;

2) его смешение с водой и другими компонентами;

3) пластикация и формование материала;

4) отверждение (дубление);

5) сушка готового продукта.

Дубление белковых пластиков проводят для придания им стойкости в разбавленных растворах кислот и солей, понижения гигроскопичности, повышения прочности и устойчивости к гниению. Для дубления белковых пластиков применяют соединения, реагирующие с реакционноспособными группами макромолекул белка – амино-, амидо- и иминогруппами. Чаще всего дубителями служат альдегиды, в частности формальдегид. Продолжительность процесса зависит от толщины изделия и колеблется от нескольких суток до нескольких месяцев. Это время может быть значительно сокращено введением в композицию 2% солей Al. Белковые пластики при дублении и сушке усаживаются (усадка может достигать 10%), что необходимо учитывать при формировании из них изделий. Наиболее распространенный белковый пластик – *галалит* (искусственный рог).

Галалит получают на основе технического казеина. Последний выпускают в виде зерен размером до 10 мм белого или светло-желтого цвета. Для получения галалита казеин измельчают на вальцах, просеивают, замешивают с водой (20 – 30% от массы казеина), красителями (0,6 – 1,5%), мочевиной (0,7%), пластификаторами (1,3%) – диметиланилином или дифениламино-

после чего пластицируют и формируют в червячном прессе при 50 – 100° С и давлении 10 – 20 МН/м² (100 – 200 кгс/см²). Полученный в виде стержней, лент, трубок или ронделей (пуговичных заготовок) продукт отверждают в 3 – 5%-ном водном растворе формальдегида, а затем сушат в воздушных сушилках при температуре до 50°С. Для изготовления пластин материал после плаستيкации прессуют при 80 – 90°С и давлении 15 МН/м² (150 кгс/см²).

При поглощении воды диэлектрические свойства галалита ухудшаются. Он устойчив к органическим растворителям и растворам слабых кислот; разрушается при действии сильных кислот и растворов слабых и сильных щелочей. Хорошо поддается механической обработке.

Галалит применяют для изготовления пуговиц и пряжек.

Основные характеристики галалита:

Прочность	
при растяжении, МН/м ² (кгс/см ²)	70 – 105 (700 – 1050)
при сжатии, ГН/м ² (кгс/см ²)	1 – 3,5 [(10 – 35)·10 ³]
при изгибе, МН/м ² (кгс/см ²)	50 – 120 (500 – 1200)
Температурный коэффициент линейного расширения, °С ⁻¹	(4,1 – 6,8)·10 ⁻³
Модуль упругости	
при растяжении, ГН/м ² (кгс/см ²)	2 – 4 (20 – 40)·10 ³
Ударная вязкость, кДж/м ² , кгс · см/см ²	до 40
Твердость по Бринеллю, МН/м ² (кгс/мм ²)	1,5(15)
Теплостойкость по Мартенсу, °С	50 – 60
Теплопроводность, Вт/(м · К) кал/(см·ч·°С)	0,016 0,14
Диэлектрическая проницаемость относительная (сухого) при 1 МГц	6,1 – 6,8
Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 МГц	0,052

Белок семян кукурузы – *зеин* – в виде водно-спиртовых растворов и эмульсий применяют для получения покрытий и пленок, обладающих хорошей прочностью, износостойкостью, блеском и применяющихся для упаковки пищевых продуктов.

Мировое производство белковых пластиков очень невелико и постоянно сокращается; в начале 60-х гг. XX века оно составляло 3 – 4 тыс. тонн в год. Белковые пластики вытеснены *аминопластиками*, *фенопластами*, полистирольными композициями (см. учебное пособие «Высокомолекулярные соединения», часть VI) и другими современными видами пластических масс.

4.2.6. Асбопластики

Асбопластики – пластмассы, содержащие в качестве упрочняющего наполнителя асбестовые волокнистые материалы. По виду наполнителя асбопластики делят на: 1) слоистые пластики – асботекстолит (наполнитель – асбестовая ткань), асбогетинакс (бумага), асболит (бумага, картон); 2) асбоволокниты – волокнистый асбест, пропитанный синтетическими смолами.

Состав. В производстве асбопластиков применяют параллельно волокнистые асбесты из нитевидных кристаллов [хризотил $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и антофилит $(\text{MgFe}) \cdot \text{O} \cdot \text{SiO}_2$]. Хризотиловое волокно обладает высокой прочностью ($\sim 2,9 \text{ Гн/м}^2 \approx 290 \text{ кгс/мм}^2$) при плотности $2,5 \text{ г/см}^3$. Хризотил содержит $\sim 12,5\%$ конституционной воды, которую он теряет при $450 - 700^\circ\text{C}$, что приводит к потере механической прочности и упругости. Антофилит обладает повышенной кислотостойкостью. Часто применяют смесь хризотилового и антофилитового асбестов. Для улучшения механической прочности асбопластиков к асбестовому волокну добавляют хлопчатобумажные, стеклянные или полиамидные волокна. В производстве фрикционных материалов в состав асбопластиков вводят металлическую сетку или стружку, облегчающие отвод тепла при торможении.

В качестве связующих обычно применяют феноло-формальдегидные и меламино-формальдегидные смолы, реже кремнийорганические, фурановые смолы и суспензии политетрафторэтилена. Содержание связующего в асбопластиках составляет $45 - 55\%$; в асбоволокнитах, имеющих кроме асбестового волокна и другие наполнители (графит, каолин, тальк, белая сажа), – $30 - 40\%$.

Свойства. Свойства асбопластиков определяются в основном видом наполнителя и связующего. Асбопластики – наиболее термостойкие пластические материалы, сохраняющие механические свойства при длительной работе при температурах до 400°C . Асбопластики, не содержащие примесей органических наполнителей, хорошо работают в тропических условиях.

Получение. Изготовление асбопластиков состоит в пропитке наполнителя (асбестового волокна, ткани, бумаги) растворами или эмульсиями смол, высушивании пропитанного наполнителя и последующем прессовании при высоких давлении и температуре из пропитанной асбестовой ткани или бумаги листов или плит, а из асбоволокнитов – непосредственно изделий.

Трубы из слоистых асбопластиков изготавливают методом намотки на цилиндрическую оправку с последующим отверждением связующего. Для изготовления больших трубопроводов, арматуры и других изделий применяют один из типов асбоволокнита – *фаолит* (см. учебное пособие «Высокомолекулярные соединения», часть VI, разд. 2.10.3. Фенолоформальдегидные полимеры).

Применение. Асбопластики применяют в различных отраслях техники. Из асбогетинакса и асботекстолита изготавливают большой ассортимент деталей, обладающих повышенной теплостойкостью и механической прочностью: лопатки ротационных насосов, панели для монтажа электрощитков, работающих при низком электрическом напряжении и др. Асбоволокниты предназначены для изготовления коллекторов малогабаритных электрических машин, контакторов, переключателей и др. Вследствие высоких характеристик трения асбопластики используют для тормозных колодок вагонов метро и самолетов, тормозных дисков, гидравлических передач и др.

Повышенная стойкость к действию кислот и растворов солей обеспечивает применение фаолита в химическом машино- и аппаратостроении. Асбопластики, отличающиеся высокой прочностью, а также жесткостью, применяют для изготовления крупногабаритных конструкционных деталей: элементов крыла и рулей самолетов и планеров, подвесных баков и др. Особенно широкое применение асбопластики нашли в связи с развитием ракетной техники. Благодаря высокой теплостойкости, высокому значению эффективной энтальпии, стойкости к тепловому удару асбопластики широко используют для тепловой защиты головных частей ракет, теплозащиты корпуса и днища двигателя ракет, раструбов пороховых и жидкостных ракетных двигателей, теплоизоляционных экранов.

Асбоволокнит – пресс-материал, состоящий из волокнистого асбеста, пропитанного терморезистивной синтетической смолой (фенолоформальдегидной, кремнийорганической или др.).

К фенольным асбоволокнитам относится также фаолит, который получают путем пропитки асбестового волокна фенолоформальдегидной смолой и последующего вальцевания композиции для получения ровных плотных листов, сохраняющих способность формоваться при повышенной температуре без применения высокого давления. Сырой фаолит может быть переработан в изделия шприцеванием. Фасонные изделия (тройники, краны, вентили и др.) прессуют на гидравлических прессах.

Кремнийорганические асбоволокниты марки К-41-5 – композиция на основе полифенилсилоксана, марки КМК-218 – на основе полиметилсилоксана. Эти асбоволокниты отличаются высокой механической прочностью, исключительной теплостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами. Для повышения прочностных и диэлектрических свойств отпрессованные изделия из кремнийорганических асбоволокнитов дополнительно подвергают термообработке. Асбоволокниты марки К-41-5 используют как жаростойкий электроизоляционный материал для изготовления оборудования, корпусов и деталей приборов, электроаппаратуры, подвергающихся постоянному нагреву до 200°C и выше. Материал марки КМК-218 обладает максимальной дуго- и тропикостойкостью, устойчив при продолжительном воздействии высоких температур; применяется для из-

готовления лабиринтных дугогасящих камер, контакторов постоянного тока большой мощности, клеммных колодок и др.

Асботекстолит – слоистый пластик на основе асбестовой ткани. Чаще всего в производстве асботекстолитов применяют ткань на основе хризотилового асбестового волокна марок КВ-6, КВ-30 и АТ-1 с добавкой хлопковых волокон не более 10 – 15%. С увеличением содержания последних прочность асботекстолитов повышается, но снижается их теплоустойчивость. Иногда применяют ткани из комбинации асбестовых и синтетических волокон.

Связующими в асботекстолитах служат преимущественно феноло-(крезол)-формальдегидные смолы резольного типа, реже – меламиноформальдегидные, фурфурольные, кремнийорганические смолы и суспензии политетрафторэтилена. Содержание смолы в асботекстолитах составляет 40 – 50%. Для некоторых специальных марок асботекстолитов в состав связующего вводят термостойкие порошкообразные наполнители (например, кремнезем).

Производство плит и листов из асботекстолитов состоит из следующих операций: пропитка и сушка ткани на вертикальных (или горизонтальных) пропиточных машинах, резка ткани и сборка пакетов из определенного числа слоев ткани, прессование на многоэтажных гидравлических прессах. Параметры прессования определяются в основном типом смолы.

Крупногабаритные изделия и элементы некоторых конструкций изготовляют методом намотки, вакуумформованием или формованием в автоклаве. Асботекстолиты можно подвергать всем основным видам механической обработки. Их используют в качестве панелей и электрощитков для монтажа низковольтной аппаратуры, клиньев и распорок роторов турбогенераторов, тормозных колодок, дисков и др. Крупногабаритные асботекстолитовые детали находят широкое применение в ракетной и авиационной технике для внутренней и внешней теплозащиты головных частей баллистических ракет, корпусов и днищ ракетных двигателей, теплоизоляции различных элементов конструкции (при очень высоких температурах и больших скоростях тепловых потоков асботекстолит подвергается абляции, обеспечивая тепловую защиту находящихся под ним элементов конструкции). Изделия из асботекстолитов могут работать длительно при температурах до 200 °С, ограниченно – до 250 – 500 °С и кратковременно – до 1800 – 4500°С.

4.3. Природный каучук

4.3.1. *Натуральный каучук*

В 1492 году экспедиция под предводительством Христофора Колумба после перехода через неизведанный тогда Атлантический океан подошла к первому из Багамских островов. Много диковинного нашли там испанцы: невиданных птиц, неизвестные растения – табак, маис (кукуруза), картофель и многое другое. Удивляли их обычаи и образ жизни туземцев. На Гаити они увидели игру в мяч, сделанный из «эластичной древесной резины», называемой местными жителями «каучу». Он был совсем непохож на европейские кожаные мячи, заполненные волосом или надутым бычьим пузырем. Мячи были твердыми и тяжелыми, но обладали поразительной прыгучестью. Позднее было установлено, что подобными мячами индейцы Центральной Америки пользовались очень давно. При раскопках, проводимых в Гондурасе в 30-е годы XX столетия, были найдены такие же мячи, но отнесенные археологами к XI веку, а на северо-западном побережье Мексики нашли керамическую статуэтку, изображающую игру в мяч, изготовленную между III и X веками нашей эры.

На языке индейцев «жаа» – дерево, «о-чу» – течь, плакать. Таким образом, «каучу» – продукт растительного происхождения, содержащийся в белом млечном соке, выделяемом из разрезов коры бразильской гевеи («плачущего дерева»), или присутствующий в виде отдельных включений в клетках ее коры и листьев. На воздухе он постепенно затвердевает и темнеет. Местные жители его наносили на ткани и делали их таким образом непромокаемыми. Кроме того, из этого вещества они изготавливали водонепроницаемые сапоги, а также обмазывали этим соком глиняные формы в виде бутылок. Когда он затвердевал, форму разбивали и вынимали ее куски через горловину, получая легкие, небьющиеся сосуды для хранения жидкостей.

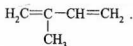
Химикам удалось выяснить, что каучук состоит из полиизопрена, а сок гевеи содержит от 30 до 40% натурального каучука и представляет собой латекс (эмульсию каучука в воде), в котором каучук суспендирован в виде микроскопических глобул. Мономер натурального каучука неизвестен.

Основные свойства каучука – высокая способность к растяжению и упругость – выделили его в уникальный класс веществ.

Классификация каучуков. Согласно международной классификации, натуральные каучуки подразделяют на 8 типов и 35 сортов. Тип определяется исходным сырьем и методом получения натурального каучука, сорт – качеством каучука, которое оценивают на основании внешнего осмотра и сопоставления с эталонным образцом. Важнейшие типы натурального каучука – *рифленый смокед-шит*, *светлый креп* и *коричневый креп*. Кроме натурального каучука этих типов, производят 5 типов каучука более низкого качества. Су-

ществует также так называемая техническая классификация натурального каучука по его *пласто-эластическим* свойствам и скорости вулканизации.

Химический состав каучука. Установлено, что при термической деструкции натурального каучука в основном образуется изопрен общей формулы

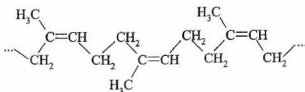


Это обстоятельство, а также образование каучукоподобных веществ при длительном хранении изопрена дали основание утверждать, что остатки этого соединения являются основной структурной единицей макромолекулы натурального каучука. Следовательно, основная составная часть натурального каучука (~93 – 94%) – углеводород каучука, который рассматривают как *полиизопрен* $[-\text{C}_5\text{H}_8-]_n$. Кроме того, натуральный каучук содержит некаучуковые компоненты: ацетоновый экстракт (1,5 – 3,5% масс.), азотсодержащие вещества (2,2 – 3,7% масс.), золу (0,15 – 0,9% масс.) и влагу (0,2 – 0,9% масс.).

В состав ацетонового экстракта входят (% масс.): олеиновая и линолевая кислоты – 45, стеариновая кислота – 6 (эти кислоты являются диспергаторами ингредиентов и активаторами вулканизации резиновых смесей из натурального каучука), стерины – 8, их эфиры – 3 и глюкозиды – 7. В ацетоновом экстракте содержатся также каротин (0,002%) и некоторые вещества основного характера, которые защищают натуральный каучук от светового старения, и соединения состава $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3$ и $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$ (0,08 – 0,16%), являющиеся ингибиторами окисления натурального каучука.

Азотсодержащие вещества состоят главным образом из белков, а также продуктов их разложения – аминокислот. Белковые вещества ускоряют вулканизацию натурального каучука, защищают его от старения и повышают набухание резин в воде. Зола содержит соединения Na, K, Ca, Mg, P, Fe, а также следы Cu ($\leq 0,0008\%$) и Mn ($\leq 0,001\%$), которые являются сильными катализаторами окисления натурального каучука. Соли Fe также ускоряют окисление.

Структура и физические свойства каучука. Макромолекулы натурального каучука содержат 98 – 99% звеньев изопрена, присоединяемых в положении 1,4-*цис*:



цис-изомер (натуральный каучук)

Остальные звенья изопрена присоединены в положении 3,4. Ненасыщенность натурального каучука – 96% от теоретической. Молекулярная масса непластицированного натурального каучука, определенная методами осмометрии и светорассеяния, находится в пределах от $70 \cdot 10^3$ до $2,5 \cdot 10^6$, а рассчитанная по уравнению Марка – Хаувинка – Куна

$$[\eta] = 5,0 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,67}$$

составляет $1,3 \cdot 10^6$ (растворитель – толуол).

В противоположность волокнам каучуки не кристалличны; их молекулы расположены неупорядоченно, поэтому благодаря такой рыхлой (аморфной) структуре каучуки обладают мягкостью, гибкостью и эластичностью. Общепринятое объяснение эластичности каучуков впервые было дано Мейером (Швейцария) в 1932 году. Он считал, что макромолекула каучука не жесткая, как прямой стержень, а способна изменять свою форму посредством различных независимых колебаний и вращений отдельных атомов цепи под влиянием теплового движения, т.е. способна к разнообразным конформационным превращениям, наиболее вероятные из которых – сильно свернутые или перекрученные. В предельном случае возникает конформация полностью вытянутой цепи, представляющая собой зигзаг, ось которого является прямой линией (рис. 4.1).

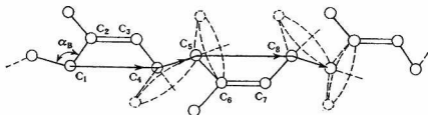


Рис. 4.1. Схема цепи натурального каучука, имеющей единичные и двойные связи

Однако такая конформация единственна и потому маловероятна. Основываясь на соображениях вероятности, Мейер утверждал, что если приложить силу к цепи и растянуть ее до предела, то при устранении силы цепь должна снова принять одну из свернутых конформаций. Такое свойство макромолекулы есть не что иное, как *эластичность* – способность системы возвращаться к первоначальному, или нормальному, состоянию после того, как она была насильственно выведена из этого состояния. Два конца молекулы ведут себя таким образом, как будто бы они связаны силой,

стремящейся их сблизить. Это также обусловлено тем, что разность энергий поворотных изомеров ΔU (*транс*- и *гаиш*-) в диеновых составляет $\sim 0,025$ кДж/моль (сегмент Куна $A = 1,39$ нм), что в 100 раз меньше, чем у виниловых полимеров ($A = 2,96$ нм). Следовательно, макромолекулы натурального каучука характеризуются более высокой равновесной гибкостью цепи по сравнению с полимерами винилового ряда.

Концепция Мейера об основах эластичности длинноцепочечной молекулы была принята и математически развита рядом ученых, и в первую очередь Гутом, Марком и Куном, что достаточно подробно было рассмотрено в учебном пособии «*Высокомолекулярные соединения*», часть III, разд. 4.

Для того, чтобы материал проявлял каучукоподобные свойства, он должен, как правило, удовлетворять трем основным условиям:

- 1) вещество должно состоять из длинных цепей со связями, вокруг которых возможно достаточно свободное вращение;
- 2) силы межмолекулярного взаимодействия должны быть такими же слабыми, как в жидкости;
- 3) молекулы должны быть соединены друг с другом или «сшиты» в некоторых точках.

Второе условие очень существенно, так как молекулы должны обладать свободой движения и способностью изменять свою конформацию в соответствии с основным постулатом кинетической теории эластичности каучука. Для понимания того, что подразумевается под термином *слабые* силы, следует рассмотреть различие между жидкостью и обычным твердым телом, таким как кристалл или стекло. В обычных твердых телах молекулы связаны друг с другом относительно сильными связями, образуя жесткую геометрическую структуру, в которой каждая молекула занимает определенное положение относительно молекул непосредственно ее окружающих. Тепловое движение молекулы имеет форму колебаний около фиксированного среднего положения. Амплитуда этих колебаний не так велика, чтобы дать возможность любой из молекул выйти из поля сил, которыми она связана с соседями. В жидкости межмолекулярные силы проявляются слабее, и отдельные молекулы обладают кинетической энергией, достаточной для того, чтобы преодолеть притяжение соседних молекул и выйти из их окружения. Такие повторяющиеся перемещения отдельных молекул обуславливают текучесть жидкости. Таким образом, структура жидкости не жесткая, она характеризуется непрерывным разрушением одних группировок молекул и созданием новых.

Следовательно, вещество проявляет каучукоподобные свойства, если структура его дает возможность молекулам или сегментам молекул перестраиваться различными способами вследствие теплового движения. Химическая природа материалов, которые проявляют свойства каучуков, та-

кова, что силы взаимодействия соседних молекул точно такие, как в жидкости или, например, в парафине.

Здесь возникает кажущееся противоречие: если силы взаимодействия между молекулами каучука настолько слабые, что позволяют молекулам легко перемещаться относительно друг друга, подобно молекулам жидкости, то почему каучук твердый, а не жидкий? Оказывается, при большой длине цепей даже незначительное число «сшивков», когда каждая молекула связана, по крайней мере, с двумя другими макромолекулами, предотвращает скольжение одной молекулы по поверхности другой и, как следствие, течение материала. В то же время это не мешает локальному свободному движению сегментов макромолекулы относительно сегментов соседних цепей. Поэтому наличие сшивков не противоречит механизму каучукоподобной эластичности. Таким образом, каучук обладает свойствами как жидкого, так и твердого тела, т.е. имеет *двойственную природу*.

Обычные твердые тела, такие как металлы, неметаллические кристаллы, стекла и другие, подвергаются упругой деформации, но в очень незначительной степени (не более 1%). При попытке большего растяжения они либо разрушаются (стекла), либо пластически деформируются (сталь, свинец). Обыкновенный каучук может эластично растягиваться на ~700%, т.е. в 8 раз по отношению в первоначальной длине, что в 1000 раз превышает эластичность обычных твердых тел. При этом отношение напряжения к удлинению в 10^5 раз меньше, чем для стали.

Натуральный каучук хорошо растворим в толуоле, ксилоле, бензине, четыреххлористом углероде, хлороформе, сероуглероде, циклогексане; в меньшей степени – в сложных эфирах, высших кетонах. В ассоциированных жидкостях (спиртах, ацетоне, феноле и др.) натуральный каучук не растворим. Натуральный каучук стоек к действию воды.

Некоторые физические свойства натурального каучука:

Плотность, г/см ³	0,913
Температура стеклования, °С	от -69 до -74
Уд. теплоемкость, кДж/(кг·К) [кал/(г·°С)]	1,88 [0,449]
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,13
[кал/(см·сек·°С)]	[32·10 ⁻⁵]
Плотность энергии когезии, МДж/м ³ (кал/см ³)	267 (63,7)

Наиболее серьезные недостатки каучука – текучесть, приводящая к непрерывной потере формы изделия или искажению ее под нагрузкой, и липкость, долгое время не позволяющая использовать сырой каучук в практических целях как материал для обуви и одежды. Подобное поведение каучука объясняют тем, что в сыром, или невулканизованном, натуральном каучуке вследствие перепутанности цепей, что является неизбежным результатом беспорядочно свернутых конформаций очень длин-

ных макромолекул, образуются так называемые *физические узлы*. Совокупность таких локальных узлов увеличивает эффективность их действия, в результате чего возникают области, в которых сопротивление молекул к смещениям значительно выше средней величины. Такие узлы при небольших и непродолжительных нагрузках работают подобно химическим «сшивкам» в вулканизованном каучуке. Однако с возрастанием действия нагрузки или при повышении температуры спутанность молекул постепенно исчезает, в результате чего и возникает течение материала, или явление *крипа*.

Существенными недостатками каучука следует также считать склонность к затвердеванию, приводящая к потере эластичности, и подверженность его процессам старения. Установлено, что натуральный каучук аморфен только при температурах выше 10°C. Длительное хранение при температурах ниже 10°C или растяжение при комнатной температуре более чем на 70% приводит к кристаллизации натурального каучука. Температура максимальной скорости его кристаллизации соответствует -25°C.

В процессах старения натурального каучука принимают активное участие наиболее реакционноспособные двойные связи, содержащиеся в элементарном звене, благодаря которым осуществляется процесс вулканизации. Старение эффективно протекает под действием кислорода воздуха и особенно озона, а также тепла и света. При этом разрушается структура сетки, теряются эластичность и прочность, что необходимо учитывать, чтобы продлить время жизни каучука.

Открытие вулканизации в 1839 году американским ученым Чарльзом Гудьиром, много лет занимавшимся изучением этого природного материала, позволило установить, что образование поперечных связей («сшивок») между макромолекулами каучука в процессе вулканизации не только намного улучшает эластичность каучука и практически устраняет явление крипа и поверхностную липкость, но и предотвращает самопроизвольное отвердевание каучука за счет кристаллизации при понижении температуры. Поэтому открытие вулканизации представляет огромную практическую ценность, так как без этого процесса промышленность каучука едва ли приобрела бы такие масштабы.

Химические свойства каучука. Ненасыщенный характер макромолекул натурального каучука обуславливает его высокую реакционную способность. Он реагирует с кислородом, галогенами, водородом, хлористым водородом, малеиновым ангидридом, тиокислотами, меркаптанами и др. При обработке тиокислотами (например, тиобензойной), сернистым ангидридом, бутадиенсульфоном или при УФ-облучении натуральный каучук претерпевает *цис-транс*-изомеризацию. При нагревании (50 – 150°C) в присутствии сульфокислот, галогенсодержащих соединений металлов и других соединений каучук циклизуется.

Хлорпроизводные обычно получают обработкой хлором раствора натурального каучука в CCl_4 . Каучук, содержащий 65% хлора (так называемый хлоркаучук), негорюч, стоек к действию горячей воды, щелочей, кислот, окислителей, растворим в хлорированных алифатических растворителях и не растворим в спиртах. Хлоркаучук используют для изготовления типографских красок, клеев, лаков.

Натуральный каучук легко разрушается под действием кислорода. В отсутствие кислорода натуральный каучук выдерживает длительное нагревание при $200^\circ C$; при $220^\circ C$ начинается его деструкция.

Получение каучука. Технологическая схема получения натурального каучука включает следующие основные операции:

- 1) добыча латекса и введение в него антикоагулирующих агентов (например, аммиака, формалина);
- 2) фильтрование латекса через сита для отделения сгустков каучука, образовавшихся в результате частичной самопроизвольной коагуляции;
- 3) разбавление латекса до получения продукта 15 – 20%-ной концентрации;
- 4) выделение каучука коагуляцией с помощью уксусной или муравьиной кислот;
- 5) вальцевание, промывка, сушка и упаковка каучука.

При получении каучука типа *смокед-шит* коагуляцию проводят в деревянных резервуарах, обложенных алюминием и разделенных на секции. По окончании коагуляции листы каучука обрабатывают на вальцах с рифленой поверхностью, где их одновременно промывают водой. Полученные рифленые листы толщиной ~3 мм выдерживают на открытом воздухе в течение двух часов, затем сушат и коптят в специальных камерах. Температура в начале сушки $20 - 30^\circ C$; окончательную сушку и копчение производят при $40 - 50^\circ C$. Для этого камеры наполняют дымом, образующимся при сжигании сырого дерева, скорлупы кокосовых орехов и др. В результате копчения листы пропитываются веществами, входящими в состав дыма; эти вещества защищают натуральный каучук от окисления. Листы готового каучука сортируют и укладывают в кипы (~100 кг).

При получении каучука типа *светлый креп* в латекс вводят специальные отбеливающие вещества, например, ксилилмеркаптан и бисульфит натрия (60%-ный раствор); последний предупреждает окисление и потемнение каучука при сушке.

Коагуляцию проводят в резервуарах без перегородок. Коагулом промывают сначала на рифленых, а затем на быстроходных гладких вальцах. С последних каучук снимают в виде тонких ажурных листов, которые сушат на воздухе под навесом или в хорошо вентилируемых сушильных камерах (без подогрева воздуха). Затем каучук сортируют, укладывают в кипы (~100 кг), опудривают снаружи тальком и упаковывают в мешковину.

Переработка каучука. Перед пуском в производство каучук подвергают декристаллизации (распарке) при 50 – 70°C в камерах, обогреваемых паром. Продолжительность процесса составляет 30 – 70 ч (при использовании токов высокой частоты – 60 мин).

Пластикацию натурального каучука проводят на вальцах, в обычных (20 об/мин) или скоростных (30 – 40 об/мин) резиносмесителях, а также в червячных пластикаторах. Для интенсификации процесса используют ускорители пластикации (пентахлортиофенол или его цинковую соль и др.). В ряде случаев пластикацию натурального каучука в присутствии ускорителей пластикации совмещают в скоростных резиносмесителях с изготовлением резиновой смеси. Пластикация на вальцах в течение 4 мин приводит к понижению средней молекулярной массы, определенной методом светорассеяния от $1,31 \cdot 10^6$ до $0,37 \cdot 10^6$, т.е. более чем в 3 раза, и тем самым существенно облегчает переработку натурального каучука.

Изготовление резиновых смесей проводят в обычных (8 – 13 мин) или скоростных резиносмесителях (2 – 4 мин), иногда на вальцах (15 – 20 мин). При двухстадийном смешении (в скоростных резиносмесителях) на I стадии пластицируют каучук и изготавливают маточную смесь, содержащую все ингредиенты, кроме серы и ускорителей вулканизации; последние вводят в маточную смесь на II стадии смешения. Резиновые смеси из натурального каучука обладают высокой когезионной прочностью и хорошей клейкостью.

Каландрование и шприцевание. Смеси из натурального каучука легко листуются, дублируются на каландрах и отличаются хорошей шприцуемостью. Температурный интервал шприцевания – от 35 до 110°C.

Резиновые смеси. Наряду со смесями на основе одного натурального каучука широко применяют смеси из его композиций с синтетическими изопреновыми, бутадиеновыми (СКД и СКБ), бутадиен-стирольными каучуками всех типов и др.

Наполнители. Наибольшее влияние на технологические свойства смесей и механические свойства вулканизатов натурального каучука оказывают газовые каналные и печные активные сажи (30 – 80 масс. ч.). Для изготовления белых и цветных резин из натурального каучука применяют тонкодисперсную SiO_2 , ZnO , активный осажденный мел, а также неактивные наполнители – каолин, мел, литопон, тальк. Использование SiO_2 позволяет получать резины с хорошим сопротивлением тепловому старению, ZnO применяют для повышения сопротивления резин раздиру, а использование каолина способствует улучшению технологических свойств смесей и т.д.

Пластификаторы. Наиболее широко применяют сосновую и кумароно-инденные смолы, рубракс, канифоль и другие пластификаторы в количестве 5 – 15 масс. ч.

Антиоксиданты и антиозонанты. Для эффективной защиты резин из натурального каучука от теплового старения в смеси вводят 1 – 2 масс. ч. окрашивающих антиоксидантов (N-фенил-β-нафтиламин, или неозон Д; 1,4-дифенилфенилендиамин, N-фенил-N'-изопропил-п-фенилендиамин и др.) или неокрашивающих (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, или ионол; 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол и др.).

Для защиты резин от озонного старения используют 1 – 2 масс. ч. антиозонантов (*n*-оксинеозон, ацетонанил или их смеси) в сочетании с 2 – 3 масс. ч. восков. Эффективная защита резин из натурального каучука от светового старения достигается при совместном использовании дезактиваторов УФ-света, например 2,4-диоксифенона, диэтил- или дибутилдителиокарбаматов никеля, и ингибиторов теплового и озонного старения.

Вулканизирующие системы. Основной вулканизирующий агент для натурального каучука – сера (до 3 масс. ч.). Ускорители серной вулканизации – триазолы, тиурамы, сульфенамиды. Активаторами серной вулканизации смесей из натурального каучука служат ZnO (1 – 4 масс. ч.) и жирные кислоты, главным образом стеариновая (до 4 масс. ч.); иногда используют лаурат цинка.

Для получения теплостойких резин из натурального каучука используют бессерные вулканизирующие агенты – органические перекиси (например, изопропилбензола) и алкилфеноло-формальдегидные смолы. С применением органических перекисей получают прозрачные вулканизаты.

Вулканизация. Температура вулканизации смесей из натурального каучука составляет 133 – 143°C. Вулканизация может быть также осуществлена с помощью ионизирующих излучений.

Свойства вулканизатов. Способность натурального каучука к кристаллизации обуславливает высокую прочность при растяжении резин на его основе. При введении активных наполнителей прочность резин при растяжении изменяется незначительно, но существенно повышается их модуль и сопротивление раздиру. Резины из натурального каучука характеризуются хорошей эластичностью, износо- и морозостойкостью, высокими динамическими свойствами, но низкой стойкостью к действию растворителей, масел и некоторых других сред.

Применение. Сочетание хороших технологических свойств смесей с комплексом ценных свойств вулканизатов обусловило широкое применение натурального каучука в производстве разнообразных резиновых изделий, например, шин, транспортерных лент, приводных ремней, рукавов и других формовых и неформовых резинотехнических изделий (амортизаторы, прокладки, уплотнители и др.). В кабельной промышленности его применяют для изготовления электроизоляционных материалов; для получения клеев, эбонитов, губчатых резин; для обкладки валов и гуммирования химической аппаратуры. Важная область применения натурального каучука – резиновые изделия народного потребления (резиновая обувь, игрушки-

ки, мячи и др.), резины пищевого и медицинского назначения (трубки для переливания крови, зонды, катетеры, перчатки), а также санитарии и гигиены (грелки, пузыри для льда, соски). Значительную часть натурального каучука используют в виде латекса.

За несколько лет до Второй мировой войны в Германии с целью уменьшения зависимости ее промышленности от природного каучука и других материалов, импортируемых из-за границы, были получены первые синтетические каучуки. Наиболее важный из них – буна-каучук (бутадиеновый каучук). Несколько позже, в 1931 году, в США синтезировали такой же каучук марки GR-S, а в Советском Союзе С.В. Лебедевым – СКБ (синтетический каучук бутадиеновый). Однако бутадиеновый каучук по ряду свойств был хуже натурального, так как обладал недостаточной «липкостью» (адгезией), что создавало трудности при производстве автомобильных шин. Вскоре эта проблема была разрешена путем смешения каучука марки GR-S с небольшим количеством натурального каучука.

Первым *каучукоподобным материалом* стал *бутил-каучук* – сополимер, полученный полимеризацией изобутилена с небольшим количеством изопрена (молекулярная масса $3 \cdot 10^5 - 7 \cdot 10^7$). Его отличала пониженная воздухо- и газопроницаемость по сравнению с натуральным, поэтому он широко применялся как основа при производстве автомобильных камер (см. учебное пособие «Высокомолекулярные соединения», часть VI, разд. 2.1.4. Полиизобутилен).

В дальнейшем с появлением термопластичных эластомеров постепенно стирается граница между пластмассой и резиной. Однако пока еще не существует высококачественных прочных эластомеров, подобно термопластам не нуждающихся в химической вулканизации и легко перерабатываемых. Получение таких эластомеров позволило бы, например, изготавливать автомобильные шины путем литья под давлением или центробежного литья. В настоящее время проводятся, причем весьма успешно, работы по созданию систем, представляющих собой прочные, долговечные резины при обычных температурах, но обладающих текучестью при повышенных температурах, то есть в условиях переработки. В частности, получены стиролбутадиеновые сополимеры такого типа. Усиление и поперечное сшивание происходит в них при комнатной температуре за счет дискретных доменов (микрообластей) полистирола. Однако рассматриваемый материал обладает двумя недостатками. Во-первых, он характеризуется значительной остаточной деформацией, а во-вторых, максимальная температура, при которой может применяться этот материал, очень низка.

Дальнейшее развитие должны получить жидкие преполимеры, которые содержат, с одной стороны, функциональные концевые группы, способствующие росту цепей при реакции ступенчатой полимеризации (структурно-концевые), а с другой – избирательные группы внутри цепей, обеспечивающие возможность обратимого или необратимого поперечного

сшивания (структурно-пендантные) и обладающие сродством к органическим и неорганическим поверхностям. К такого рода *каучукоподобным* полимерам органического происхождения относятся полиуретаны, которые нашли широкое применение в медицине, а в химическом машиностроении активно используются высокопластичные резины – полисульфидные каучуки, или *тиоколы*. Они обладают высокой влаго- и газонепроницаемостью, химической стойкостью, стойкостью к маслам, бензинам, окислителям и т.д. Их используют в качестве покрытий при сооружении бетонных резервуаров для нефти, защитных покрытий при возведении подводных металлических сооружений, для изготовления масло- и бензостойких рукавов, а жидкие тиоколы – в качестве герметиков крупнобортовых строительных сооружений. В настоящее время в хирургии большим спросом пользуется элементоорганический каучук – *силиконовый*, из которого изготавливают не только искусственные артерии и сердечные клапаны, но и полностью искусственные сердца, успешно проверенные на животных (см. учебное пособие «Высокомолекулярные соединения», часть VI, разд. 4.3. Кремнийорганические полимеры).

Начаты работы по применению специфических полимеров, способных срастаться с поврежденной живой тканью, однако еще требуются глубокие исследования вопросов совместимости живых тканей и полимеров. Изучение свойств новых полимерных материалов позволило значительно усовершенствовать установку «искусственная почка». Можно надеяться, что вскоре появятся искусственные почки размерами, допускающими имплантацию, а применение таких полимеров в офтальмологии и ларингологии со временем станет столь же обычным, как сегодня в стоматологии.

Для получения огнестойких эластичных резин, устойчивых до 300°C, сегодня активно используют продукт термической или каталитической полимеризации циклических хлорфосфазенов – полифосфонитрилхлорид, или так называемый неорганический каучук (см. учебное пособие «Высокомолекулярные соединения», часть VI, разд. 3.7.1. Полимеры фосфора).

Разрабатываются и другие интересные каучукоподобные материалы, в частности, обладающие концевыми реакционноспособными группами полибутадienes, полиизобутилены и полиоксиалкилены. Возможно получение жидких конденсационных систем, которые позволят изготавливать жесткие резиновые изделия, просто выливая смесь в форму; в результате отпадает необходимость в пластикации, смешении и нагревании.

4.3.2. Гуттаперча

Гуттаперча (*gutta-percha*) – продукт коагуляции млечного сока (латекса) многих видов тропических деревьев *Palaquium*. Ранее гуттаперчу в СССР также получали из некоторых кустарников – бересклета бородавчатого и эвкоммии.

Латекс извлекают путем надреза (подсочки) наружного слоя коры дерева. Коагуляция латекса гуттаперчи происходит самопроизвольно, немедленно после выделения его из растения. Коагулом соскабливают с растений, собирают, листуют или прессуют в брикеты. Получаемый продукт известен как подсочная гуттаперча. Гуттаперчу добывают также из листьев и коры ветвей экстракцией органическими растворителями.

Товарная гуттаперча – твердый кожеподобный продукт, состоящий в основном из углеводорода, так называемой гутты, и природных смол в соотношениях, зависящих от вида растения, условий его произрастания, методов добычи, обработки и очистки. Ценность гуттаперчи определяется содержанием в ней гутты.

Структура. Гутта – высокомолекулярный ненасыщенный углеводород, имеющий строение *транс*-формы полиизопрена $(C_5H_8)_n$. Таким образом, макромолекула гутты – геометрический изомер макромолекулы *каучука натурального*; молекулярная масса гутты 36000 – 50000. В отличие от натурального каучука, гутта при комнатной температуре находится в кристаллическом состоянии, причем степень кристалличности, размеры и форма кристаллических образований зависят от температуры, при которой они возникают. При 50 – 70°C, в зависимости от того, в какой кристаллической модификации она находится, гутта переходит в аморфное состояние, становясь мягкой и пластичной, а при 130 – 150°C приобретает вязкотекучие свойства. Эти изменения обратимы.

Гутта может существовать в двух кристаллических модификациях – α и β . При медленном охлаждении аморфной гутты (0,5°C/ч) образуется α -форма ($T_{пл}$ составляет 60 – 74°C), а при быстром – β -форма ($T_{пл}$ составляет 50 – 64°C). Последняя при комнатной температуре метастабильна. α -Форма, которая встречается в природе, более стабильна; она легко переходит в β -форму при нагревании до 68°C и последующем быстром охлаждении. Обратное превращение происходит значительно труднее и медленнее. Практически гутта может содержать обе модификации в соотношениях, зависящих от ее температурной предыстории.

Обе формы кристаллической гутты имеют *транс*-конфигурацию, но являются поворотными изомерами. Элементарные ячейки α - и β -форм различны. У β -формы период идентичности по оси растяжения равен 0,47 нм (4,7 Å), у α -формы – 0,89 нм (8,9 Å). β -Форме соответствует более вытянутая молекулярная цепь.

Химический состав. В природных смолах гуттаперчи найдены кислородсодержащие соединения ($C_{20}H_{32}O$; $C_{40}H_{64}O_3$; $C_{10}H_{16}O$) и мало исследованные углеводороды. Смолы растворимы в кетонах и спиртах, что может быть использовано для их количественного определения в гуттаперчи. Экстракцией спиртом или ацетоном гуттаперчу очищают от смол, получая белый продукт с содержанием гутты до 96 – 98%, или же другие технически чистые сорта от светло- до темно-желтого цвета. Смолы гуттаперчи

могут иметь самостоятельное применение, например для изготовления клейких изоляционных лент.

Гуттаперча содержит природные антиоксиданты (например, пара-толуидин, гидрохинон), различные минеральные примеси, а также влагу и другие загрязнения.

Свойства. Гутта растворима в сероуглероде, хлороформе, большинстве ароматических углеводородов, например в бензоле; в углеводородах парафинового ряда, а также в скипидаре она растворяется только при нагревании. Слабо растворима в большинстве эфиров, нерастворима в спиртах и кетонах. Устойчива к действию хлористо- и фтористоводородной кислот. Окисляется атмосферным кислородом, причем свет и нагревание усиливают окисление. При деструкции гутты образуются продукты, аналогичные продуктам деструкции натурального каучука, в том числе изопрен (при глубокой деструкции).

Все вышеупомянутые свойства гутты присущи и техническому продукту – гуттаперче. Наиболее ценные свойства гуттаперчи – высокое электрическое сопротивление, водонепроницаемость и термопластичность. Вследствие различного содержания смол (от 8 до 50%) показатели свойств различных сортов технической гуттаперчи характеризуются значительным разбросом.

Некоторые физические свойства гутты:

Плотность, г/см ³	0,95 – 0,97
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К) [кал/(г·°C)]	2,8 [0,67]
Температурный коэффициент объемного расширения, °C ⁻¹	8 · 10 ⁻⁴
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К) [кал/(см·сек·°C)]	0,13 [3,1·10 ⁻⁴]
Удельное объемное электрическое сопротивление при 0°C, ТОм·м (Ом·см)	1 (10 ¹⁴)
Диэлектрическая проницаемость (1 кГц)	2,6
Тангенс угла диэлектрических потерь	4 · 10 ⁻⁴
Электрическая проницаемость, МВ/м (кВ/см)	25 (250)
Температура хрупкости, °C	-30

Гуттаперча при комнатной температуре кристаллизована, а при нагревании до 50 – 70°C (в зависимости от содержания примесей) постепенно переходит в аморфное состояние, приобретая при этом пластичность. Выше 70°C не содержит кристаллической фазы и прозрачна. Эти изменения обратимы: при охлаждении до 30 – 40°C прозрачность исчезает и начинается значительная кристаллизация. При температурах от -23 до -53°C гуттаперча становится хрупкой. Вышеупомянутые переходные температурные точки в значительной степени зависят от состава гуттаперчи и скорости ее охлажде-

ния. Термопластичность гуттаперчи обеспечивает возможность ее механической обработки, смешения с ингредиентами и формования из нее изделий.

Гуттаперча отличается особенно низкой влагопроницаемостью и малой абсорбцией воды по сравнению с натуральным каучуком. Водопоглощение гуттаперчи за 2 года составляет 0,2%. Газопроницаемость гуттаперчи тоже низка, например для водорода в 5 – 6 раз меньше, чем у натурального каучука.

Модификация. Из гуттаперчи могут быть получены производные – циклогуттаперча, гидрогуттаперча, этилгидрогуттаперча, идентичные соответствующим производным натурального каучука по структуре, свойствам и способам получения. Гуттаперча вулканизуется теми же вулканизирующими агентами, что и натуральный каучук. Вулканизаты имеют высокие механические свойства [прочность при растяжении 20 – 25 МН/м² (200 – 250 кгс/см²; относительное удлинение 500 – 550%)], безусадочны, стойки к истиранию.

Полимеризацией изопрена на катализаторах Циглера-Натта могут быть получены полимеры (например, 1,4-*транс*-полиизопрен), близкие по свойствам к углеводороду гутты (см. учебное пособие «Высокомолекулярные соединения», часть VI, разд. 2.8. *Изопреновые каучуки*). Создание этих полимеров обусловило сокращение объемов потребления гуттаперчи.

Применение. Гуттаперчу применяют главным образом для изоляции подводных и подземных кабелей. Для этой цели часто используют *парагутту* – смесь гуттаперчи (частично освобожденной от смол), натурального каучука (очищенного от белков) и парафина. Другой продукт – К-гутту получают из углеводорода гутты в смеси с очищенным петролатумом. Из гуттаперчи изготавливают также ремни и транспортные ленты, химически стойкую аппаратуру, например резервуары для некоторых кислот. Гуттаперча используется как адгезивная прослойка для высокотемпературного дублирования бумаги, тканей и войлока, применяемых в тепловой и звуковой изоляции, в уплотнительных, упаковочных и глушащих вибрацию материалах.

4.4. Природные смолы

Почти все природные смолы (см. табл. 4.8), за исключением шеллака, продукты растительного происхождения, содержащиеся в жидкостях (бальзамах), которые выделяются на поверхность коры деревьев самопроизвольно или в результате ее ранения. Различают:

- 1) «молодые» («свежие») природные смолы, которые собирают непосредственно с деревьев;
- 2) полуископаемые, залегающие между корнями деревьев неглубоко под землей;
- 3) ископаемые – продукты жизнедеятельности давно погибших деревьев.

Ценность природных смол тем больше, чем выше температура их размягчения (плавления), крупнее куски и светлее окраска.

В состав растительных природных смол входят следующие компоненты:

- 1) смоляные (резиноловые) кислоты;
- 2) бесцветные одно- и многоатомные спирты (резинолы);
- 3) эфиры резиноловых кислот и резинолов, а также окрашенных, преимущественно одноатомных фенолов (таннолов);
- 4) химически инертные углеводороды (резены).

В природных смолах, кроме того, могут присутствовать эфирные масла и вода. В зависимости от преобладания тех или иных компонентов природные смолы подразделяют на резиноловокислые (копалы, канифоль, сандалрак и др.), резинотанноловые (акароид), резеновые (мастикс, даммара).

Основная область применения природных смол – производство лакокрасочных материалов. На протяжении многих веков они были единственными *пленкообразующими веществами*. Однако из-за ограниченности ресурсов природных смол и нестабильности их свойств, а также в результате быстрого развития в XX веке органического синтеза потребление природных смол в лакокрасочной промышленности резко сократилось. В ограниченных масштабах природные смолы используют, кроме того, при изготовлении полировальных и шлифовальных паст, аппретов для тканей, клеев, линолеума, бальзамирующих средств и медицинских препаратов, сургуча и др. Рассмотрим природные смолы только в аспекте их применения в качестве пленкообразующих (см. табл. 4.8).

Копалы подразделяют на сорта в зависимости от места их добычи. Копал манила растворим в этиловом спирте и ацетоне, остальные природные смолы этого типа – в ароматических и терпеновых углеводородах (ксилол, сольвент-нафта, скипидар). Копалы и их глицериновые эфиры (кислотное число 8 – 12) применяют в производстве масляных лаков; для получения продукта, совместимого с растительным маслом, от копалов отгоняют при 280 – 400°C так называемое копаловое масло. Глицериновые эфиры растворяются в маслах при более низкой температуре, чем сами копалы, благодаря чему при использовании эфиров получают более светлые масляные лаки. Копаловые лаки образуют атмосферостойкие покрытия высокого качества. В России эти лаки были заменены сначала масляными лаками, содержащими глицериновый эфир канифоли, а затем алкидными.

Янтарь растворяется в ароматических и терпеновых углеводородах; по твердости превосходит лучшие сорта копалов. Прессованием и плавлением отходов от производства художественных изделий получают так называемую янтарную канифоль, которую (после отгонки янтарного масла) используют для получения масляных лаков и эмалей, образующих твердые, блестящие покрытия, стойкие к атмосферным агентам и действию органических кислот.

Характеристика природных смол, применяемых в производстве лакокрасочных материалов

Название (место добычи)	Цвет	Плотность при 15°C, г/см ³	Показатель преломления	T _{пл.} (размягчения), °C
Ископаемые и полуископаемые смолы				
Копалы манила (Вост. Индия)	от желтого до темно- коричневого	1,030 – 1,070	1,526 – 1,540	110 – 180 (85 – 125)
каури (Новая Зеландия)	То же	1,030 – 1,050	1,545	115 – 185 (110 – 130)
конго (Зап. Африка)	»	1,050 – 1,070	1,540	150 – 200
занзибар (Вост. Африка)	»	1,030 – 1,060	–	180 – 300
Янтарь (Россия)	»	1,050 – 1,095	1,532	280 – 380
«Молодые» смолы				
Канифоль (Россия, США, Франция и др.)	от светло- желтого до темно- коричневого	1,069 – 1,090	1,545 – 1,555	100 – 140 (54 – 80)
Шеллак (Индия, Таиланд)	от лимонного до темно- коричневого	1,143 – 1,217	1,515 – 1,534	110 – 115 (77 – 85)
Даммара (острова Малайского архипелага)	от бесцветной до черного	1,040 – 1,060	1,535	100 – 150 (75 – 80)
Сандарак (Алжир, Марокко, Австралия)	от бесцветной до светло- желтого	1,050 – 1,090	1,545	135 – 145 (100 – 130)
Мастикс (Греция, Индия, Южная Америка)	от желтого до зеленого	1,040 – 1,070	1,539 – 1,550	105 – 120 (90 – 95)
Акароид (Австралия, Зап. Индия)	красный или желтый	–	–	110 – 134 (75 – 85)

Канифоль (гарпиус) – остаток от отгонки скипидара из живицы, или терпентина (смолистого сока, который вытекает из трещин и надрезов в коре хвойных деревьев). Канифоль может быть также получена экстракцией из щепы пней хвойных деревьев или вакуум-разгонкой таллового масла

с водяным паром. Живичная канифоль – наиболее высокоплавкая и светлая среди природных смол этого типа.

Основная составная часть канифоли – смесь смоляных кислот общей формулы $C_{19}H_{29}COOH$, главным образом абиетиновой, а также декстро- и левопимаровой. Канифоль растворяется почти во всех растворителях лакокрасочных материалов и совмещается с растительными маслами. Из-за гигроскопичности, низкой температуры размягчения, высокой кислотности и образования хрупких покрытий в качестве самостоятельного пленкообразующего канифоль почти не применяют; чаще ее используют для модификации природных и синтетических смол, например, копалов, фенолоформальдегидных и алкидных смол. Важное промышленное значение имеют продукты химической обработки (облагораживания) канифоли. Эфиры канифоли и модифицированные аддукты с малеиновым ангидридом вводят в состав масляных, алкидных и эфироцеллюлозных лаков.

Шеллак – тонкие непрозрачные чешуйки, которые получают очисткой смолистых выделений (так называемого штоклака, или стиклака) мелкого насекомого – лакового червеца, паразитирующего на ветвях некоторых деревьев. Растворитель шеллака – этиловый спирт. В состав этой смолы входит несколько насыщенных и ненасыщенных алифатических и ароматических оксикислот как в свободном виде, так и в форме лактонов и лактидов, а также 2,8 – 6,3% нерастворимого в спирте воска. Шеллак обладает высокой твердостью и износостойкостью, хорошими клеящими и электроизоляционными свойствами, стойкостью к действию УФ-лучей. При длительном пребывании в воде шеллак набухает (белеет), при нагревании до 50 – 60°C становится гибким, при ~200°C превращается в неплавкую нерастворимую массу.

Шеллак хорошо совмещается с мягкими копалами, канифолью, битумами. Для его пластификации могут быть использованы фталаты, фосфаты, касторовое масло, для повышения водостойкости – меламиноформальдегидные и резольные фенолоформальдегидные смолы, изоцианаты и др. На основе шеллака готовят спиртовые лаки и политуры (соответственно 30 – 40 и 10 – 20%-ные растворы в 90 – 95%-ном этиловом спирте), содержащие и не содержащие воск. Эти материалы используют для высококачественной отделки мебели, стен, полов. Присутствие воска способствует лучшему заполнению пор в лакируемом материале и улучшает качество полирования. Шеллачные лаки наносят также на металл, стекло, резину, волосы, фрукты (например, апельсины) и др.

Даммара. Растворы светлых сортов даммары в очищенном скипидаре или ксилоле образуют светлые покрытия, не желтеющие под действием света, но неустойчивые к действию атмосферной влаги и при колебаниях температуры. Даммарные лаки применяют для защиты произведений живописи и получения *светящихся лакокрасочных покрытий*. С применением даммары изготавливают масляные лаки. Ее вводят также в алкидные и эфироцеллюлозные лаки для улучшения блеска, адгезии и твердости покрытий.

Сандарак. Растворами сандарака в этиловом спирте лакируют бумагу и музыкальные инструменты. Покрытия отличаются твердостью и хрупкостью; последнюю уменьшают путем пластификации касторовым маслом или другими пластификаторами, растворимыми в спирте. Сандарак может быть совмещен с этилцеллюлозой.

Мастикс. Растворы этой смолы в скипидаре (30%-ные) применяют для разведения художественных масляных красок и защиты произведений живописи. На основе родственной мастиксу фисташковой смолы готовят фисташковый лак (30%-ный раствор фисташковой смолы в скипидаре), который применяют только для разведения художественных красок. Мастикс совместим с нитратами целлюлозы, этилцеллюлозой, растительными маслами.

Акароид – растворимая в спирте природная смола. При нагревании акароид становится нерастворимым, при отбеливании подвергается деструкции. Применяется как подкрашивающая добавка в шеллачных лаках или как самостоятельное пленкообразующее для цветных спиртовых лаков.

4.5. Природные клеи и клеевые краски

Клеи природные – клеи на основе природных полимеров. В зависимости от происхождения связующего природные клеи подразделяют на животные и растительные.

Животные клеи. В эту группу входят глютиновые, казеиновые и альбуминовые клеи.

Глютиновые клеи получают из материалов, богатых коллагеном: мездры, костей и сухожилий животных, рыбьих плавательных пузырей, чешуи и др. Сухой глютиновый клей выпускают в виде плиток, таблеток, чешуек и порошка. Клей-галерта представляет собой студень с влажностью 50 – 60%. Глютиновые клеи образуют с древесиной прочные соединения [при склеивании ясеня или дуба мездровым клеем прочность соединения при скальвании 10 МН/м^2 (100 кгс/см^2)]. Однако такие клеи отличаются низкой водостойкостью и быстро загнивают под действием микроорганизмов.

Казеиновые клеи содержат в качестве связующего казеин, получаемый из обезжиренного молока при действии на него сычужного фермента или кислот (обычно H_2SO_4 или HCl). Для увеличения жизнеспособности в состав этих клеев вводят щелочи или натриевые соли, для повышения водостойкости казеин предварительно обрабатывают оксидами или гидроксидами тяжелых или щелочноземельных металлов, чаще всего $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Прочность соединений на основе казеиновых клеев выше, чем на основе глютиновых, однако атмосферостойкость этих клеев невысока.

Казеиновые клеи выпускают в виде жидких и порошкообразных композиций. Примерная рецептура жидкого клея (масс. ч.): казеин – 100, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 20 – 40, NaOH – 8 – 10, вода – 300 – 400. Жизнеспособность такого клея 5 – 7 ч; прочность при скальвании соединений с древесиной более 13 МН/м^2

(130 кгс/см²). Порошкообразные казеиновые клеи имеют следующий примерный состав (масс. ч.): казеин – 100, Ca(OH)₂ – 27, NaF – 12, медный купорос – 0,5, керосин – 2. Перед употреблением эти клеи разводят водой. Жизнеспособность клея – не менее 4 ч (после разведения водой), прочность при скалывании соединения с древесиной 10 МН/м² (100 кгс/см²) [после 24 ч пребывания в воде 7 МН/м² (70 кгс/см²)].

Альбуминовые клеи получают переработкой альбумина крови животных. Примерный состав такого клея (масс. ч.): альбумин – 100, вода – 900, известковое молоко – 7,5. Жизнеспособность такого клея 6 – 9 ч. Клеи отверждают при 100 – 120°C, а при введении в их состав аммиака и параформальдегида – при нормальной температуре. Альбуминовые клеи образуют более водостойкие соединения, чем казеиновые.

Комбинированные животные клеи в качестве связующего содержат альбумин и казеин. Такие клеи обладают более высокой клеящей способностью, чем клеи на основе каждого из этих полимеров. Комбинированные клеи применяют для склеивания древесных материалов; процесс ведут при повышенных температурах и давлениях.

Растительные клеи. Клеи этой группы готовят на основе различной камеди, крахмала, декстрина, натурального каучука, гуттаперчи и др. Их применяют преимущественно в виде растворов, затвердевающих при испарении растворителя. Основное назначение – склеивание бумаги, кожи, текстильных изделий и др.

Клеевые краски – суспензии пигментов в водных растворах пленкообразующих веществ. В качестве последних для приготовления клеевых красок используют карбоксиметилцеллюлозу и метилцеллюлозу (см. разд. 4.1.2.1. *Эфиры целлюлозы*), поливиниловый спирт, крахмал, казеин, камеди, декстрин и др. Содержание полимера в клеевых красках составляет от 3% (при использовании производных целлюлозы) до 6% (для крахмала). При получении клеевых красок применяют неорганические (охру, сурик, мунию, оксид хрома, ультрамарин, перекись марганца и т.п.) и органические (например, фталоцианиновые – синий и зеленый) пигменты. В качестве наполнителей для клеевых красок используют мел, гипс, каолин, известняк.

Обычно клеевые краски готовят путем смешения концентрированного водного раствора пленкообразующего (клея) с пигментной пастой. Для приготовления последней пигменты смешивают с водой до получения однородной массы, которая по консистенции должна напоминать цементный раствор. В пасту при постоянном перемешивании непрерывно добавляют клей. При этом паста вначале загустевает, а затем начинает постепенно разжижаться. Подачу клея прекращают по достижении минимальной вязкости композиции (при избытке клея масса вновь начинает загустевать). Недостаточное количество клея обуславливает пониженную прочность покрытия и плохой рóзлив краски (появление штрихов), избыточное – образование пятен на окрашиваем-

мой поверхности. Сухие клеевые краски (перед применением их разводят водой до малярной консистенции) пока не находят широкого применения из-за невысокого качества образующихся покрытий.

Для приготовления клеевых красок не требуется сложного оборудования. Обычно исходные компоненты смешивают непосредственно перед употреблением краски. Клеевые краски применяют для различных отделочных работ в гражданском и промышленном строительстве. Их наносят кистью, валиком или распылением на бетонные, кирпичные, деревянные и оштукатуренные поверхности. Окрашиваемая площадь не должна иметь трещин и выбоин, а также «высолов», битумных и масляных пятен и других загрязнений. С окрашиваемой поверхности удаляют старую краску, а затем наносят грунтовку, которая уменьшает пористость окрашиваемого материала и увеличивает прочность сцепления краски с подложкой. Наибольшее распространение получила грунтовка на основе медного купороса (на 10 л воды 0,2 – 0,3 кг медного купороса, 0,25 кг малярного клея, 3 кг мела и 0,2 – 0,3 кг твердого хозяйственного мыла). Применяют также грунтовки на основе цинкового купороса, алюминиевых квасцов и известково-мыльной смеси. Покрытия из клеевых красок сушат в естественных условиях (внутри помещения – при закрытых окнах).

Клеевые краски образуют пористые неводостойкие покрытия и поэтому их применяют только для декоративной отделки, обычно внутри помещения. Эти покрытия не препятствуют испарению влаги, заключенной в стеновых строительных материалах. Поэтому окраску таких материалов клеевыми красками можно начинать раньше, чем эмалевыми или масляными, что значительно сокращает время отделочных работ. Клеевые краски не содержат вредных для человека веществ, обладают незначительным запахом и образуют покрытия с хорошими декоративными свойствами (матовые или с шелковистым блеском).

Краски на основе крахмала. Для приготовления таких красок в основном применяют *картофельный крахмал*, который замешивают с 1%-ным водным раствором NaOH до получения однородной пасты. Последнюю выдерживают в течение 1 ч, чтобы разрушить оболочки крахмальных зерен для повышения их водорастворимости, а затем щелочь нейтрализуют соляной кислотой. В полученную массу вводят 5 – 7% (от массы крахмала) канифольного или другого мыла, 0,5% фенола или другого антисептика и небольшое количество ароматизаторов (например, миндального масла) для устранения неприятного запаха краски. Затем массу тщательно перемешивают, разбавляют равным (по объему) количеством воды и добавляют пигментную пасту.

Краску можно готовить также на основе готового сухого крахмального клея, который разводят 8 объемами воды, через 10 – 20 мин добавляют канифольное мыло, антисептик и ароматизатор, размешивают до получения однородной массы и вводят пигментную пасту.

Клеевые краски на основе крахмала не должны содержать комков и налипать на стенки сосуда. Консистенция краски должна быть такой, чтобы она легко стекала с деревянного шпателя (лопаточки), образуя в месте падения струи воронкообразное углубление.

Крахмальные покрытия мало устойчивы к трению и легко размываются водой. Вследствие плохого рóзлива крахмальных клеевых красок на окрашенной поверхности остаются явно выраженные штрихи от кисти или валика. Кроме того, эти краски нельзя наносить тонкими слоями. Все это ограничивает их применение. Ими рекомендуется окрашивать места, удаленные от глаза (потолки, гобелены над высокими панелями, чердачные помещения и т.п.). Основные достоинства этих красок – дешевизна и не дефицитность исходного сырья.

К группе крахмальных красок можно отнести клеевые краски на растворах декстрина и камеди, изготавливаемые аналогичным способом. Разница заключается в том, что камедь или декстрин не нуждаются в обработке, повышающей их водорастворимость.

Краски на основе карбоксиметилцеллюлозы и метилцеллюлозы. Способ приготовления этих красок аналогичен способу получения клеевых красок на основе крахмала. Однако производные целлюлозы растворяются медленнее (вначале набухают на холоду, а затем растворяются при нагревании), а полученные растворы имеют более высокую вязкость. Поэтому такие краски содержат меньше, чем крахмальные, количество пленкообразующего и пигмента, что позволяет получать на их основе более тонкие и гладкие покрытия. Покрытия на основе этих клеевых красок более стойки к истиранию и действию воды, а также труднее разрушаются плесенью и микроорганизмами, чем покрытия из крахмальных красок.

Краски на основе клея животного происхождения. Для их приготовления используют белковый клей, получаемый из отходов кожевенного производства (животный клей), костей животных (костный клей), рогов и копыт (кератиновый клей) и отходов рыбной промышленности (рыбий клей). Эти клеи обладают высокой клеящей, пептизирующей способностью и примерно одинаковой технической ценностью. По содержанию воды их подразделяют на сухие клеи (11 – 17% воды) и клей-галерта (до 60% воды), а по форме и размеру частиц – на плиточные, жемчужные, бисерные и т.п.

Для приготовления красок обычно применяют 15 – 20%-ный водный раствор клея, в который вводят антисептики и ароматизаторы. Так как клей такой концентрации не обладает в холодном состоянии необходимой текучестью, его перед смешением с водной пигментной пастой нагревают до 60 – 70°C. Плиточный и бисерный клеи перед растворением заливают холодной водой для набухания, которое заканчивается через 10 – 12 ч для плиточного и через 0,5 – 1,0 ч для бисерного клея. Набухший клей растворяют в воде при 60 – 70°C (обычно на водяной бане) и непрерывном перемешивании. Нагревать любой клей животного происхождения выше указанной тем-

пературы не рекомендуется во избежание его гидролиза; гидролизованный клей обладает меньшей клеящей способностью и имеет неприятный запах.

Клеевые краски на основе животного клея образуют покрытия с высокими декоративными свойствами и хорошей адгезией к окрашиваемой поверхности. Их используют не только для сплошной окраски стен и потолков, но и для нанесения декоративных штрихов, шаблонирования, накатывания рисунков и т.п. За рубежом широко используют «набрызг» этих клеевых красок по цветному фону, частичное снятие тонкого непросохшего слоя такой краски с цветного основания и др.

Краски на основе казеина. Эти краски принадлежат к числу атмосферостойких клеевых красок, образующих покрытия с очень высокими эксплуатационными и декоративными свойствами (в этом отношении казеиновые краски мало уступают по качеству латексным).

Для приготовления краски казеин сначала переводят в набухшее состояние, а затем растворяют в 10 масс. ч. воды с добавкой в нее извести-пушонки или тринатрийфосфата (иногда добавляют другие щелочные соединения, например буру, но в этом случае получаются краски, менее пригодные для наружной отделки). В полученную массу вводят пигментную пасту.

Клеевые краски на основе казеина используют для отделки фасадов бетонных, кирпичных и оштукатуренных зданий, а также для получения моющейся отделки внутренних помещений. Долговечность окраски на фасадах составляет 4 – 5 лет. Фасады деревянных зданий красить казеиновыми красками не рекомендуется, так как в этом случае долговечность окраски не превышает 2 – 3 лет.

Контрольные вопросы

1. Какие высокомолекулярные соединения принято считать биополимерами?
2. Какие соединения относят к нуклеиновым кислотам? Опишите структуру ДНК.
3. В чем заключается принцип комплементарности? Сформулируйте правило Чаргафа.
4. Что понимают под термином «генетический код»? Ответ поясните на конкретных примерах.
5. Опишите структуру т-РНК. В чем заключается основная биологическая функция различных РНК?
6. В чем отличие структуры простых белков от сложных?
7. Какие уровни организации белковых молекул вы знаете?
8. Чем определяется первичная структура белков?
9. Опишите вторичную структуру белков. Какие типы β -структур формируются в зависимости от взаимориентации цепей?
10. Охарактеризуйте антипараллельную β -структуру на примере фибрина шелка.
11. Какие типы белков формируются в зависимости от их третичной структуры?
12. Перечислите основные биологические функции белков.
13. К какому классу биологически активных веществ относятся вирусы?
14. Какие функции живого организма выполняют смешанные биополимеры?
15. Каким образом классифицируют природные полисахариды? Приведите примеры.
16. Охарактеризуйте состав и строение целлюлозы; опишите ее свойства.
17. Какие производные целлюлозы вам известны? Где они находят применение?
18. Какие полисахариды входят в состав крахмала? Опишите их структуру и свойства.
19. Что представляют собой гетерополисахариды? Где они встречаются? Приведите примеры.
20. Все ли неорганические высокомолекулярные соединения можно отнести к полимерам? Ответ обоснуйте.
21. Какова особенность методов получения неорганических полимеров по сравнению с органическими?
22. Какие преимущества имеют неорганические полимеры по сравнению с органическими?
23. Назовите основные методы переработки неорганических полимеров. Почему для них нельзя применять методы, пригодные для переработки органических полимеров?

24. Какие аномальные свойства воды свидетельствуют об образовании ее молекулами в жидком состоянии конденсированных форм невысокой степени полимеризации?
25. При получении какого строительного материала используются вяжущие свойства смесей жженой магнезии с водой? Напишите формулу полимера, который при этом образуется.
26. Какой довольно распространенный в природе кристаллический полимер занимает по твердости второе место после алмаза?
27. Перечислите основные типы полимеров бора. Сопоставьте свойства нитрида бора и боразона со свойствами природных полимеров углерода аналогичной структуры.
28. Какие модификации образует полимерный оксид алюминия? Где находит применение корунд?
29. Перечислите основные достоинства углеродных и графитовых волокон. Где они находят применение?
30. Назовите самый распространенный на Земле полимер кремния. Какую структуру он имеет?
31. Как можно получить искусственный кварц?
32. К какой группе неорганических полимеров можно отнести обычное стекло? Назовите его химический состав и опишите структуру. Как можно получить пористые стекла и для чего их используют в технике?
33. Охарактеризуйте состав и строение цеолитов. Какими важными свойствами они обладают и где находят применение?
34. Какие модификации природных полимеров олова вы знаете?
35. Назовите твердое кристаллическое полимерное вещество, по структуре аналогичное кремнезему, которое распространено в природе в виде минерала рутила.
36. Какие модификации элементарного фосфора являются гомополимерами?
37. Как классифицируют полифосфазены и где они находят применение?
38. Как изменяются свойства органических полимеров при введении в них фосфора?
39. Перечислите методы получения и области применения «пластической» серы.
40. Какой полимер серы обладает электропроводностью, близкой электропроводности ртути; опишите его структуру и метод получения.
41. Назовите области применения полиселена и полителлура.
42. Опишите способы получения полимерных оксидов селена и теллура.
43. Какие полимеры могут образовывать хром, молибден и вольфрам?
44. Перечислите полимеры, которые находят применение в качестве катализаторов стереоспецифической полимеризации виниловых мономеров; опишите их структуру и методы получения.

45. Что представляет собой ржавчина, которая образуется на железе под действием влажного воздуха? Как можно объяснить процесс ее удаления с поверхности металла?
46. Чем обусловлено главное свойство волокна?
47. Какие ткани принято считать «теплыми» и «холодными»? В чем состоит их отличие?
48. Приведите примеры волокон животного происхождения. Опишите структуру шерсти; как она отражается на свойствах шерстяного волокна?
49. К какой группе природных материалов относится асбест? Опишите его свойства и области применения.
50. Какие волокна принято называть искусственными? Приведите примеры. Назовите основные преимущества и недостатки искусственных волокон.
51. Какие требования предъявляют к волокнообразующим полимерам?
52. В чем заключается явление «крипа» у каучука и каким способом его можно предотвратить?
53. Перечислите основные признаки каучукоподобного состояния вещества.
54. Опишите структуру и свойства натурального каучука.
55. Приведите примеры неорганических каучукоподобных полимеров и сравните их свойства со свойствами натурального каучука.
56. Что представляют собой резиновые смеси и как их получают?
57. Перечислите известные вам природные смолы. По каким признакам их классифицируют и какие критерии определяют ценность природных смол?
58. Какая природная смола не является продуктом растительного происхождения? Охарактеризуйте ее свойства и область применения.
59. Каким способом готовят клеевые краски?
60. Какие клеи выпускают в виде жидких и порошкообразных композиций?

Библиографический список

1. Энциклопедия полимеров: в 3 т. – М.: Советская энциклопедия, 1972 – 1977. – Т.1. 1972; – Т.2. 1974; – Т.3. 1977.
2. Артеменко А.И. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1994. – 560 с.
3. Кочетков Н.К. Синтез полисахаридов. – М.: Наука, 1994. – 228 с.
4. Оой Т., Ишуга Э., Овари С. Биополимеры / под ред. В.В. Коршака и И.А. Ямскава. – М.: Мир, 1988. – 544 с.
5. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. – М.: Просвещение, 1987. – 815 с.
6. Углеводы в синтезе природных соединений / под ред. Н.К. Кочеткова, А.Ф. Свиридова и др. – М.: Наука, 1984. – 288 с.
7. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1981. – 656 с.
8. Стрелихеев А.А., Деривичкая В.А., Слонимский Г.Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1976. – 440 с.
9. Ленинджер А. Биохимия. – М.: Мир, 1974. – 958 с.
10. Бреслер С.Е. Молекулярная биология. – Л.: Наука, Ленинградское отделение, 1973. – 577 с.
11. Роговин З.А. Химия целлюлозы. – М.: Химия, 1972. – 519 с.
12. Стюарт Дж., Янг Дж. Твердофазный синтез пептидов. – М.: Мир, 1971. – 176 с.
13. Кочетков Н.К. Органическая химия нуклеиновых кислот. – М.: Химия, 1970. – 697с.
14. Органическая химия нуклеиновых кислот / под ред. Н.К. Кочеткова и Э.И. Будовского. – М.: Химия, 1970. – 697 с.
15. Гауровиц Ф. Химия и функция белков. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1966. – 530 с.
16. Микельсон А. Химия нуклеозидов и нуклеотидов. – М., 1966. – 667 с.
17. Йиргенсонс Б. Природные органические макромолекулы. – М.: Мир, 1965. – 556 с.
18. Кочетков Н.К. Химия природных соединений. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 559 с.
19. Кеда Ю.М., Кеда Б.И. Биополимеры. – М.: Знание, 1978. – №6. – 64 с. (Серия «Химия»).
20. Соболевский М.В. Олигоорганосиланы: Свойства, получение, применение. – М.: Химия, 1985. – 264 с.
21. Козловский А.Л. Неорганические и элементоорганические полимеры. – М.: Знание, 1978. №7. – 64 с. (Серия «Химия»).
22. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения / под ред. Э.В. Нифантьева. – М.: Мир, 1976. – 563 с.

23. Коршак В.В., Замятина В.А., Бекасова Н.И. Борорганические полимеры. – М.: Наука, 1975. – 254 с.
24. Соболевский М.В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. – М.: Химия, 1975. – 296 с.
25. Оллок Г. Гетероциклические соединения и полимеры на их основе / под ред. А.Н. Праведникова. – М.: Мир, 1970. – 429 с.
26. Кочкин Д.А., Азербайев И.О. Олово- и свинецорганические мономеры и полимеры. – Алма-Ата: Наука, 1968. – 300 с.
27. Толстогузов В.Б. Неорганические полимеры. – М.: Наука, 1967. – 191 с.
28. Черкинский Ю.С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. – Л.: Химия, 1967. – 224 с.
29. Стоун Ф., Грэхем В. Неорганические полимеры. – М.: Мир, 1965. – 435 с.
30. Радкевич В.А. Великий шелковый путь. – М.: Агропромиздат, 1990. – 240 с.
31. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. – М.: Мир, 1978. – Т.2. – 888 с.
32. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Химия, 1974. – 375 с.
33. Трилор Л. Введение в науку о полимерах. – М.: Мир, 1973. – 240 с.
34. Пырков Л.М. Химические волокна. – М.: Наука, 1969. – 175 с.
35. Монкрифф Р.У. Химические волокна. – М.: Мир, 1964. – 606 с.
36. Лотарев М.Б., Соболевский М.В. Олигоорганоциклокарбосилоксаны. – М.: Химия, 2001. – 135 с.
37. Дак Э. Пластмассы и резины. – М.: Мир, 1976. – 146 с.
38. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / под ред. В.В. Коршака, Н.М. Козырева, А.И. Кирилина. – М.: Наука, 1988. – 320 с.