



Міністерство освіти і науки України  
Сумський державний педагогічний університет  
ім. А. С. Макаренка

**А. М. Скляр**

# **ВСТУП ДО ХІМІЇ ПОЛІМЕРІВ**

Навчальний посібник

Суми  
Видавництво СумДПУ ім. А. С. Макаренка  
2010



УДК 54-126(075)

ББК 24.7я73

С 43

Рекомендовано до друку рішенням вченої ради  
Сумського державного педагогічного університету ім. А. С. Макаренка

**Рецензенти:**

**О. Д. Стадник** – кандидат фізико-математичних наук, професор;

**С. Ю. Лебедєв** – кандидат хімічних наук, доцент

**Скляр А. М.**

**С 43 Вступ до хімії полімерів** : навч. посіб. / А. М. Скляр. – Суми :  
Видавництво СумДПУ ім. А. С. Макаренка, 2010. – 80 с.

Посібник укладено відповідно до програми спецкурсу «Хімія ВМС» для студентів спеціальності «хімія та інформатика».

У посібнику викладений матеріал з найбільш важливих тем хімії ВМС, у тому числі з екологічних проблем одержання та утилізації полімерних відходів.

Для студентів хімічних та нехімічних спеціальностей ВНЗ, учителів шкіл, ліцеїв та гімназій.

УДК 54-126(075)

ББК 24.7я73

© Скляр А. М., 2010

© Видавництво СумДПУ ім. А.С. Макаренка, 2010



## Зміст

Передмова.....	4
Розділ 1. Загальні відомості про високомолекулярні сполуки (полімери) .....	5
1.1. Основні поняття хімії високомолекулярних сполук .....	5
1.2. Структура макромолекул та їх властивості .....	7
1.3. Надмолекулярна структура полімерів.....	11
1.4. Розчини полімерів (загальна характеристика).....	15
1.5. Класифікація полімерів .....	18
1.6. Хімічні властивості і перетворення полімерів.....	22
1.7. Стабілізація полімерів.....	26
Контрольні запитання.....	27
Розділ II. Синтез полімерів.....	28
2.1. Вихідні речовини та методи синтезу.....	28
2.2. Полімеризація .....	30
2.3. Промислові способи проведення полімеризації.....	33
2.4. Поліконденсація та способи її проведення у промисловості.....	34
Контрольні запитання і вправи .....	36
Розділ III. Синтетичні пластичні маси .....	38
3.1. Загальна характеристика пластичних мас.....	38
3.2. Термопластичні пластмаси .....	39
3.3. Термореактивні смоли.....	43
3.4. Способи формування пластмас .....	46
Контрольні запитання і вправи .....	47
Розділ IV. Каучуки (еластомери) .....	49
4.1. Природа високоеластичного стану. Будова та властивості натурального каучуку .....	49
4.2. Синтетичні каучуки.....	51
Контрольні запитання і вправи .....	55
Розділ V. Синтетичні волокна .....	56
5.1. Загальна характеристика .....	56
5.2. Поліестерні волокна .....	57
5.3. Поліамідні волокна.....	58
5.4. Синтетичне волокно нітрон .....	59
Контрольні запитання.....	60
Розділ VI. Основні напрями розвитку виробництва полімерних матеріалів ..	61
6.1. Особливості полімерних матеріалів .....	61
6.2. Досягнення та перспективи розвитку виробництва полімерних матеріалів.....	62
6.3. Полімерні матеріали в медицині .....	69
Контрольні запитання.....	73
Розділ VII. Екологічні проблеми використання полімерних матеріалів.....	74
7.1. Знищення полімерних відходів.....	74
7.2. Утилізація полімерних відходів.....	75
Контрольні запитання.....	76
Література.....	77



## Передмова

Розвиток науки і техніки сьогодні неможливо уявити без використання високомолекулярних сполук (ВМС)<sup>1</sup>. Успіхи хімії ВМС привели до синтезу великої кількості полімерних матеріалів та їх композицій. Шляхом зміни хімічних властивостей полімерів одержують модифіковані пластмаси, що широко використовуються у будівництві, сільському господарстві, промисловості. Останнім часом значно зросло використання полімерних матеріалів у медицині. На основі ВМС створені нові лікарські препарати, пролонгатори дії ліків, протези для заміни внутрішніх органів, тканин та ін.

Цілком очевидно, що вже давно обґрунтована необхідність у створенні навчального посібника, в якому у стислій і доступній формі були б викладені основні поняття хімії полімерів. Саме таке завдання вирішувалось під час створення цієї книги.

У посібнику відображені досягнення в синтезі полімерних матеріалів у світі, питання щодо розвитку промисловості синтетичних полімерів у майбутньому, викладені відомості про будову, властивості та застосування найважливіших полімерів. Значне місце посідають екологічні проблеми використання ВМС.

Книга орієнтована на студентів хімічних та нехімічних спеціальностей, учнів випускних класів середніх шкіл та гімназій.

Можна сподіватися, що ця книга буде цікавою також для викладачів і для широкого кола читачів.

Автор висловлює подяку професорові кафедри експериментальної і теоретичної фізики СумДПУ ім. А. С. Макаренка О. Д. Стаднику та завідувачу кафедри хімії СумДУ, доценту С. Ю. Лебедєву за цінні поради та критичні зауваження під час рецензування посібника.

---

<sup>1</sup> ВМС, або полімерів



# РОЗДІЛ І. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ (ПОЛІМЕРИ)

## 1.1. Основні поняття хімії високомолекулярних сполук

Залежно від маси молекули хімічні сполуки поділяються на низькомолекулярні, олігомери та високомолекулярні, або полімери. Перші мають відносну молекулярну масу близько 500, другі – від 500 до 6000, треті – понад 6000. І хоча ці межі, зрозуміло, умовні (наприклад, молекулярна маса флуорапатиту  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  дорівнює 1008), усе ж таки вони у більшості випадків відображають порядок величин, за якими вказані групи сполук відмінні між собою.

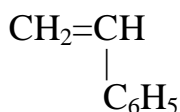
Молекули полімерів називають макромолекулами («макрос» – великий), найважливішою особливістю яких є ланцюгова будова. Їх довжина на кілька порядків перевищує поперечний розмір.

Полімери («полі» – багато, «мера» – частина) – це природні і синтетичні речовини, макромолекули яких складаються з великої кількості однакових або різних за будовою атомних груп, що повторюються, з'єднаних між собою хімічними зв'язками в довгі лінійні або розгалужені ланцюги.

Низькомолекулярні речовини, з яких утворюється полімер, називають мономерами («моно» – один). Полімери, одержані з одного мономера, відносять до гомополімерів, а з двох і більшої кількості – до гетерополімерів (або кополімерів).

Залишок мономера, який багаторазово повторюється у макромолекулі полімеру, називають структурною, або елементарною, ланкою. Кількість елементарних ланок указує на ступінь полімеризації (n).

Вказані поняття хімії полімерів ілюструють такі приклади:

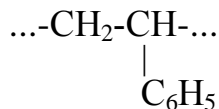


(а)

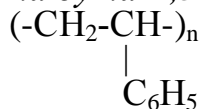


(б)

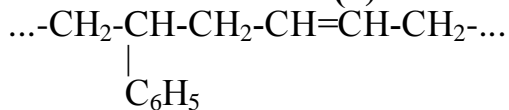
*Мономери стиролу (а) та бута-1,3-дієну (б)*



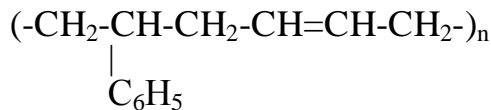
або



(в)



або



(г)

*Елементарні ланки гомополімеру полістиролу (в) та кополімеру полібутадієнстиролу (г).*



Кількість елементарних ланок, що повторюються (ступінь полімеризації), варіює у широких межах для різних полімерів – від десятків до десятків тисяч. Перехід від низькомолекулярної сполуки до полімеру відбувається внаслідок зростання кількості елементарних ланок. При цьому помітно змінюються фізичні та хімічні властивості, а за певної величини останні практично не залежать від подальшого її збільшення. З цього моменту сполуку і називають високомолекулярною.

Ступінь полімеризації тісно пов'язаний з відносною молекулярною масою полімеру. Для низькомолекулярних речовин молекулярна маса ( $M$ ) є константою, яка характеризує цю сполуку. Для полімерів вона визначається добутком відносної молекулярної маси елементарної ланки  $M_{\text{ел.}}$  на кількість таких ланок (ступінь полімеризації):

$$M_r = M_{\text{ел.}} * n.$$

На відміну від низькомолекулярних сполук, у полімерів макромолекули не мають однакового ступеня полімеризації, а отже, й однакової відносної молекулярної маси. Полімери – це суміш полімергомологів з різним ступенем полімеризації. Тому  $M_r$  полімерів є середньою величиною відносної молекулярної маси макромолекул з різним ступенем полімеризації.

Явище, коли макромолекули полімеру відрізняються одна від одної ступенем полімеризації, називають полідисперсністю (полімолекулярністю). Низькомолекулярні речовини завжди монодисперсні (всі молекули однакові). Макромолекули приблизно однакового ступеня полімеризації утворюють фракції у полімері. Якщо вміст низькомолекулярних фракцій високий, то полімер має нижчу температуру розм'якшення, високу пластичність під час розм'якшення. Полімери з перевагою високомолекулярних фракцій мають значно вищу твердість, міцність і розм'якшуються за вищої температури, їх розчинність зменшується.

Розділити полімер на фракції (менш полідисперсні) можна методами осадження або дробного розчинення. Ці способи ґрунтуються на залежності розчинення полімеру від його  $M_r$ . Для цього використовують суміш двох рідин – розчинник і рідину, в якій полімер не розчиняється (осаджувач). Змінюючи їх співвідношення, досягають почергового осадження фракцій полімеру, різних за розчинністю в сумішах розчинника та осаджувача.

Полімерний стан речовини характеризується і деякими іншими особливостями. За однакової хімічної будови низькомолекулярних сполук і полімерів останні характеризуються низкою особливостей:



1. Полімер може існувати тільки в конденсованому (твердому або рідкому) стані; перехід у газоподібний стан неможливий без розриву молекули (її деструкції).

2. Розчини полімерів (навіть розбавлені) мають досить високу в'язкість, значно більшу, ніж в'язкість концентрованих розчинів звичайних речовин.

3. Швидкість розчинення полімерів суттєво менша, а розчиненню найчастіше передуює набрякання; існують полімери, що взагалі не розчиняються, а лише набрякають.

4. Під час вилучення розчинника з розчину полімер не утворює кристалів, як більшість низькомолекулярних сполук, а утворює плівку.

5. Для деяких полімерів (зокрема каучуків) характерні великі деформації, набагато більші за деформації звичайних матеріалів.

6. Хімічні реакції за участі полімерів відрізняються швидкістю і великою кількістю побічних реакцій порівняно з аналогічними реакціями низькомолекулярних речовин; властивості полімерів різко змінюються під час уведення дуже невеликих кількостей реагентів у систему реагуючих полімерних речовин.

Крім того, для всіх органічних полімерів характерна мала густина. Переважна більшість полімерів, особливо тих, у яких немає полярних груп у складі елементарних ланок, належать до діелектриків.

## 1.2. Структура макромолекул та їх властивості

Атоми елементів у ланцюгових молекулах полімерів хімічно зв'язані ковалентним, переважно малополярним зв'язком. Лише за наявності в ланцюгу атомів досить електронегативних елементів (Нітроген, Оксиген, Сульфур) хімічний зв'язок стає більш полярним. Таким чином, взаємне розташування атомів витягнутого ланцюга, яке визначається фіксованими значеннями довжини зв'язків і валентних кутів, обумовлює конфігурацію ланцюга. Змінити останню можна лише шляхом розриву хімічних зв'язків, тобто шляхом хімічної реакції.

Конфігурація частини ланцюга, що повторюється, визначається орієнтацією структурних ланок ланцюга, просторовим розташуванням замісників відносно площини ланцюга і геометричною (цис-, транс-) ізомерією за наявності ненасичених ланок.

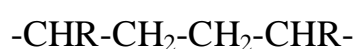
Можлива така взаємна орієнтація ланок у ланцюгу:



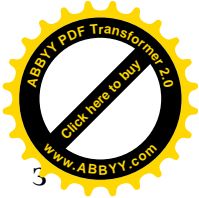
«ГОЛОВА ДО ХВОСТА»



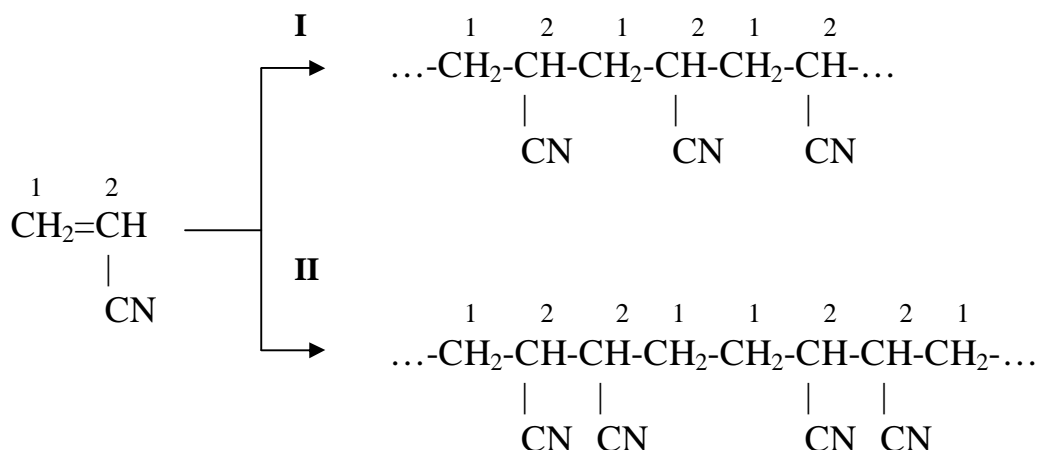
«ГОЛОВА ДО ГОЛОВИ»



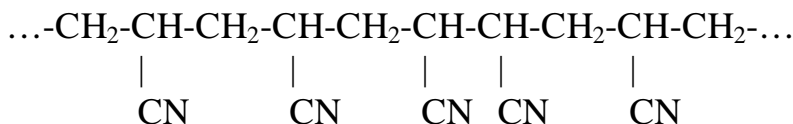
«ХВІСТ ДО ХВОСТА»



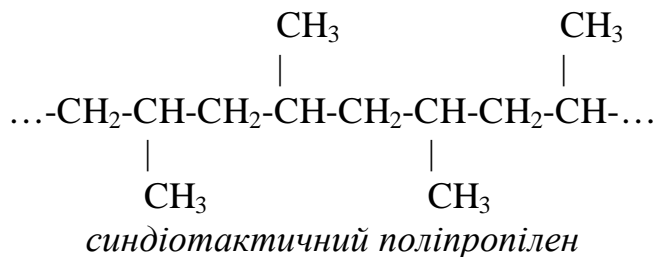
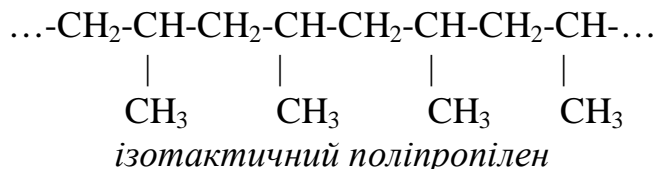
Звідси можуть утворюватись регулярні і нерегулярні полімери з одноманітним та безладним чергуванням ланок відповідно:



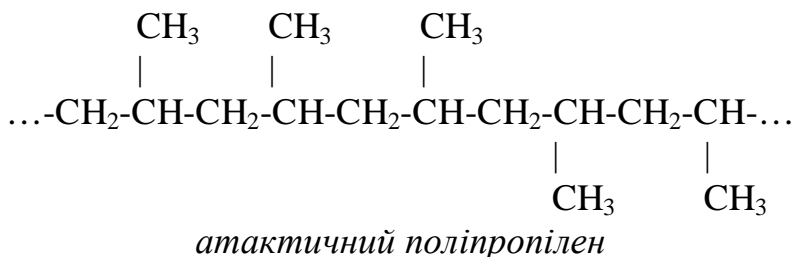
Як бачимо, в обох випадках (I) і (II) утворюється регулярний поліакрилонітрил (ПАН). Якщо сполучення ланок відбувається частково за схемою (I), а частково за схемою (II), то виникає нерегулярний ПАН:



Унаслідок різного просторового розміщення замісників відносно площини розташування витягнутого ланцюга утворюються ізотактичні та синдіотактичні стереорегулярні макромолекули полімерів, як:

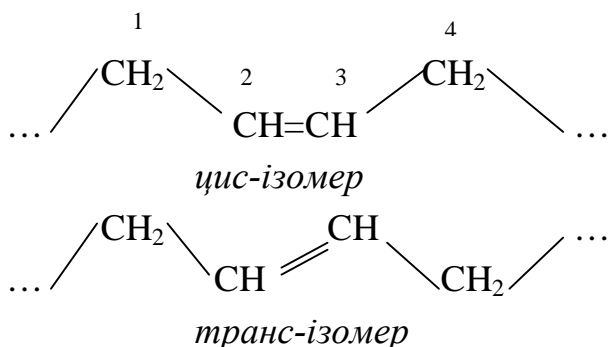


та стереонерегулярні або атактичні макромолекули, як:





Цис- і транс-ізомерні форми полімерів, як уже відзначалося, виникають за умови наявності ненасичених зв'язків в елементарних ланках ланцюгів полімеру, що є наслідком полімеризації дієнових мономерів:



Як стереорегулярність ланцюга, так і геометрична ізомерія структурних ланок суттєво впливають на властивості полімерів.

Для макромолекул полімерів характерні і певні конформації – різні їх форми, що постійно змінюються внаслідок мікроброунівського руху. Конформація – це просторове розташування атомів макромолекули в даний момент часу, що визначається фіксованими величинами довжин зв'язків, валентних кутів і кутів обертання навколо зв'язків основного ланцюга. Одна конформація переходить в іншу шляхом простого обертання навколо зв'язків основного ланцюга, тому послідовно макромолекула може реалізовувати безліч конформацій.

До граничних конформацій відноситься витягнутий макромолекулярний ланцюг і щільний клубок (глобула).

Найважливіша властивість макромолекули – її гнучкість, обумовлена можливістю обертання відрізків ланцюга навколо зв'язків цього ланцюга. Розрізняють термодинамічну та кінетичну гнучкість.

Термодинамічна гнучкість – це здатність ланцюга згинатися під впливом теплового руху. Про неї судять, вивчаючи конформації, які властиві макромолекулам у рівноважному стані, тому термодинамічну гнучкість називають ще рівноважною. Вона реалізується в розбавлених розчинах полімерів, де ланцюги ізольовані і відсутні будь-які зовнішні впливи.

Термодинамічну гнучкість полімерного ланцюга (або інтенсивність теплового коливального руху структурних ланок ланцюга) характеризує так званий термодинамічний сегмент (або сегмент Куна). Це відрізок довжиною А, положення якого не залежить від положення сусідніх відрізків (рис. 1).

Якщо такі відрізки з'єднати лініями, то напрямленості таких ліній виявляються незалежними. Це означає, що реальний ланцюг, що складається з S мономерних ланцюгів (з довжиною l кожного з них), можна розділити на N незалежних статистичних елементів (відрізків або сегментів) довжиною А

( $h$  – відстань між кінцями макромолекулярного клубка).

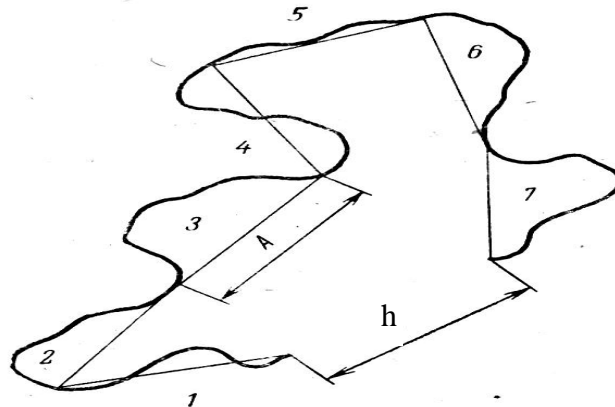


Рис. 1. Незалежні сегменти ланцюга.

Якщо кожний сегмент складається із  $S$  мономерних ланцюгів, відповідно кількість сегментів  $N$  дорівнює  $N = n / s$ , де  $n$  – ступінь полімеризації.

Довжина максимально витягнутого ланцюга без порушення валентних кутів називається контурною або гідродинамічною довжиною ланцюга  $L$ , яка зв'язана з довжиною сегмента  $A$  співвідношенням:  $L = AN$ .

Кінетична гнучкість ланцюга виявляється у швидкості переходу ланцюга з одного стану в інший під дією зовнішніх полів, які сприяють подоланню потенційних бар'єрів обертання і розгортанню ланцюга.

Кінетична гнучкість залежить від молекулярної маси і ступеня сітчатості полімеру, температури та величини потенційного бар'єра обертання ланцюга. Останній визначається взаємодією атомів та атомних груп сусідніх ланок і залежить від полярності замісників. Величини потенційних бар'єрів обертання розраховують для речовин, які знаходяться у стані ідеального газу, тому вони не відображають поведінку реальних речовин, а дають лише якісну картину. Отже, полімери з малими величинами потенційних бар'єрів обертання характеризуються великою кінетичною гнучкістю (полімерні вуглеводні – поліетилен, полібутадієн, поліізопрен тощо).

Збільшення кількості полярних, великих за розміром замісників або зменшення кількості метиленових груп між естерними, амідними чи уретановими групами призводить до зменшення кінетичної гнучкості.

Кінетичну гнучкість оцінюють величиною кінетичного сегмента. Це найменший відрізок ланцюга, який уже виявляє кінетичну гнучкість. Кінетичний сегмент інакше називають механічним сегментом: якщо він малий, то ланцюг гнучкий, якщо великий – жорсткий. У полімерів з великою кількістю полярних груп (целюлоза та ін.) кінетична гнучкість ланцюга мала. У таких випадках розмір сегмента переважає розмір самої макромолекули.

Важливо розуміти, що механічний сегмент є якимось визначенням,

фізичним відрізком, що повторюється в макромолекулі. Реальними повторюваними відрізками, як відомо, є структурні ланки, що коливаються з певною амплітудою. Сегмент – це лише еквівалентна величина, що характеризує кінетичну гнучкість полімерного ланцюга.

### 1.3. Надмолекулярна структура полімерів

Макромолекула полімеру є його первинним структурним елементом. Сукупність макромолекул утворює більш складні структурні утворення, які називають надмолекулярною структурою.

Залежно від взаємного розташування макромолекул у просторі утворюються аморфні та кристалічні полімерні тіла.

Для аморфних полімерів характерний ближній порядок, тобто наявність окремих областей з більш чи менш упорядкованим розташуванням відрізків макромолекул. При цьому макромолекули в аморфному полімері можуть перебувати у конформації пухкого статистичного клубка або глобули і у кожному з цих випадків утворюються принципово різні структури.

Аморфні полімери з лінійною та розгалуженою структурою макромолекул можуть знаходитись залежно від температури у трьох фізичних станах: склоподібному, високоеластичному і в'язкотекучому. Зміна одного фізичного стану іншим під час нагрівання і постійного навантаження в аморфних полімерів лінійної структури визначається графіком залежності деформації від температури у вигляді термомеханічної кривої (рис. 2).

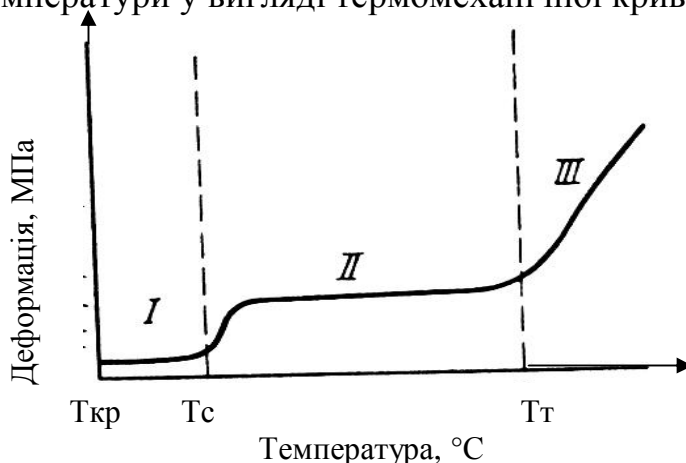
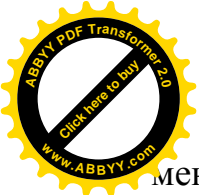


Рис. 2. Термомеханічна крива аморфного полімеру.

- I – склоподібний стан;
- II – високоеластичний стан;
- III – в'язкотекучий стан.

Склоподібний стан характеризується найбільш міцними зв'язками між макромолекулами, а отже, найменшою гнучкістю. Чим нижча температура, тим



менше рухливих структурних ланок. За певної температури (температура крихкості,  $T_{кр}$ ) під дією зовнішнього впливу полімер руйнується майже без деформації, подібно до звичайного скла.

Починаючи з певної температури, більшої за  $T_{кр}$ , склоподібний стан змінюється високоеластичним (і навпаки). Така температура називається температурою склування ( $T_c$ ) (рис. 2).

Високоеластичний стан характеризується менш міцними зв'язками між молекулами, більшою їх гнучкістю і здатністю безперервно змінювати свою форму. При цьому навіть малі зовнішні впливи на полімер викликають швидку зміну форм макромолекул, їх орієнтацією в напрямку дії зовнішньої сили. Тому у цьому стані після зняття навантаження під впливом теплових рухів макромолекули набувають найбільш енергетично вигідних форм, і початкові розміри відновлюються. Ось чому у високоеластичному стані для полімерів характерні великі оборотні деформації.

Саме у високоеластичному стані у широкому інтервалі температур знаходяться каучуки або еластомери (натуральний каучук від  $-73^\circ$  до  $+210^\circ$ , кремнійорганічний каучук від  $-100^\circ$  до  $250^\circ\text{C}$ ).

В'язкотекучий стан характеризується зникненням сил зв'язку між макромолекулами, тому вони можуть рухатись одна відносно іншої. Цей стан настає під час нагрівання полімеру до певної температури (температура текучості,  $T_t$ ) (рис. 2). Полімери у цьому стані є пластичними і здатними до великих необоротних деформацій. Температурні межі кожного фізичного стану залежать, зокрема, від відносної молекулярної маси полімеру. Для низькомолекулярних полімерів (олігомерів) склоподібний стан швидко змінюється в'язкотекучим (високоеластичний інтервал дуже малий). Зі збільшенням відносної молекулярної маси з'являється температурна область високої еластичності, а перехід до в'язкотекучого стану дедалі більше змінюється в бік високих температур. Отже, виникнення високоеластичного стану є характерною ознакою полімерів. Використовуючи цю залежність, можна термохімічним методом визначити відносні молекулярні маси багатьох полімерів.

У деяких полімерів (наприклад, політетрафлуоретилену) температура текучості знаходиться вище температури розкладання, отже, вони практично не плавляться і знаходяться тільки у склоподібному та високоеластичному стані.

Аморфний стан полімерів не можна розглядати як повністю неупорядкований. Методом розсіювання рентгенівських променів під малими кутами була виявлена наявність в аморфних полімерах областей з різною густиною. Тому зараз вважають, що більша густина відповідає більш

упорядкованому взаємному розташуванню відрізків макромолекул. Оскільки різниця густини упорядкованих і неупорядкованих областей аморфного полімеру не перевищує 1,5% (у кристалічних вона досягає 30%), вважають, що структура упорядкованих областей цих полімерів недосконала. Однак існує кілька моделей структури аморфних полімерів. Однією з найпоширеніших є модель Ієха, згідно з якою полімер складається із зв'язаних між собою зерен (доменів) діаметром 4–10 нм. У центрі зерен знаходяться упорядковані області з більш чи менш паралельними ділянками ланцюгів розміром 2–4 нм. Зерна зв'язані між собою прохідними ланцюгами, а простір між зернами заповнений клубками макромолекул.

Досить часто аморфні полімери мають глобулярну структуру, де глобули утворюються внаслідок структурування в клубок однієї або кількох макромолекул за рахунок внутрішньомолекулярних водневих зв'язків у середовищах з малою термодинамічною спорідненістю до полімеру, тобто в осаджувачах. Через точковий контакт між глобулами такі полімери мають малу міцність, вони пористі і непрозорі.

Необхідною умовою кристалізації є наявність дальнього порядку в розташуванні ланок ланцюга, що характерно, наприклад, для стереорегулярних полімерів. Крім того, під час кристалізації повинна виконуватись основна термодинамічна умова самодовільного процесу  $\Delta G < 0$ .

Унаслідок кристалізації відрізки ланцюгів розпрямляються, що відповідає умові  $\Delta S < 0$ . Тому ентальпія кристалізації завжди негативна, тобто  $\Delta H < 0$ . Реальні кристалічні тіла неоднорідні і містять аморфну фазу поряд з кристалічною. Відношення об'єму останньої до загального об'єму кристалічної та аморфної фаз називають ступенем кристалічності, який для більшості полімерів коливається від 20 до 80%.

Складання макромолекул у кристалі може бути регулярним і нерегулярним (рис. 3):

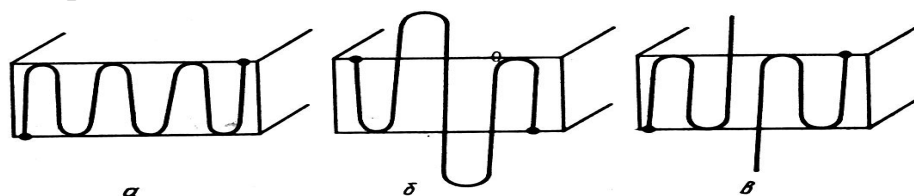


Рис. 3. Складання макромолекул у кристалі.

У першому випадку (а) макромолекула після виходу з кристалу знову повертається у кристал. У другому випадку після виходу з монокристалу ланцюг згинається далеко від грані й описує петлю значно більшого розміру, тому вона повертається у кристал далеко від місця виходу (б) або взагалі не

повертається (в). В останньому випадку полімерний ланцюг може брати участь у побудові іншого монокристалу. Так, в ізотактичному кристалічному поліпропілені з молекулярною масою 1540 кДа макромолекула складається у кристалі в середньому 25 разів і бере участь у побудові 18 монокристалів.

Спосіб складання макромолекул у кристалах визначається умовами кристалізації. Так, переважно регулярне складання ланцюга характерне для розбавлених розчинів полімерів з відносно невеликою молекулярною масою, для малов'язких розчинників. Але найчастіше кристалізація відбувається в концентрованих розчинах або розплавах, за низької температури і великої молекулярної маси полімеру.

За таких умов швидкість складання макромолекул значно перевищує швидкість дифузії їх елементів і в кристал входять лише деякі з них.

Із розплавів і концентрованих розчинів утворюється складна кристалічна структура, первинними елементами якої можуть бути монокристали або кристаліти. З останніх виникають вторинні структурні утворення, як фібрили (на зразок стрічки), сфероліти (радіальні або кільцеві) та ін. (рис. 4).

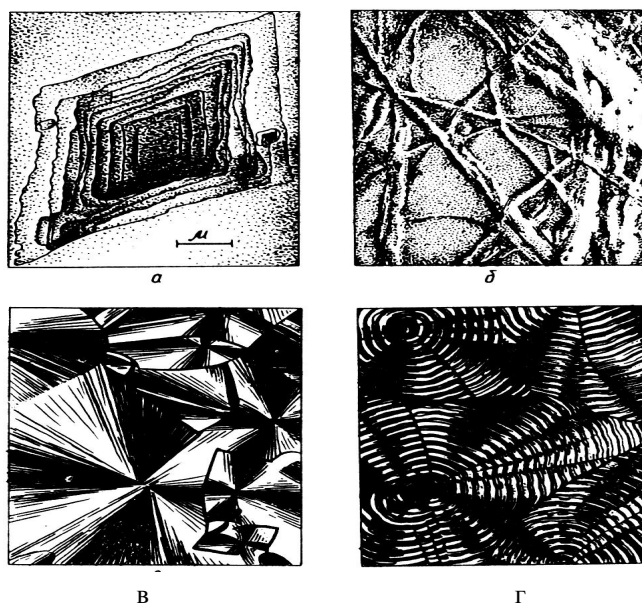
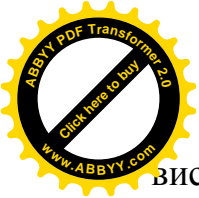


Рис. 4. Типи кристалів кристалічних утворень у полімерах: а) кристаліт; б) фібрила; в) радіальні сфероліти; г) кільцеві сфероліти.

Як правило, кристалічну структуру утворюють полімери з достатньою гнучкістю і випрямленістю макромолекул. У цьому випадку відбувається їх певна орієнтація і досягається щільне розташування. Крім того, кристалізація можлива у полімерах, які перебувають у високоеластичному або в'язкотекучому стані. До кристалічних полімерів відносяться поліетилен, політетрафлуоретилен (тефлон), стереорегулярні поліпропілен і полістирол, ряд поліестерів тощо. Порівняно з аморфними полімерами кристалічні більш міцні, кристалізація посилює жорсткість полімеру, але наявність аморфних зон у



високоеластичному стані зумовлює еластичність і кристалічних полімерів.

Під час нагрівання кристалічних полімерів до певної температури в більшості випадків вони переходять безпосередньо у в'язкотекучий стан, причому це відбувається у меншому температурному інтервалі, ніж в аморфних полімерів.

В цілому структура синтетичних полімерів – кристалічного чи аморфного – неоднорідна і містить упорядковані та неупорядковані області. А структурна неоднорідність полімеру справляє значний вплив на його фізичні і хімічні властивості.

#### 1.4. Розчини полімерів (загальна характеристика)

Полімери можуть утворювати істинні розчини та колоїдно-дисперсні системи (золі). Перші утворюються тоді, коли між полімером та розчинником є спорідненість, а другі – коли подібної спорідненості немає. В останньому випадку золі полімерів називають ліофільними.

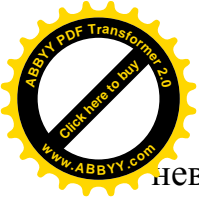
Істинні розчини	Колоїдно-дисперсні системи
1. Наявність спорідненості між компонентами	1. Відсутність спорідненості між компонентами
2. Самодовільне утворення	2. Примусове утворення
3. Молекулярна або йонна дисперсність	3. Колоїдна дисперсність
4. Термодинамічна стійкість	4. Термодинамічна нестійкість
5. Збільшення ступеня дисперсності в часі	5. Зменшення ступеня дисперсності в часі
6. Агрегативна стійкість	6. Агрегативна нестійкість
7. Однофазність	7. Двофазність
8. Відсутність поверхні розділу	8. Наявність поверхні розділу
9. Оборотність	9. Необоротність

Істинні розчини полімерів мають специфічні особливості, обумовлені величезною різницею у розмірах молекул полімеру і розчинника.

До таких особливостей відноситься явище набрякання, висока в'язкість навіть розбавлених розчинів і ряд відхилень від класичних законів і рівнянь термодинаміки.

Набрякання – це процес поглинання або сорбції низькомолекулярних рідин або їх пари полімером. Воно супроводжується збільшенням маси полімеру, його об'єму та зміною структури. Взаємодія молекул полімеру і розчинника називають сольватацією. Розрізняють необмежене та обмежене набрякання.

Необмежене набрякання – це таке набрякання, яке самодовільно переходить у розчинення і характерне для лінійних аморфних полімерів з



невисоким ступенем полімеризації.

Обмежене набрякання – процес взаємодії полімерів з рідинами, що не супроводжується розчиненням. Воно характерне для просторово структурованих полімерів з поперечними хімічними зв'язками та невисокою спорідненістю полімеру і розчинника.

Розчини полімерів бувають розбавленими та концентрованими. У розбавлених розчинах макромолекули не взаємодіють між собою, бо знаходяться на відстанях, більших за їх геометричні розміри. Концентрація розбавлених розчинів обернено пропорційна молекулярній масі полімеру.

У концентрованих розчинах молекули полімеру взаємодіють між собою, що викликає різке збільшення в'язкості.

Результатом взаємодії макромолекул є утворення асоціатів, розміри і термін існування яких залежить від температури, концентрації розчинів, будови полімеру і розчинника. Так, підвищення концентрації речовини і зниження температури збільшують розмір асоціатів і час їх існування, а підвищення температури – зменшує розмір і тривалість їх існування.

Найважливіша особливість розчинів полімерів є їх аномально висока в'язкість і швидке її зростання зі збільшенням концентрації. Коефіцієнт в'язкості  $\eta$  («ета») можна визначити у капілярному віскозіметрі й обчислити за формулою Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi \Delta P R^4}{8LV} t,$$

де  $R$  і  $L$  – радіус і довжина капіляра;

$\Delta P$  – різниця тисків на кінцях капіляра;

$V$  – об'єм кульки з розчином;

$t$  – час витікання розчину.

На практиці користуються не абсолютною в'язкістю, а питомою, обчисленою за формулою:

$$\eta_{\text{пит.}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0},$$

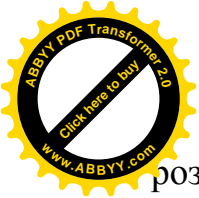
де  $\eta$  – в'язкість розчину;

$\eta_0$  – в'язкість розчинника.

Величина  $\frac{\eta_{\text{ред}}}{\dot{N}}$  називається приведеною в'язкістю, графічна залежність

якої від концентрації дає можливість визначити значення характеристичної в'язкості  $[\eta]$  шляхом екстраполяції прямої залежності  $\eta_{\text{пит.}}/c = f(c)$  на вісь ординат. Отже,  $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{\text{пит.}}/c)$  означає в'язкість розчину під час нескінченного





розведення, коли макромолекули відокремлені, ізольовані одна від одної.

Залежність характеристичної в'язкості від молекулярної маси виражає рівняння Марка-Хаувінка-Куна:

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

де  $K$  – стала, що залежить від температури та природи полімеру і розчинника;

$\alpha$  – показник конформації макромолекул у розчині.

Вищесказане ілюструє рис. 5.

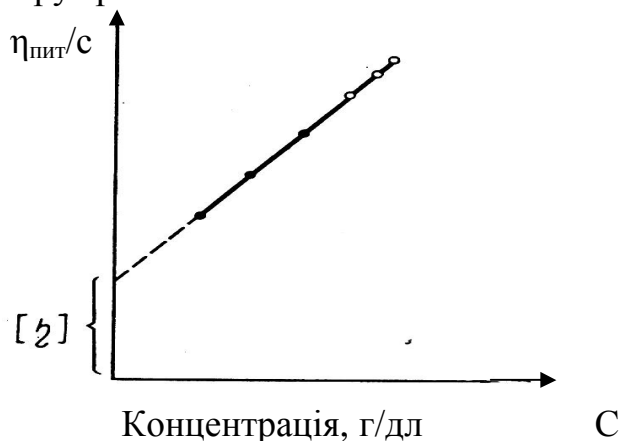


Рис. 5. Залежність приведеної в'язкості від концентрації розчину полімеру.

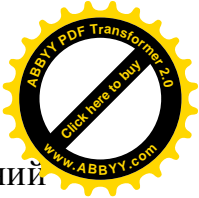
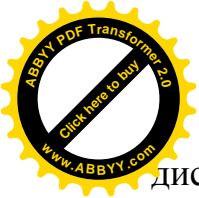
З одного боку, зі збільшенням температури в'язкість розчинів знижується, особливо концентрованих. З іншого боку, в'язкість розчинів залежить від їх складу та присутності сторонніх домішок.

Чим краще полімер розчиняється у рідині, тим менша взаємодія між макромолекулами, тим менша ймовірність згортання їх у компактні клубки, тим більша в'язкість. У «поганих» розчинниках, що слабо взаємодіють з полімером, легко утворюються полімерні клубки, що знижує в'язкість. Тому додавання в розчин нерозчинника (осаджувача) знижує в'язкість, що широко використовується на практиці.

Розчини полімерів здатні розсіювати світло внаслідок безперервної зміни його концентрації в мікрооб'ємах за рахунок утворення та розпаду асоціатів. На цьому засноване визначення молекулярної маси полімерів у розбавлених розчинах.

Розчини полімерів здатні вибірково поглинати світлові промені. За ультрафіолетовими та інфрачервоними спектрами поглинання судять про наявність у полімерах супряжних подвійних зв'язків, певних атомних груп, що допомагає встановленню будови макромолекул.

Багато природних і синтетичних полімерів мають атомні групи, які здатні до дисоціації, отже, є високомолекулярними електролітами. Внаслідок



дисоціації таких полімерів утворюються рухливі йони та багатозарядний полімерний макроїон. За характером дисоціації такі поліелектроліти (ПЕ) бувають трьох видів:

1. ПЕ, що мають кислотні групи, –  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ , такі, як агар, пектин, окиснений крохмаль. Макромолекули агару містять групи  $-\text{OSO}_3\text{H}$ , а окисненого крохмалю і пектину – групи  $-\text{COOH}$ . У деяких випадках йон гідрогену в карбоксилі заміщений йоном металу.

2. ПЕ, що містять лише основні групи, такі, як  $-\text{NH}_2$  ( $-\text{NH}_3\text{OH}$ ). Таких ПЕ у природі немає, але їх можна синтезувати, вони мають практичне значення. Сюди відносяться численні аніонообмінні смоли-аніоніти.

3. ПЕ, в макромолекулах яких вищевказані групи чергуються, отже, їх можна назвати амфотерними, або поліамфолітами. Найбільше значення серед них має найскладніший і найважливіший для живих організмів клас полімерів – білки.

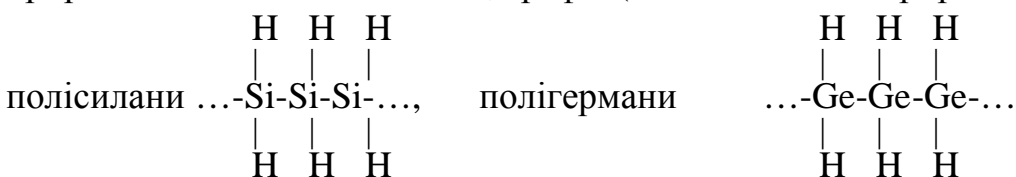
### 1.5. Класифікація полімерів

Велика кількість синтетичних полімерів промислового виробництва та специфічність вимог до виробів з них ускладнюють питання про створення єдиної їх класифікації. Тому сучасна класифікація заснована на різних ознаках.

1. За походженням полімери бувають природні (целюлоза, каучук, крохмаль, білки), штучні (ацетати і нітрати целюлози тощо) і синтетичні (полістирол, поліпропілен та ін.).

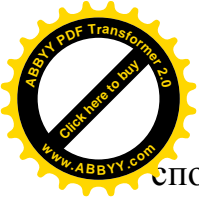
2. За природою атомів основного ланцюга є гомоланцюгові (ланцюг складається з однакових атомів – поліетилен, полівініловий спирт, поліакрилова кислота) та гетероланцюгові (до ланцюга входять різні атоми – карбону, кисню, нітрогену, фосфору тощо; це поліметиленоксид, поліаміди, целюлоза та її естери).

3. Неорганічні полімери мають неорганічний скелет основного ланцюга і не мають бічних органічних радикалів. Серед них є гомо- і гетероланцюгові, природні та синтетичні: алмаз, графіт (гомоланцюгові природні),

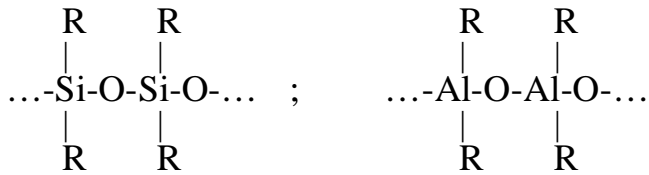


(синтетичні), кварц  $(\text{SiO}_2)_n$  – природний гетероланцюговий.

4. Елементорганічні полімери, на відміну від органічних, в основному ланцюгу мають атоми інших елементів, що не входять до складу природних



сполук, зокрема силіцію, стануму, титану, алюмінію, германію:



*полісилоксани*

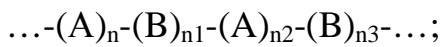
*поліалюмінани*

5. Залежно від характеру взаємного розміщення структурних ланок у макромолекулах виділяють:

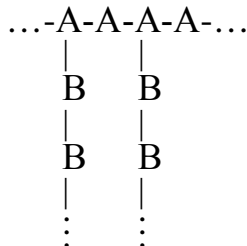
\* прості кополімери, у ланцюгу яких чергуються одиночні ланки кожного з вихідних мономерів (позначимо їх А і В), або невеликі групи цих ланок:



\* блок-кополімери, коли у ланцюгу чергуються цілі блоки ланок:



\* прищеплені кополімери, коли ланцюг складається з ланок одного мономера, а відгалуження – з іншого:



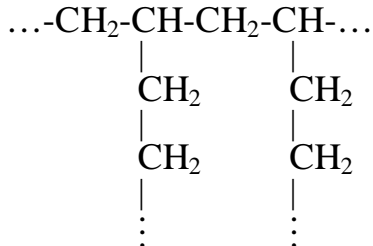
6. З точки зору будови основного ланцюга макромолекули полімерів бувають лінійні, розгалужені і сітчасті («зшиті»).



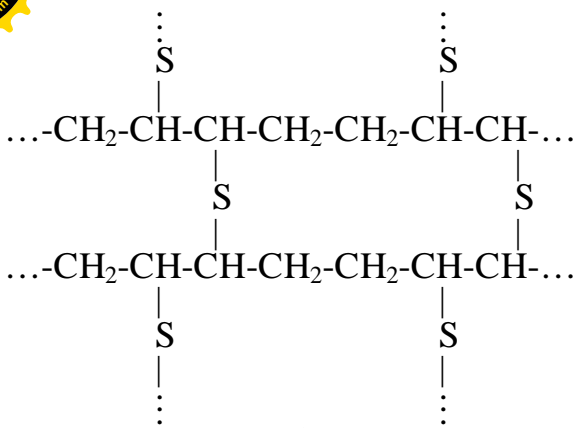
*полівінілхлорид*  
(а)

*полібутадієн*  
(б)

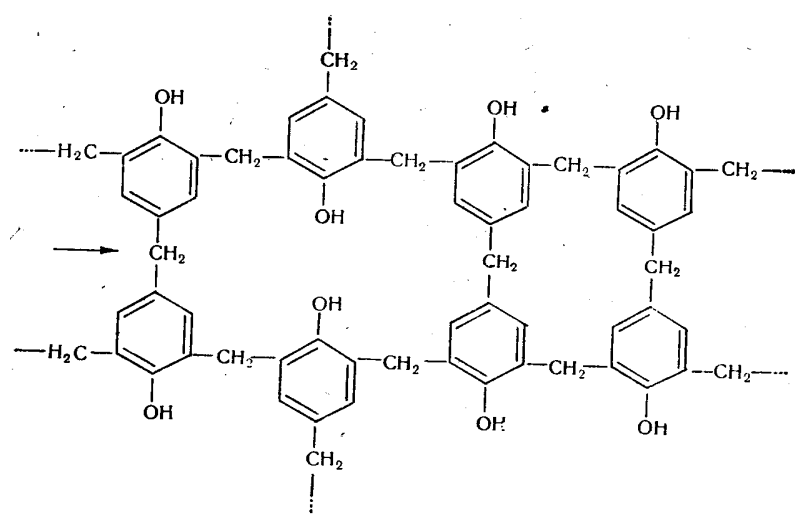
Полімери (а) і (б) лінійні. Прикладами розгалужених можуть бути крохмаль, поліетилен високого тиску:



До сітчастих полімерів належать зокрема гума (в), фенолоформальдегідні смоли (резити) (г):



(б)



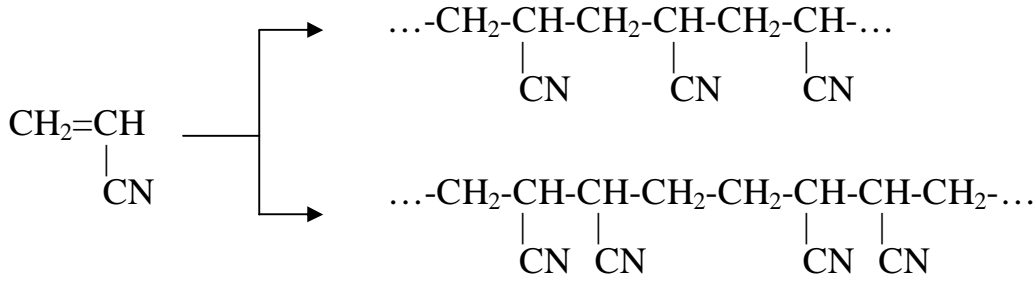
(г)

Як бачимо, сітчасті полімери є гігантськими тривимірними утвореннями, де виділити окремі макромолекули неможливо.

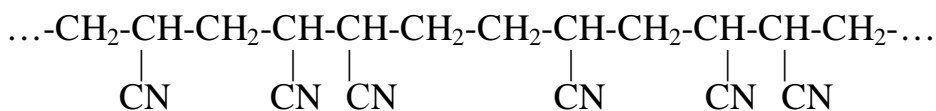
7. Найбільш поширена класифікація полімерів за методами синтезу:

- полімери, що одержуються ланцюговою полімеризацією;
- полімери, що одержуються поліконденсацією і ступінчастою полімеризацією;
- хімічно модифіковані полімери.

8. За характером розміщення ланок у макромолекулі виділяють регулярні (сполучення «голова до хвоста» та «хвіст до хвоста»), нерегулярні та стереорегулярні (див. 1.2). Інші приклади:



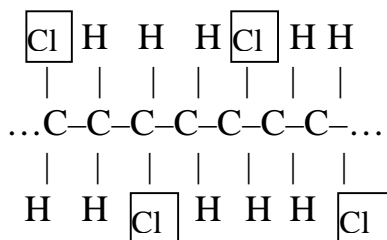
Це регулярний поліакрилонітрил.



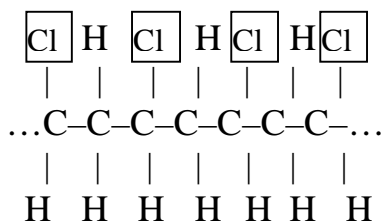
Це нерегулярний поліакрилонітрил.

Стереорегулярні полімери бувають синдіотактичні, ізотактичні та атактичні.

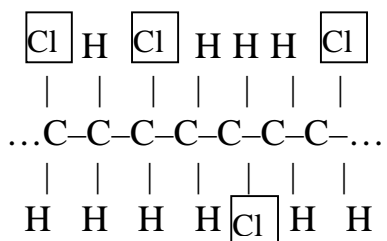
Вони відрізняються характером розміщення атомних груп відносно площини макромолекули:



Синдіотактичний полівінілхлорид



Ізотактичний полівінілхлорид



Атактичний полівінілхлорид

9. Відносно підвищення температури полімери бувають термопластичні і термореактивні.

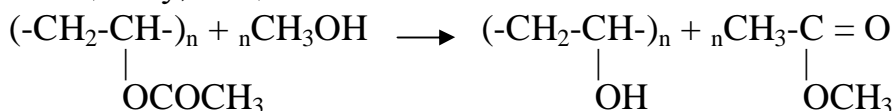
Перші можуть багатократно плавитися і тверднути під час охолодження, розчинні у відповідних розчинниках (поліетилен, полівінілхлорид, поліпропілен тощо). Термореактивні після нагрівання втрачають здатність плавитись за повторного нагрівання, бо переходять у неплавкий та нерозчинний стан. Це пояснюється тим, що за підвищення температури відбуваються хімічні перетворення та структурування полімеру з утворенням сітчастої («зшитої») структури. До таких відносяться фенолоформальдегідні смоли, про які вже говорилося раніше.

## 1.6. Хімічні властивості і перетворення полімерів

Виділяють три типи реакцій полімерів: реакції без зміни ступеня полімеризації (полімераналогічні перетворення); реакції, що призводять до збільшення (структурування, блок- та прищеплена кополімеризація) та зменшення розмірів ланцюга внаслідок деструкції полімеру.

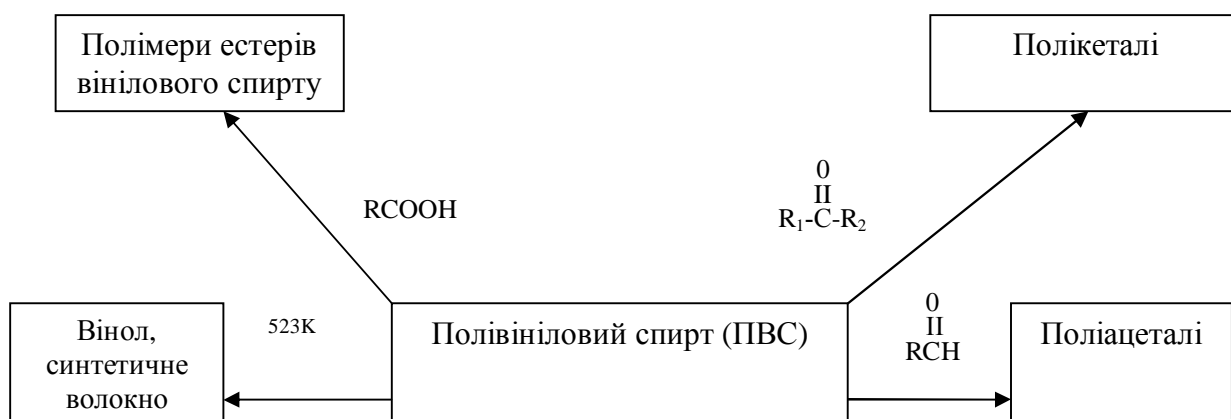
Дослідження довели, що досить часто реакційна здатність полімерів і низькомолекулярних речовин відрізняється. Так, лише для високомолекулярних сполук характерна ланцюгова деполімеризація і внутрішньомолекулярні реакції, що призводять до виникнення спряжених зв'язків. Інша особливість, специфічна для полімерів, полягає у тому, що швидкість, а інколи і механізм реакції, можуть залежати від конфігурації та природи ланок, сусідніх з реагуючими (конфігураційні ефекти). Прикладом таких ефектів може бути зміна реакційної здатності функціональних груп унаслідок зміни оточення вказаних груп.

Полімераналогічні перетворення. Прикладом може бути практично важливі перетворення полівінілового спирту, який отримують алкоголізом полівінілацетату, та целюлози.



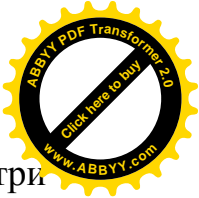
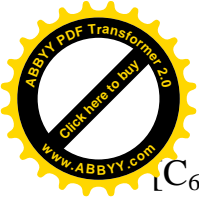
Полімераналогічні перетворення полівінілового спирту ілюструє схема 1.1.

Схема 1.1



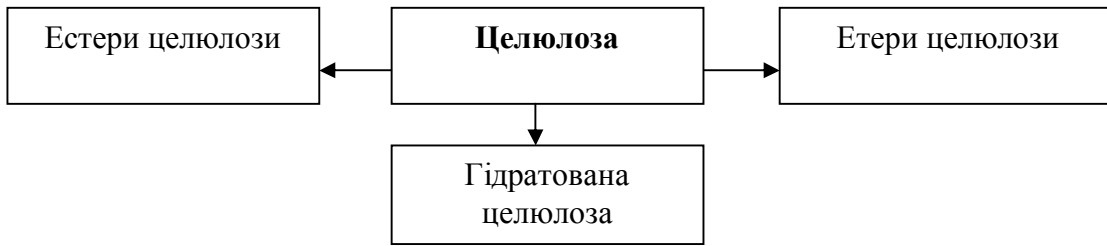
Поліацеталі та полікеталі є хорошими плівкоутворюючими матеріалами. Вінол- та полівінілстиролові волокна одержують термообробкою ниток полівінілового спирту, сформованих витягуванням із розчинів.

На відміну від ПВС, целюлоза є природним полімером, бруто формули –

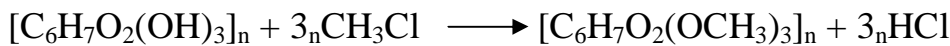


$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ . Шляхом полімераналогічних перетворень із неї одержують три основні класи цінних полімерних матеріалів (схема 1.2).

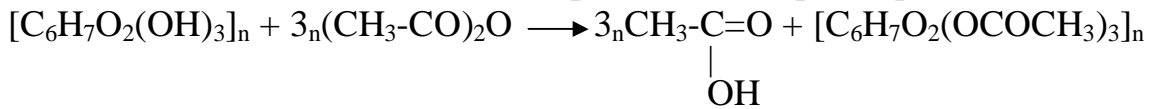
Схема 1.2



Етери целюлози одержують дією на целюлозу алкілгалогенідами, алкілсульфатами та іншими алкілюючими агентами:



Естери целюлози утворюються внаслідок її обробки мінеральними і карбоновими кислотами, а також їх ангідридами та хлорангідридами:



*Целюлоза триацетат*

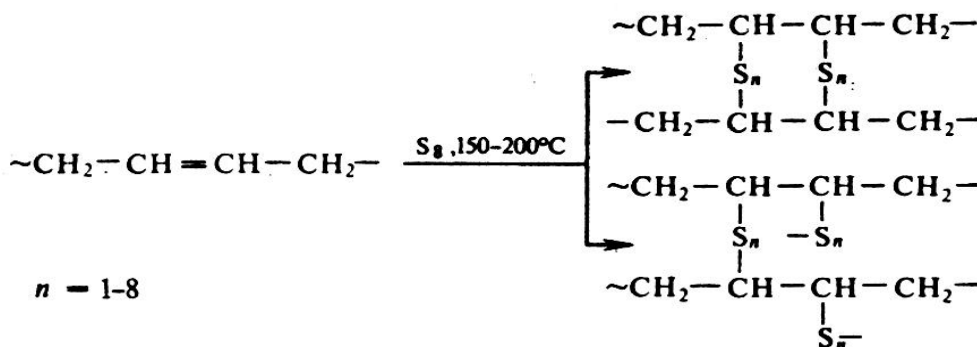
Гідратована целюлоза, аналогічна за складом до вихідної целюлози, відрізняється від неї розташуванням ланок і більшим ступенем гідратації полярних груп. Її одержують фізичним та хімічним методами. У першому випадку целюлозу розчиняють і знову осаджують. У другому – переводять в одну з похідних, що внаслідок гідролізу знову переходить у целюлозу. Обидва методи призводять до структурної модифікації целюлози. Останнім методом виробляють віскозні та мідно-аміачні волокна.

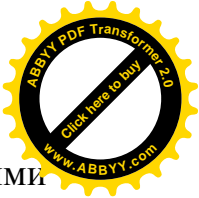
Внутрішньомолекулярні реакції не змінюють ступеня полімеризації, але змінюють скелет ланцюга.

\* Реакції, що збільшують ступінь полімеризації

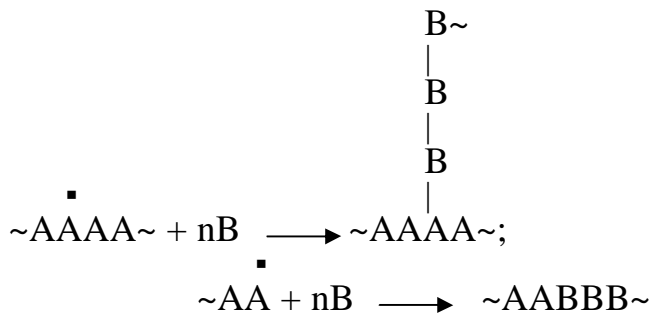
До таких процесів відносяться реакції «зшивання» макромолекул, прищеплена та блок-кополімеризація.

Унаслідок зшивання ланцюгів виникає тривимірна сітка, отже, це реакція структурування, а прикладом є вулканізація каучуків (формальна схема):





Реакції прищепленої та блок-кополімеризації ініціюються радикальними та йонними центрами, зв'язаними з макромолекулами за схемами:



Фізична активація макромолекул проводиться  $\gamma$ -опроміненням полімеру в інертній атмосфері. У присутності пари мономера відбувається прищеплення на поверхні плівок або волокон, що дозволяє модифікувати їх властивості.

\* Деструкція полімерів. Вона може відбуватись унаслідок розриву або деполімеризації основного ланцюга, відщеплення або руйнування бокових груп макромолекул.

Фізична деструкція протікає під дією теплоти, світла, випромінювання високої енергії або механічного виливу; звідси і назви – термічна, фотохімічна, радіаційна та механохімічна деструкція.

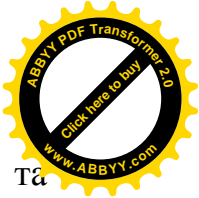
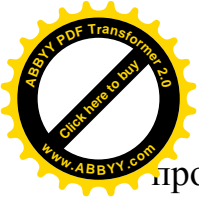
Хімічна деструкція відбувається під впливом хімічних агентів – кислот, лугів, води, кисню тощо. Внаслідок старіння полімерів реальна деструкція відбувається під дією кількох факторів, що прискорює цей процес.

Термічна деструкція трапляється в інертній атмосфері або вакуумі за високих температур. Інколи цей процес називають піролізом. Унаслідок термічної деструкції полімер розкладається на леткі продукти (інколи повністю). У більшості випадків термічна деструкція відбувається як ланцюговий радикальний процес з ініціюванням, зростанням та обривом ланцюга, вона характерна для карболанцюгових полімерів. Для гетероланцюгових полімерів більш характерний йонний механізм.

Механодеструкція. При дії великих механічних напруг макромолекули розриваються як у твердому полімері, так і в розчині, а за механізмом дуже близька до термодеструкції: обидва процеси ініціюються радикалами і є ланцюговими процесами. Дія механічних сил призводить до помітної зміни міцності хімічних зв'язків, які розриваються, утворюючи радикали. Механодеструкція відбувається і в розчинах. Так, перемішування 1%-го розчину поліметилметакрилату протягом 1 години зі швидкістю 2000 обертів за хвилину зменшує його молекулярну масу у 1,5–2 рази.

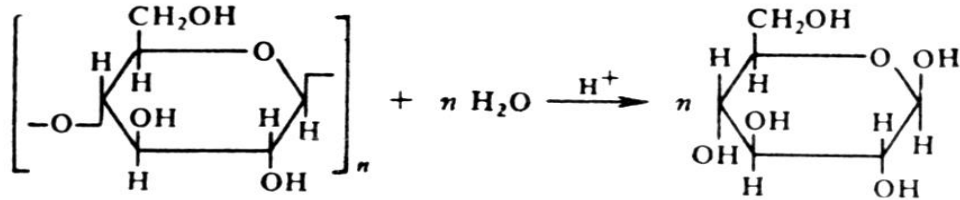
Хімічна деструкція. Особливо поширена гідролітична деструкція як один із видів хімічної деструкції. Вона відбувається під час переробки і засвоєння





продуктів харчування живими організмами. Вона каталізується кислотами та лугами і характерна для гетероланцюгових полімерів (білки, полісахариди, поліестери).

Прикладом є повний гідроліз целюлози до глюкози у присутності мінеральних кислот:

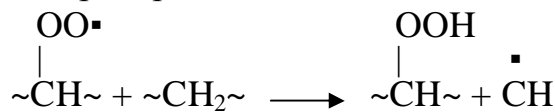


Аналіз продуктів цієї реакції дозволив установити будову вихідної целюлози.

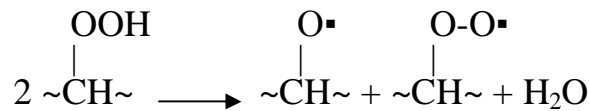
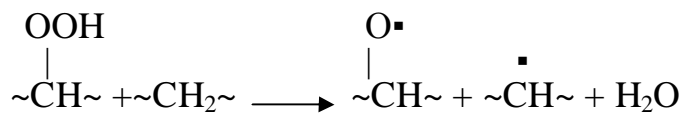
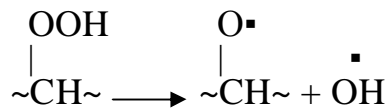
Термоокиснювальна деструкція. Це ланцюговий радикальний процес окиснення і термічного розпаду полімерів. Елементарним актом ініціювання ланцюгового процесу окиснення є реакція.



Розвиток ланцюга полягає у взаємодії алкільних радикалів з киснем, що приводить до утворення гідропероксидів:

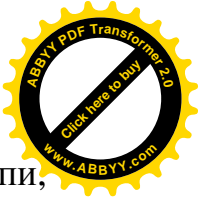
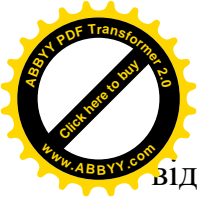


Розпад останніх може відбуватися по-різному:



Вода є специфічним продуктом окиснення полімерів, яка утворюється внаслідок розкладання гідропероксидних груп.

Фотоокиснювальна деструкція і фотодеструкція. Фотоокиснювальну деструкцію можна розглядати як окиснювальну деструкцію, ініційовану радикалами, які виникають за дії УФ-випромінювання на полімер. У ньому відбуваються фотохімічні перетворення під дією і УФ-променів, і видимого світла, якщо полімер має зв'язки або групи, що поглинають указане випромінювання (хромофорні групи). Первинні процеси в полімерах залежать

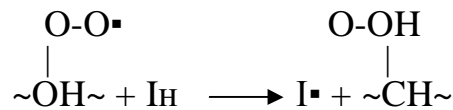


від природи хромофорної групи. Якщо полімери містять хромофорні групи, такі, як карбонільна або ароматична, які зустрічаються найчастіше, то деструкція викликається хромофорними групами домішок або дією більш жорсткого УФ-випромінювання.

Фотодеструкція ініціює окиснення полімеру і його старіння, але інколи її використовують з певною практичною метою. Прикладом можуть бути рецептури саморозпадних полімерних пакувальних матеріалів, а також використання фотохімічних процесів зшивання і деструкції «фоточутливих» полімерів під час виготовлення електронних мікросхем методом фотолітографії.

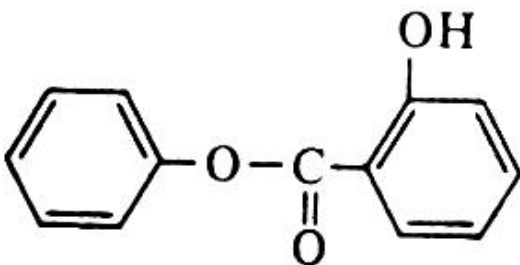
### 1.7. Стабілізація полімерів

Оскільки найбільш інтенсивно полімери руйнуються внаслідок термо- і фотоокиснювальної деструкції, головним завданням є пошук ефективних інгібіторів (стабілізаторів), які пригнічують указані процеси. Молекули інгібіторів (Ін) обривають кінетичні ланцюги окиснення, реагуючи переважно з пероксидними радикалами.

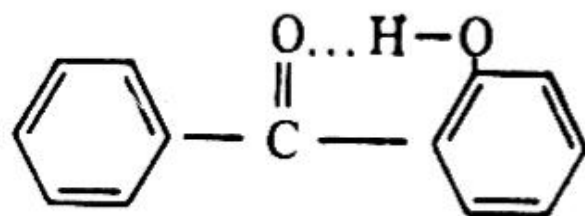


Як інгібітори (антиоксиданти) використовують феноли, бісфеноли, фенол-сульфіди, вторинні ароматичні аміни; ці сполуки мають рухливий атом гідрогену.

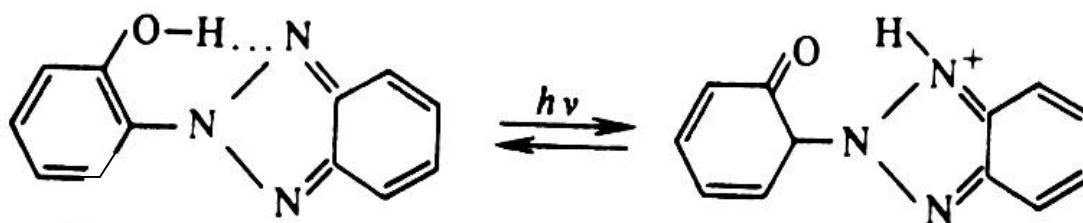
Як фотостабілізатори застосовують неорганічні пігменти (оксиди різних металів) та органічні сполуки, в основному саліцилати (салол) та оксибензотриазоли:



Салол



Оксибензофенон



Оксибензотриазол

Крім поглинання УФ-світла, молекули стабілізаторів приймають енергію збудження від макромолекули і захищають її від руйнування.

Можливості термічної стабілізації обмежені нестійкістю стабілізаторів за 250–300°C за винятком полівінілхлориду. Він має дуже низьку термічну стійкість і без стабілізатора його переробка неможлива, яку проводять зі стеаратами барію та кадмію:



Отже, зв'язується  $\text{HCl}_{(г)}$ , що каталізує дегідрохлорування.

### Контрольні запитання

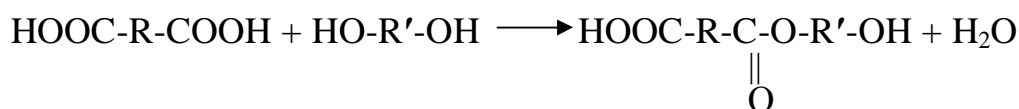
1. Яка різниця між поняттями «полімер» та «високомолекулярна сполука», «мономер» та «елементарна ланка»?
2. У чому принципова відмінність неорганічних полімерів від елементоорганічних?
3. Які основні ознаки полімерного стану речовини?
4. Чому для полімерів відносна молекулярна маса не є точною характеристикою?
5. За якими критеріями класифікують полімери? Поясніть на прикладах.
6. Які бувають полімери залежно від упорядкованості взаємного розміщення їх макромолекул? У чому їх принципова відмінність?
7. За допомогою термомеханічної кривої схарактеризуйте зміну фізичного стану аморфного полімеру. Що є причиною переходу полімеру з одного фізичного стану в інший?
8. Які біологічні полімери Вам відомі? Яка їх структура та місце серед інших полімерів?
9. Які бувають хімічні перетворення полімерів?
10. Розкажіть про суть деструкції та її види.
11. Як стабілізують полімери?



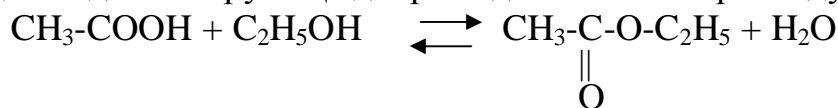
## РОЗДІЛ II. СИНТЕЗ ПОЛІМЕРІВ

### 2.1. Вихідні речовини та методи синтезу

Вихідними речовинами для синтезу високомолекулярних сполук є низькомолекулярні речовини (мономери). Синтез полімеру можливий у тому випадку, якщо молекула вихідної сполуки може взаємодіяти як мінімум з двома іншими молекулами, тобто якщо вихідний мономер є не менш ніж біфункціональним. Функціональність мономера визначають ненасичені зв'язки (подвійні або потрійні), реакційноздатні групи (-ОН; -СОН; -СООН; -NH<sub>2</sub> та ін.), нестійкі цикли (три-, п'ятичленні), рухливі атоми гідрогену. Лише за таких умов при взаємодії мономерів утворюються сполуки, здатні до наступної взаємодії, про що свідчить реакція між біфункціональними спиртом та кислотою:



Монофункціональні мономери в подібних випадках утворюють при взаємодії продукти, що не можуть реагувати далі, бо позбавлені реакційноздатних груп. Це добре видно з такого прикладу:



Естер, що утворюється в реакції естерифікації між ацетатною кислотою та етанолом, не здатний до подальшої реакції конденсації.

Прикладом біфункціональної сполуки є етилен (CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>):

CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> → -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- → -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- та ін. Після розриву подвійного зв'язку молекула етилену перетворюється в бірадикал, який може взаємодіяти з новими радикалами, спричиняючи зростання ланцюга.

Найважливішими видами сировини для добування мономерів є природні і попутні нафтові гази (рис. 6), нафта (рис. 7), кам'яне вугілля (рис. 8).

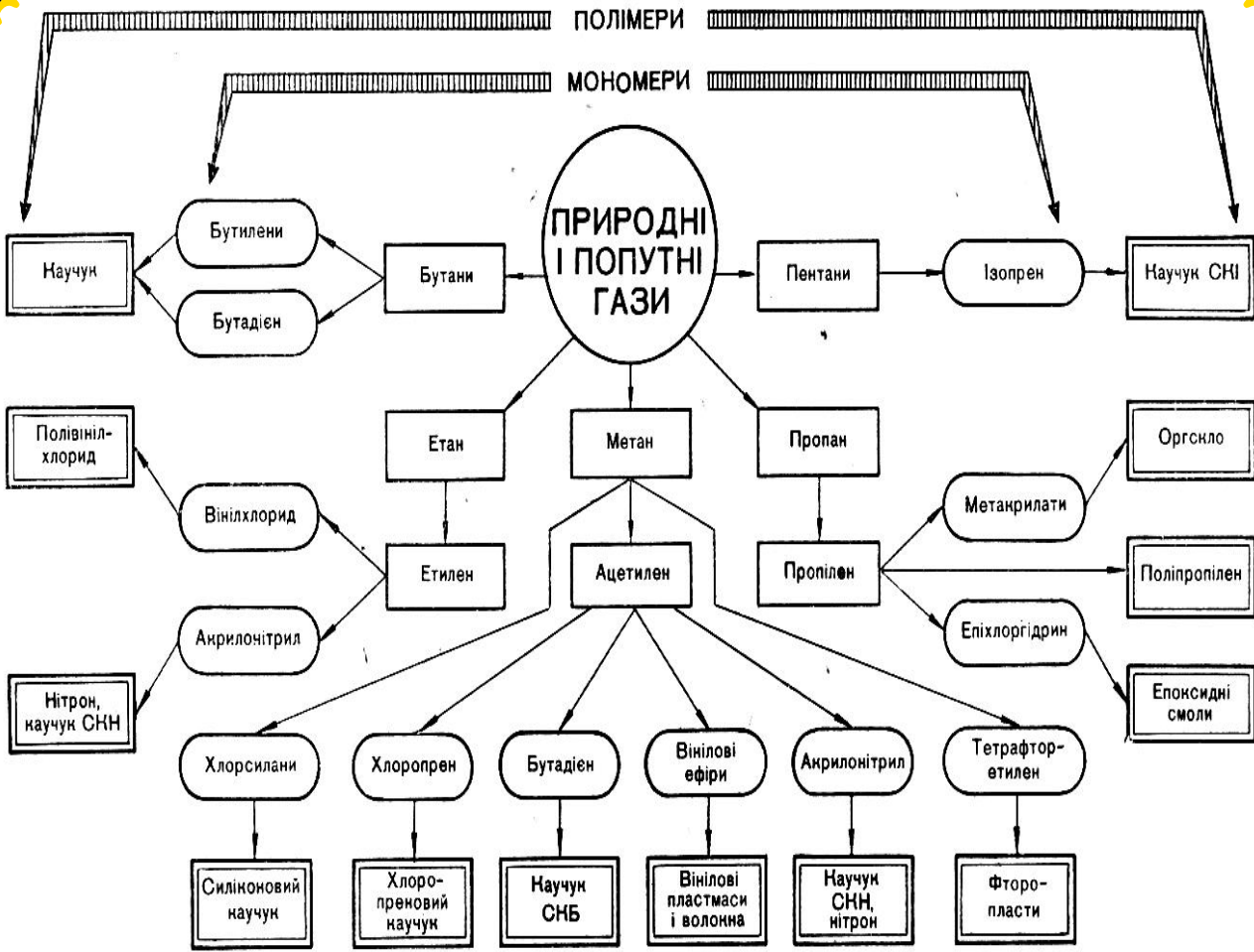
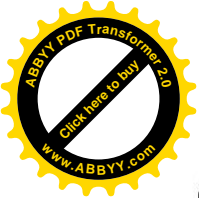


Рис. 6. Схема переробки природних і попутних газів у полімери.

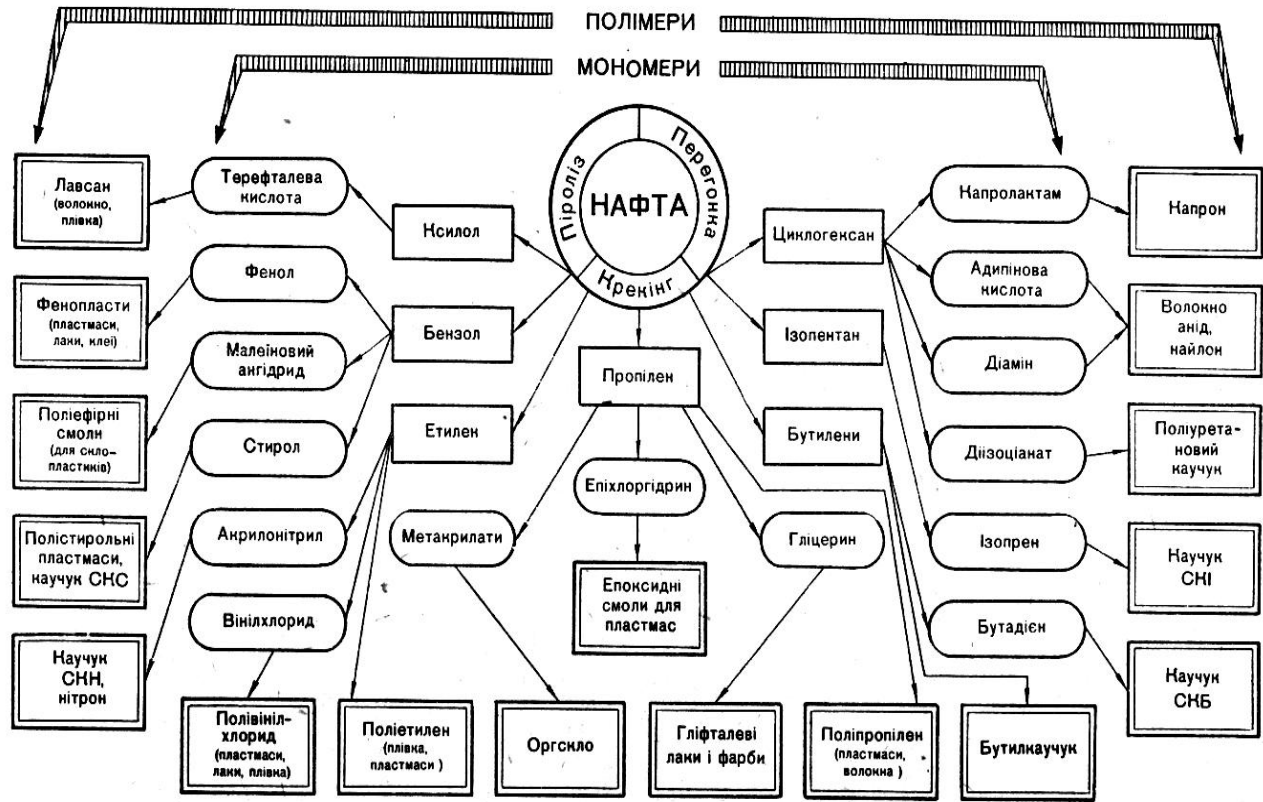


Рис. 7. Схема переробки нафти в полімери.

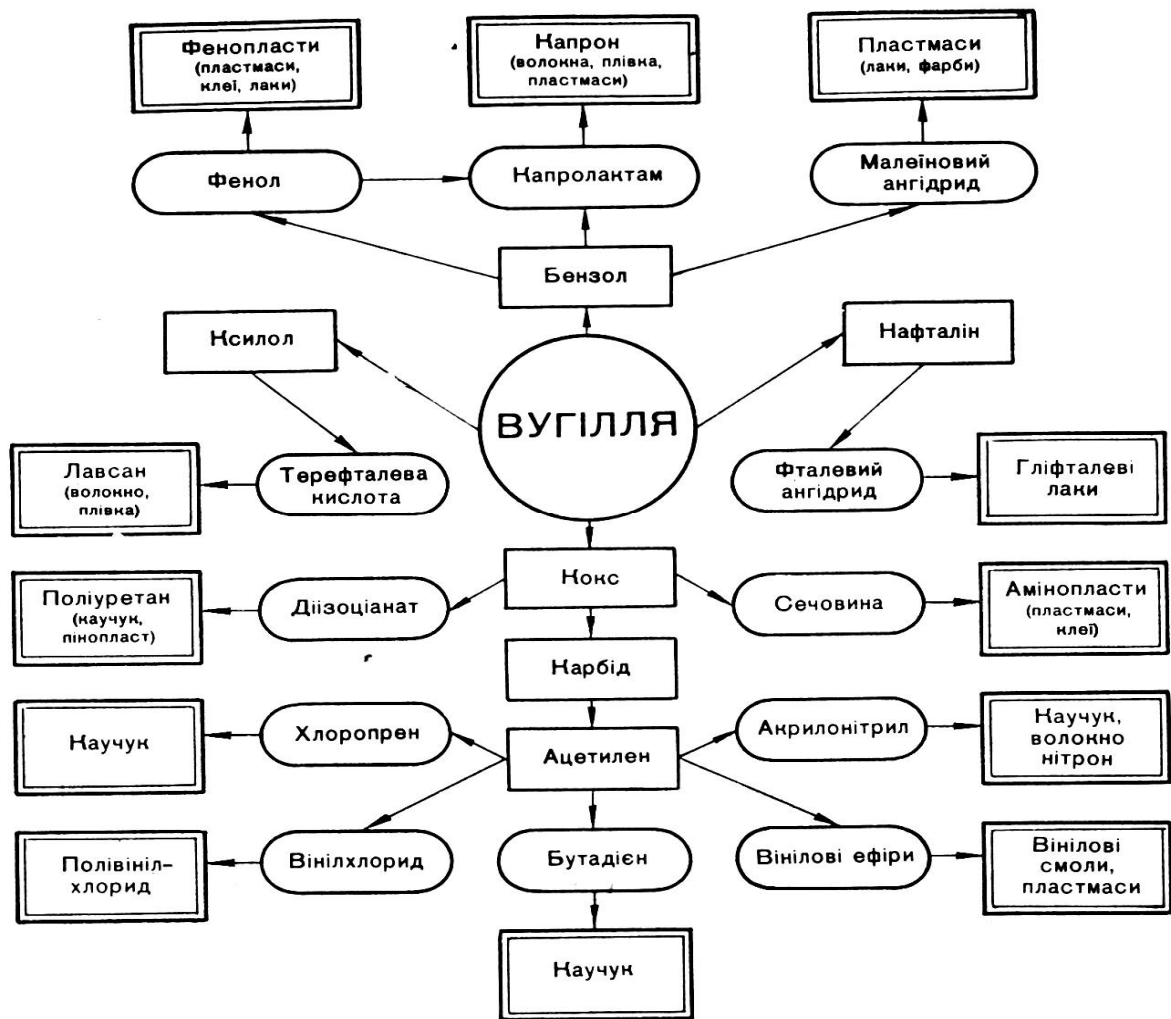
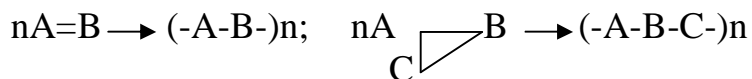


Рис. 8. Схема переробки кам'яного вугілля в полімери.

## 2.2. Полімеризація

Полімеризація – послідовне приєднання молекул мономера до активного центру з регенерацією його в кожному елементарному акті. До такого процесу здатні мономери з кратними зв'язками та нестійкими циклами:



Найчастіше полімери одержують ланцюговою полімеризацією. Складний процес ланцюгової полімеризації умовно можна поділити на три етапи:

а) утворення активного центру або збудження молекули мономера (M):

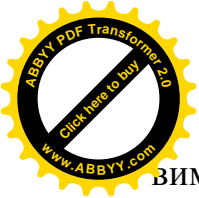


б) зростання ланцюга:  $M^* + M \rightarrow M^*_2, M^*_2 + M \rightarrow M^*_3$  тощо;

в) обрив ланцюга:  $M^*_n \rightarrow Mn$ .

Перший етап (а) відбувається повільно, бо необхідна значна енергія для утворення активного центру.

Другий і третій етап (б і в) відбуваються з великою швидкістю, оскільки

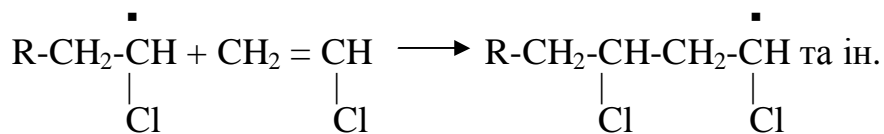
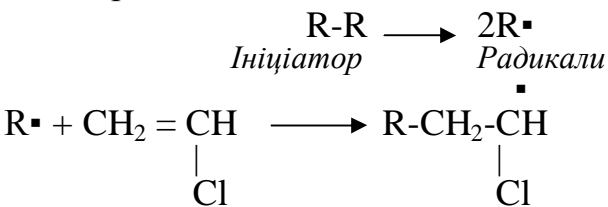


вимагають невеликої енергії активації.

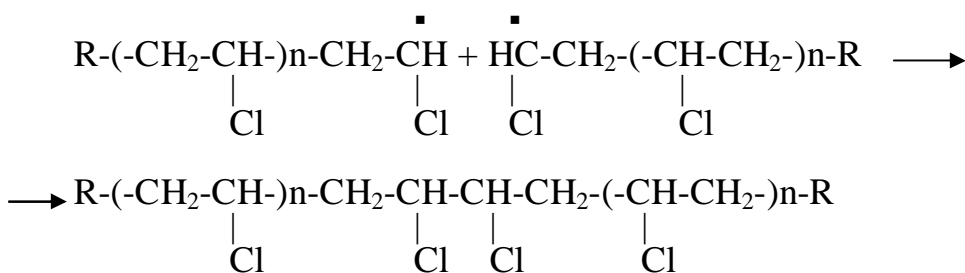
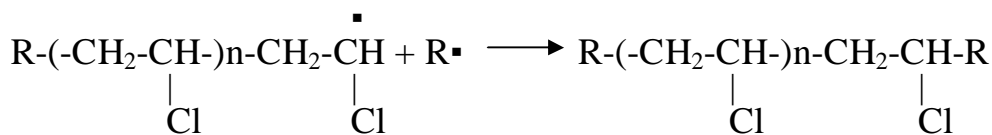
Залежно від характеру активного центру ланцюгову полімеризацію поділяють на радикальну та йонну.

Радикальна полімеризація найпоширеніша. Активними центрами при цьому є вільні радикали – частинки з одним або двома неспареними електронами. Утворення радикалів може відбуватися під дією теплоти (термічна полімеризація), світла (фотохімічна полімеризація), частинок високої енергії (радіаційна полімеризація) або під час розкладання деяких органічних сполук (хімічних ініціаторів).

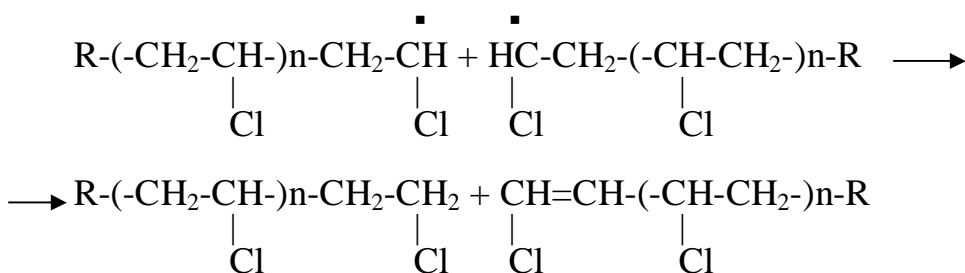
У більшості випадків хімічними ініціаторами виступають пероксидні сполуки, під дією яких відбувається хімічна ініційована радикальна полімеризація:



Обрив ланцюга може відбуватись рекомбінацією макрорадикалів між собою або з первинними радикалами:

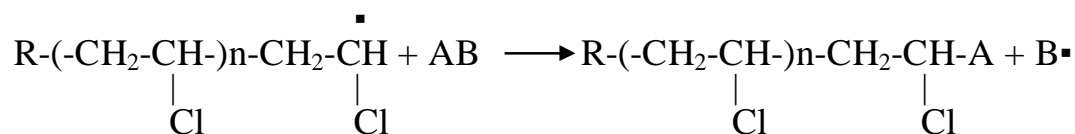


Інший шлях обриву ланцюга – диспропорціонування макрорадикалів:





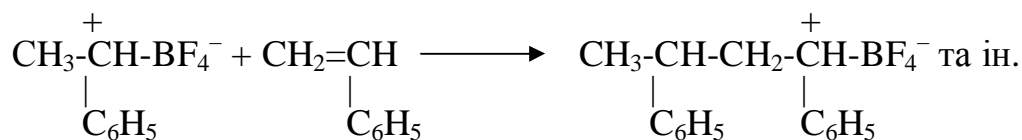
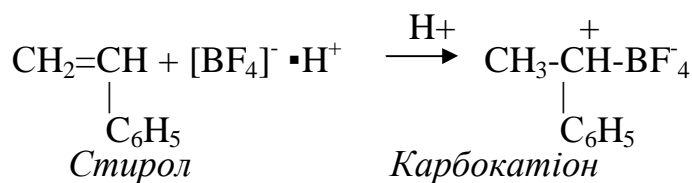
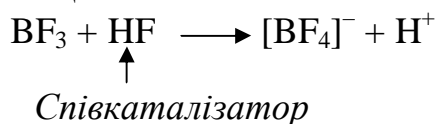
У реакційному середовищі є інші сполуки, тому можливий процес припинення зростання макрорадикала у зв'язку з передачею активного центру на молекулу іншої сполуки:



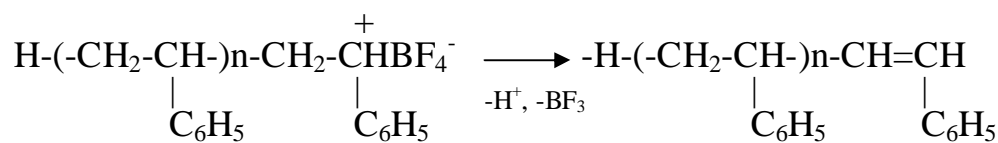
Новий радикал B•, якщо має високу реакційну здатність, може дати початок зростанню нового ланцюга. Різноманітність реакцій під час полімеризації (рекомбінації радикалів, передача ланцюга на мономер або розчинник та ін.) обумовлює полідисперсність утвореного полімерного продукту.

Йонна полімеризація має деякі переваги над радикальною. Вона дає можливість точніше регулювати процес синтезу та має високу швидкість і за низьких температур у зв'язку з низькою енергією активації активних центрів. Йонна полімеризація відбувається за участі каталізаторів, що досить рідко витрачаються під час синтезу полімерів. Залежно від знака заряду йону розрізняють катіонну (карбонієву) та аніонну (карбаніонну) полімеризації.

Для збудження катіонної полімеризації використовують як каталізатори сильні кислоти (HCl, HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) або галогеніди (AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, VCl<sub>3</sub>, VCl<sub>5</sub>). Співкаталізаторами виступають вода, спирти, галогеноводні та ін. Розглянемо приклад катіонної полімеризації:

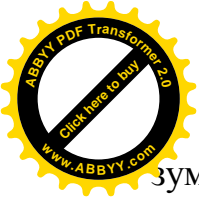


Обрив ланцюга відбувається часто внаслідок відщеплення протона і дисоціації каталітичного комплексу:



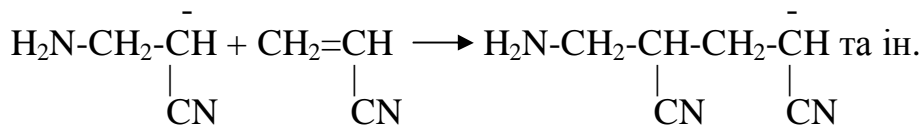
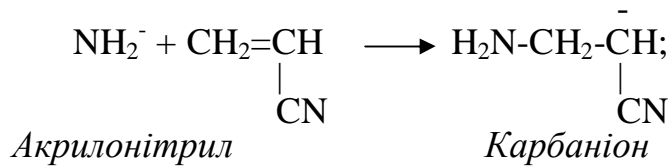
Аніонна полімеризація починається під дією інших каталізаторів – донорів електронів: лужних металів, їх гідридів, амідів, алкілів тощо. Вони



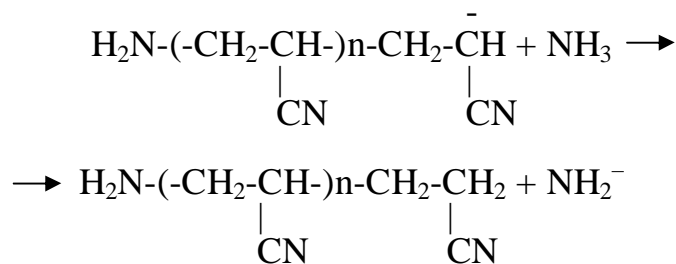


зумовлюють утворення активного центру – карбаніону.

За такою схемою у рідкому аміаку полімеризується акрилонітрил під впливом калій аміду  $\text{KNH}_2 \rightarrow \text{K}^+ + \text{NH}_2^-$ :



Обрив ланцюга можна уявити як взаємодію аніону з молекулою аміаку:



Залежно від каталізатора можливі інші механізми, але спільним є те, що карбаніон відіграє роль активного центру. Останнім часом широко використовують комплексні каталізатори Циглера-Натта для одержання стереорегулярних полімерів.

### 2.3. Промислові способи проведення полімеризації

Залежно від агрегатного стану полімеризаційної системи у промисловості проводять в основному полімеризацію в блоці, у розчині, емульсії та суспензії. Вибір способу проведення полімеризації диктується вимогами до якості полімерів та умовами їх переробки.

Блочну полімеризацію, яку інколи називають полімеризацією в масі, проводять у спеціальній формі (блоці), куди завантажують мономер, ініціатор або каталізатор. Утворений продукт має форму блока і може відповідати формі готового виробу.

**Блочний спосіб полімеризації** має низку недоліків. Через велику в'язкість і малу теплопровідність маси виникають труднощі з відведенням теплоти. Тому в різних точках системи полімеризація відбувається за різної температури й утворюються полімери різної молекулярної маси. Добутий полімер містить різні технологічні домішки (ініціатори, каталізатори тощо).



**Полімеризація у розчині** проводиться за двома варіантами:

а) розчинними є мономер і полімер (лаковий спосіб), отже, утворюється розчин полімеру або лак, який безпосередньо можна застосувати для нанесення захисних протикорозійних покриттів;

б) розчиняється лише мономер, а нерозчинним є утворений полімер, який під час утворення випадає в осад і його відокремлюють.

**Полімеризація в емульсії** є одним з найпоширеніших промислових способів добування полімерів. Вона відбувається швидко за відносно низьких температур, а тому можна добувати полімери з високою молекулярною масою. Недоліком цього способу є забруднення полімеру залишками емульгатора, що знижує його електроізоляційні властивості.

Проводять емульсійну полімеризацію у водному середовищі, куди разом з мономером й ініціатором вносять емульгатори – речовини, що знижують поверхневий натяг на межі мономер – вода, полегшуючи диспергування (розподіл) мономеру у водному середовищі. Як емульгатори найчастіше використовують мила і солі ароматичних сульфокислот.

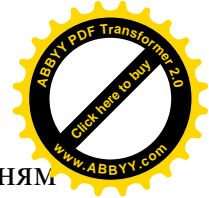
**Полімеризація в суспензії**, як і емульсійна, проводиться у водному середовищі, але зв'язана з більшим розміром частинок мономеру (до 1 мм і більше). Утворюється суспензія мономеру, в якому розчиняється ініціатор полімеризації. Суспензію стабілізують додаванням водорозчинних полімерів (стабілізаторів) – полівінілового спирту, поліакрилової кислоти, желатину тощо. Останні запобігають злипанню частинок мономеру. Полімеризація відбувається фактично у невеликих краплях (гранулах), тому її називають крапельною.

Як і під час емульсійної полімеризації, суспензійна відбувається швидше, ніж під час блочного процесу, оскільки проходить у середовищі з меншою в'язкістю. Відведення теплоти при цьому полегшується, тому утворюються більш однорідні за молекулярною масою та властивостями полімери.

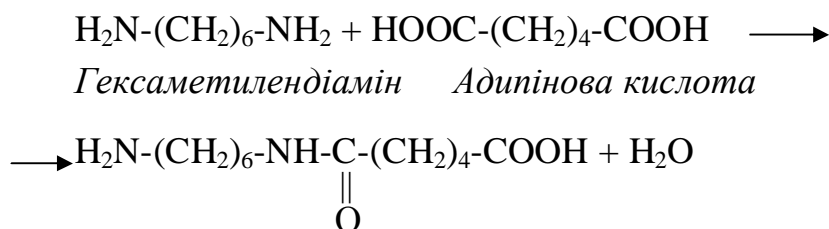
Серйозним недоліком цього способу є утворення великих кількостей хімічно забруднених стічних вод і необхідність їх очищення.

## **2.4. Поліконденсація та способи її проведення у промисловості**

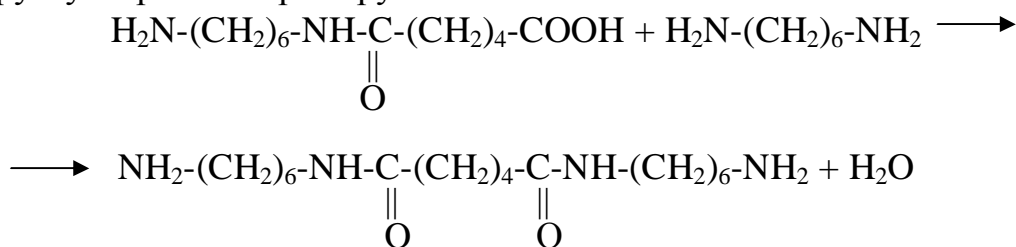
**Поліконденсацією** називається процес утворення високомолекулярних сполук унаслідок взаємодії функціональних груп багатофункціональних сполук (див. 2.1). Таке визначення справедливе для більшості реакцій поліконденсації. До таких сполук належить багатоатомні спирти, дикарбонові кислоти, діаміни, амінокислоти тощо.



Поліконденсація найчастіше супроводжується виділенням низькомолекулярних побічних продуктів реакції – води, спирту, аміаку, гідроген хлориду та ін. Характерною ознакою поліконденсації є ступінчастий механізм її проходження, який можна розглянути на прикладі утворення полімеру з діаміну і дикарбонової кислоти. Перший продукт (димер) утворюється за взаємодії молекули діаміну і молекули дикарбонової кислоти:



Ланцюг далі зростає, тому що до димеру приєднується третя молекула мономеру з утворенням тримеру:



Зазначимо, що димери, тримери тощо в міру утворення взаємодіють не тільки з мономерами, а й між собою.

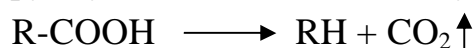
Для підвищення швидкості взаємодії функціональних груп застосовують каталізатори – мінеральні та органічні кислоти, луги, оксиди металів, кислі солі та ін.

Процес поліконденсації переважно є оборотним, тобто одночасно утворюються продукти і відбувається їх розщеплення або деструкція. Для зміщення рівноваги процесу в бік утворення полімеру необхідно систематично вилучати з реакційного середовища низькомолекулярні сполуки. Зростання ланцюга припиняється під впливом різних факторів, з яких найважливішими фізичними факторами є зменшення вмісту реакційноздатних груп та збільшення в'язкості середовища.

До хімічних факторів належать зміна співвідношення вихідних речовин, монофункціональних низькомолекулярних сполук, хімічна зміна функціональних груп та ін. Наприклад, якщо в реакційній суміші є надлишок одного з мономерів, то реакція відразу ж припиняється після використання іншого мономера, оскільки на кінці ланцюга утворюються однакові функціональні групи. Навіть невеликий надлишок одного з компонентів призводить до помітного зниження молекулярної маси.



Мономолекулярні сполуки, які з'являються в реакційному середовищі (одноатомні спирти, кислоти), блокують кінцеві групи зростаючого ланцюга, і процес поліконденсації припиняється. Інколи кінцеві функціональні групи втрачають активність унаслідок хімічних перетворень. Так, карбоксильна група може руйнуватись з виділенням вуглекислого газу:



Унаслідок поліконденсації можуть утворюватися полімери різної структури. Біфункціональні мономери утворюють полімери лінійної будови. Якщо функціональних груп три і більше, то виникають полімери переважно просторової будови.

Основними промисловими способами проведення поліконденсації є поліконденсація в розплаві, у розчині і на межі поділу фаз.

**Поліконденсація в розплаві** використовується за умови, якщо мономер і полімер, які утворюються, стійкі за температури плавлення і довго не розкладаються у розплавленому стані. У більшості випадків процес проводять без каталізаторів. Унаслідок високої концентрації мономерів реакція відбувається швидко, виділяється велика кількість тепла. Перевагою цього способу є висока якість полімеру і відсутність необхідності вилучення із готового продукту розчинника та його регенерування.

**Поліконденсація в розчині** проводиться у присутності розчинників (спирт, вода та ін.), які в одному випадку розчиняють і мономер, і утворений полімер, а в іншому – лише мономер. Цей спосіб не потребує вакууму або інертного середовища, відбувається у м'якших умовах, при цьому полегшується теплообмін; але є і недоліки, пов'язані з необхідністю приготування розчинів мономерів, промивання і висушування полімеру, регенерування розчинника, нерідко дорогого і шкідливого.

**Поліконденсація на межі поділу фаз** (міжфазна) полягає у тому, що мономери попередньо розчиняють роздільно у двох нерозчинних одна в одній рідинах. Під час змішування цих розчинів на межі поділу рідин (фаз) відбувається процес утворення полімеру. Одержаний полімер відфільтровують, промивають і сушать. Перевага цього способу полягає у великій швидкості процесу за невеликих температур і нормального тиску.

### **Контрольні запитання і вправи**

1. Які механізми мають реакції полімеризації та поліконденсації, у чому їх відмінність?
2. Чим відрізняється радикальна полімеризація від йонної?
3. Що означає полімеризація в масі (блоці)? Які її недоліки?



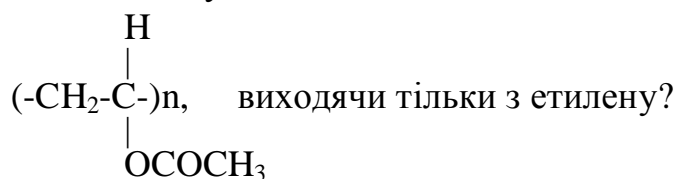
4. Чим відрізняються суспензійна полімеризація від полімеризації в блоці і в розчині?

5. Які способи поліконденсації поширені у промисловості? У чому особливості та переваги міжфазної поліконденсації?

6. Які фактори і яким чином можуть зупиняти поліконденсацію? Як це позначається на відносній молекулярній масі полімеру?

7. Напишіть рівняння реакцій полімеризації ізомерів бутілену з утворенням полімерів ізотактичної та атактичної структур.

8. Як синтезувати полівінілацетат



9. Як провести перетворення: етилен  $\rightarrow$  етанол  $\rightarrow$  дивініл  $\rightarrow$  полібутадиєн? Складіть рівняння реакцій.

10. Яка маса терефталевої кислоти вступить у реакцію з 150 г 35%-ого розчину етиленгліколю, якщо співвідношення між числом молекул кислоти і спирту дорівнює 2:1?



## РОЗДІЛ III. СИНТЕТИЧНІ ПЛАСТИЧНІ МАСИ

### 3.1. Загальна характеристика пластичних мас

**Пластичні маси (пластмаси)** – це матеріали, одержані на основі природних або синтетичних полімерів, здатні під час нагрівання переходити в пластичний стан, а під тиском набувати заданої форми та зберігати її під час охолодження (твердіння).

Отже, незважаючи на назву, пластмаси пластичні тільки під час формування, а готові вироби з них здебільшого тверді, міцні на розрив, непластичні і не дуже еластичні.

До складу пластмас зв'язуючим компонентом входить органічна або елементорганічна сполука, як правило, високомолекулярна та добавки інших речовин (наповнювачі, пластифікатори, стабілізатори, барвники тощо). Найбільшу кількість пластмас одержують із синтетичних полімерів – синтетичних смол, які за властивостями й умовами переробки поділяються на дві групи.

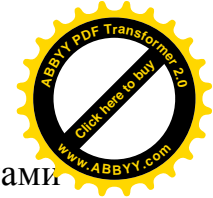
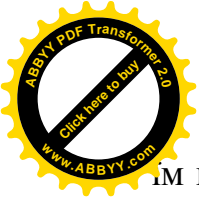
**Термопластичні смоли (термопласти)** – полімери лінійної структури, склоподібні або кристалічні. Під час невеликого нагрівання (80–100°) вони переходять спочатку у високоеластичний стан, далі – у в'язкотекучий і набувають пластичності. Після охолодження смола знову твердіє, при цьому переходи з одного стану в інший можуть відбуватися багатократно, бо вони не супроводжуються хімічними перетвореннями. Із багатьох термопластів вироби можна одержати без додавання наповнювачів і пластифікаторів. Отже, поняття «пластмаса» і «синтетична смола» в таких випадках збігаються між собою.

**Терморективні смоли (термопласти)** під час нагрівання зазнають глибоких змін унаслідок хімічних реакцій, які призводять до «зшивання» макромолекул й утворення сітчастої, а потім і тривимірної структури. Тому полімер переходить у неплавкий і нерозчинний стан, а його твердість і механічна міцність майже не змінюються під час нагрівання доти, поки не почнеться розкладання. Цей необоротний процес називають твердінням.

Для полегшення формування виробів із терморективних полімерів та деяких термопластичних полімерів до них додають уже згадані наповнювачі, пластифікатори, а також розчинники, стабілізатори, барвники.

**Наповнювачі** надають пластмасам твердості, міцності, стійкості до стирання і дії агресивних середовищ. Таким є деревинне борошно, гіпс, графіт, каолін, скловолокно та ін.

**Пластифікатори** полегшують формування виробів з пластмас, надаючи



ім пластичності. Молекули пластифікаторів проникають між макромолекулами полімеру і збільшують їх відносний рух, чим знижують його в'язкість. Пластифікаторами виступають естери, мазут, гліцерин тощо.

**Розчинники** знижують в'язкість полімерної суміші, а під час формування пластмас, як правило, випаровуються. Найчастіше – це етанол, ацетон, бензин.

**Стабілізатори** попереджують окиснення, розкладання полімеру під дією кисню, світла та інших факторів, які знижують міцність пластмасових виробів.

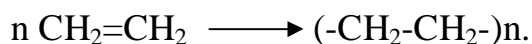
За складом розрізняють прості (ненаповнені) і складні (композиційні) пластмаси. Прості пластмаси – це або один полімер, або полімер з добавками, кількість яких не перевищує 50%. Складні пластмаси мають більшу кількість пластмаси, ніж полімеру.

За способами добування пластмаси бувають **полімеризаційні** і **поліконденсаційні**. Перші термопластичні, хімічно стійкі, хороші діелектрики (поліетилен, полістирол, полівінілхлорид та ін.). Другі – термореактивні, як правило, композиційні (фенолоформальдегідні, аміноформальдегідні пластмаси, лаки різного походження).

Пластичні маси мають низку безумовних переваг над іншими матеріалами. Вони світло- і радіопрозорі, пружні, добре обробляються, корозійностійкі, але водночас волого- і газонепроникні. Суттєві недоліки пластмас полягають у тому, що практично всі вони використовуються за температури не вище ніж 150°C, бо мають низьку термостійкість. Як виняток – тефлон (флуоропласт-4), який витримує температуру близько 400°C. Крім того, під дією факторів зовнішнього середовища (кисень, повітря, світло, температурні зміни тощо) пластмаси змінюють свою структуру (старіють).

### 3.2. Термопластичні пластмаси

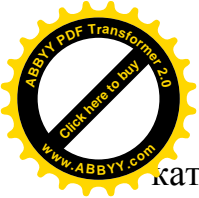
**Поліетилен (ПЕ)** – це один з найпоширеніших полімерних матеріалів, який одержують радикальною полімеризацією етилену за схемою:



Залежно від умов синтезу поліетилен буває високого, середнього та низького тисків.

ПЕ високого тиску вперше синтезований в Англії, а з 1941 року розпочато його промислове виробництво. Тепер його синтезують за 150–320°C і тиску 150–300 МПа у присутності ініціатора (кисень або органічні пероксиди) у реакторі. Рідкий продукт гранулюють.

ПЕ середнього тиску вперше одержаний у США. Виробляється за 3,5–7 МПа і 120–140°C у середовищі вуглеводневого розчинника з



каталізатором – оксидом хрому або ванадію.

У 1955 році німецький учений Циглер розробив спосіб синтезу ПЕ низького тиску з комплексним каталізатором  $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_3$  у середовищі вуглеводню за нормального тиску і температури 20–50°C.

Деякі характеристики поліетиленів високого і низького тиску ілюструє таблиця 3.1.

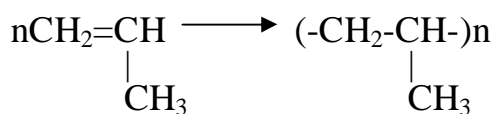
Таблиця 3.1

Характеристика	Поліетилен	
	Високого тиску	Низького тиску
Густина, г/см <sup>3</sup>	0,91–0,93	0,95–0,97
Відносна молекулярна маса, кДА	80–500	80–800
Ступінь кристалічності, %	50–70	70–90
Температура плавлення, °С	105–108	120–130

Макромолекули ПЕ високого тиску мають бокові ланцюги складу  $C_1-C_4$ , а у ПЕ низького тиску вони практично не розгалужені. Це напівкристалічний полімер, ступінь кристалічності якого становить від 70 до 90% його маси і залежить від способу синтезу. Чим більше розгалужений ланцюг, тим менша кристалічність.

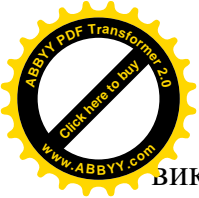
Поліетилен – це тверда речовина молочно-білого кольору, на дотик нагадує парафін. У звичайних умовах ПЕ стійкий до кислот (крім  $HNO_3$ ), лугів, органічних розчинників. Під час нагрівання до 80°C він може розчинятись у багатьох органічних розчинниках. Він газо- і водонепроникний, хороший ізолятор. ПЕ випускають у гранулах і у вигляді плівок. Поєднання у ПЕ багатьох цінних фізико-механічних властивостей, таких, як міцність, легкість, еластичність, стійкість проти різних агресивних речовин обумовлює широке його використання. З нього виготовляють ізоляцію кабелів, різну тару, упаковку, хімічний посуд, труби, деталі технічного призначення та предмети домашнього вжитку (кухонний посуд, пробки, гудзики), дитячі іграшки та ін. Плівка ПЕ – це чудовий пакувальний матеріал для харчових продуктів і галантерейних виробів, матеріал для покриття оранжерей і теплиць.

**Поліпропилен.** Синтезують його з пропілену, що схематично можна зобразити так:



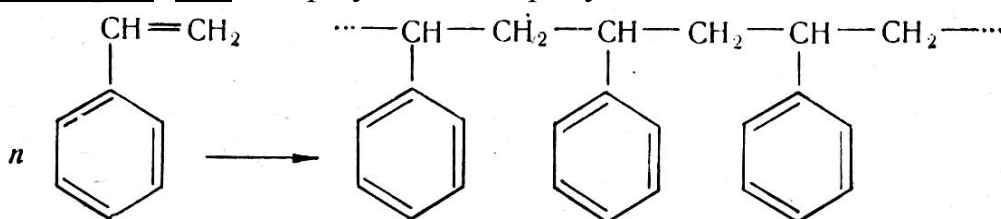
Уперше це зробив у 1954–1955 роках італійський учений Д. Натта,





використавши комплексний металоорганічний каталізатор. Дослідження довели, що це стереорегулярний полімер в основному ізотактичної структури з високим ступенем кристалічності та нерозгалуженими макромолекулами. За зовнішнім виглядом поліпропілен нагадує поліетилен, але температура плавлення вище, ніж у ПЕ, і дорівнює 160–170°C. Він більш стійкий до органічних розчинників, агресивних середовищ. У цілому поліпропілен застосовують так, як і поліетилен. Крім того, з поліпропілену виробляють волокна – легкі, міцні, стійкі до стирання, до лугів, кислот, морозостійкі. З таких волокон виготовляють морські канати, оббивні та фільтрувальні матеріали, рибальські сітки, господарські сумки та ін.

**Полістирол (ПС)** одержують зі стиролу за схемою:



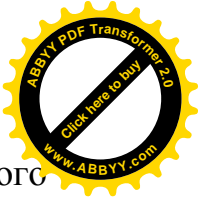
Кристалічний ПС одержують, використовуючи стереоспецифічний каталізатори; його макромолекули лінійні, ізотактичної структури. Це тверда, прозора, склоподібна речовина з температурою плавлення 85–110°C і відносною молекулярною масою 5–300 кДА. ПС стійкий до дії кислот (за винятком  $\text{HNO}_3$  та  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), лугів, вологи, спиртів, насичених вуглеводнів.

З ПС виготовляють ізоляційну плівку, хімічний посуд, деталі радіоапаратури та холодильників, упаковку для харчових продуктів і фармацевтичних препаратів. У будівництві широко поширений газонаповнений матеріал з ПС – пінополістирол. Останній дуже легкий, стійкий до вологи агресивних середовищ, дії грибків, бактерій, гризунів. Завдяки низькій теплопровідності його широко використовують як пакувальний матеріал, у будівництві і холодильній техніці як термо- і звукоізоляційний матеріал.

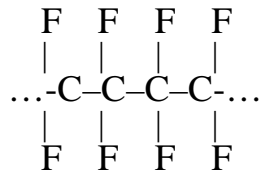
Недоліком пінополістиролу є його крихкість, горючість, низька стійкість до нагрівання. Тому його кополімеризують з іншими мономерами для покращання властивостей.

Значно міцнішим є удароміцний полістирол, який одержують кополімеризацією стиролу з акрилонітрилом і бутадієном. Тому його використовують як конструкційний матеріал у машинобудуванні.

**Політетрафлуоретилен (флуоропласт-4)** є одним із кращих полімерів, створених на основі синтезу. Його синтезують із тетрафлуоретилену  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  водоемульсійною полімеризацією.



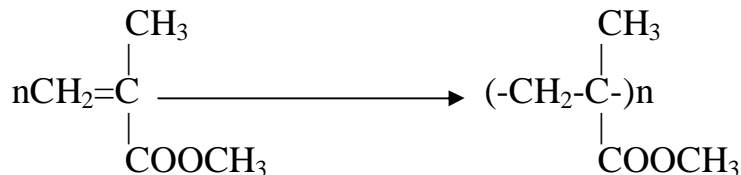
Унікальні властивості флуоропласту-4 пояснюються особливістю його хімічної будови – атоми карбону в ланцюгу зв'язані лише з атомами флуору, які зумовлюють надзвичайну стійкість полімеру під час нагрівання (до 400°C):



Якщо витримати флуоропласт протягом місяця за 300°C, межа міцності під час розтягування зменшується лише на 10–20%. За хімічною стійкістю флуоропласт переважає платину і золото. Не існує жодного розчинника, у якому він би набрякав. Навіть гарячі концентровані кислоти (HF, HNO<sub>3</sub>), гарячі луги не діють на флуоропласт. Крім того, це хороший діелектрик, має низький коефіцієнт тертя.

Завдяки цим та іншим властивостям флуоропласт-4 використовується в авіації, радіотехніці, харчовій та фармацевтичній промисловості. З нього виготовляють труби, вентилі, крани, «сухі» підшипники, ємкості для агресивних середовищ. Це конструкційний та облицювальний матеріали в хімічному машинобудуванні.

**Поліметилметакрилат (ПММА)**. Для його синтезу використовують метиловий естер метакрилової кислоти, а полімеризацію проводять в основному в блоці, а також у суспензії, емульсії або розчинні:



Це переважно аморфний полімер, прозорий. Він нерозчинний у воді, спиртах, аліфатичних вуглеводнях, стійкий до розведених лугів і кислот.

Під час нагрівання ПММА вище 120°C він розм'якшується, переходить у високоеластичний стан і легко формується. Після 200°C полімер деполімеризується. Тому за 300–400°C у промисловості так одержують з відходів його мономер.

Поліметилметакрилат використовують переважно як органічне скло (плексиглас), яке прозоре, пружне і не утворює уламків. Тому з нього виготовляють скло для вікон тролейбусів, автомобілів, літаків тощо. Виробляють також лінзи фотоапаратів, мікроскопів, біноклів, вази, гудзики, лінійки тощо. Завдяки фізіологічній інертності та високій механічній міцності ПММА застосовують у медицині для виготовлення очних та зубних протезів.

### 3.3. Терморективні смоли

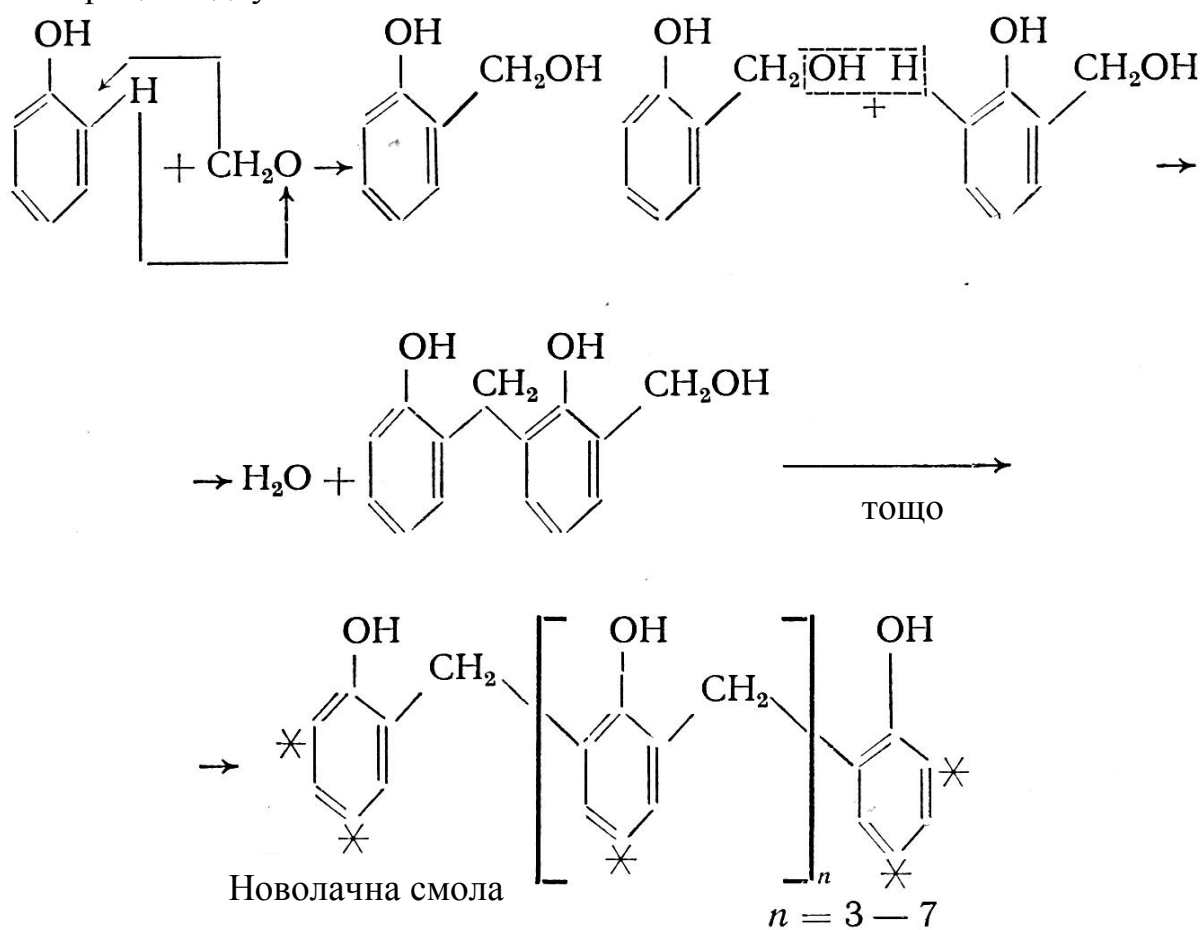
Найважливішими реактопластами є фенол-альдегідні смоли (фенопласти) і сечовино-альдегідні полімери (амінопласти).

Фенопласти об'єднують велику групу полімерів, які добувають поліконденсацією фенолів та їх гомологів з альдегідами. Найбільше практичне значення мають фенолоформальдегідні смоли.

\* Залежно від співвідношення реагентів та природи каталізатора можна одержати смоли двох видів.

Новолачні смоли утворюються за невеликого надлишку фенолу (7 моль фенолу на 6 моль формальдегіду) з каталізатором хлоридною кислотою під час нагрівання.

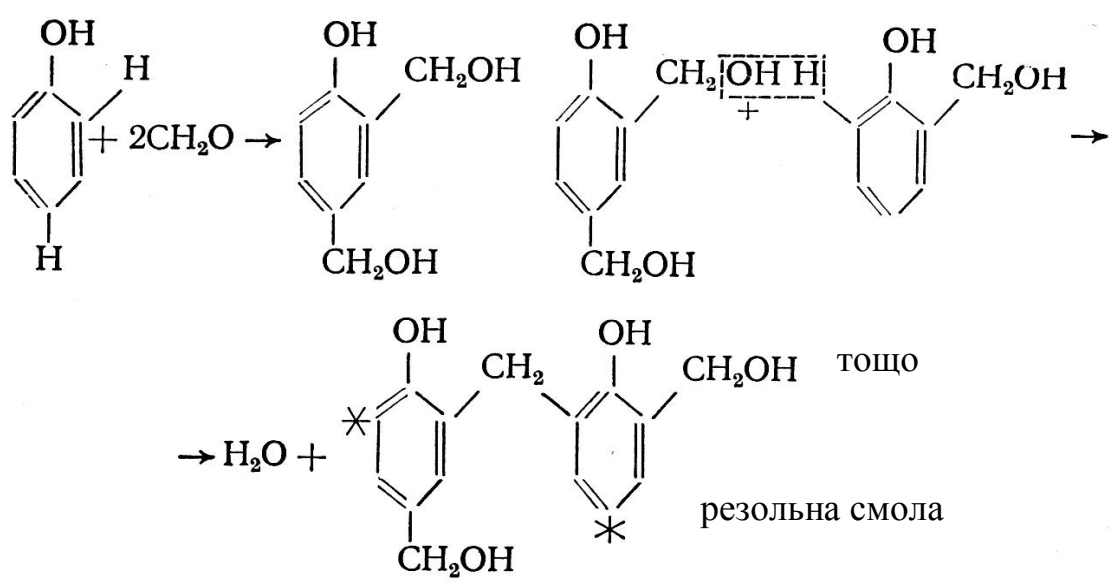
Процес відбувається за такою схемою:



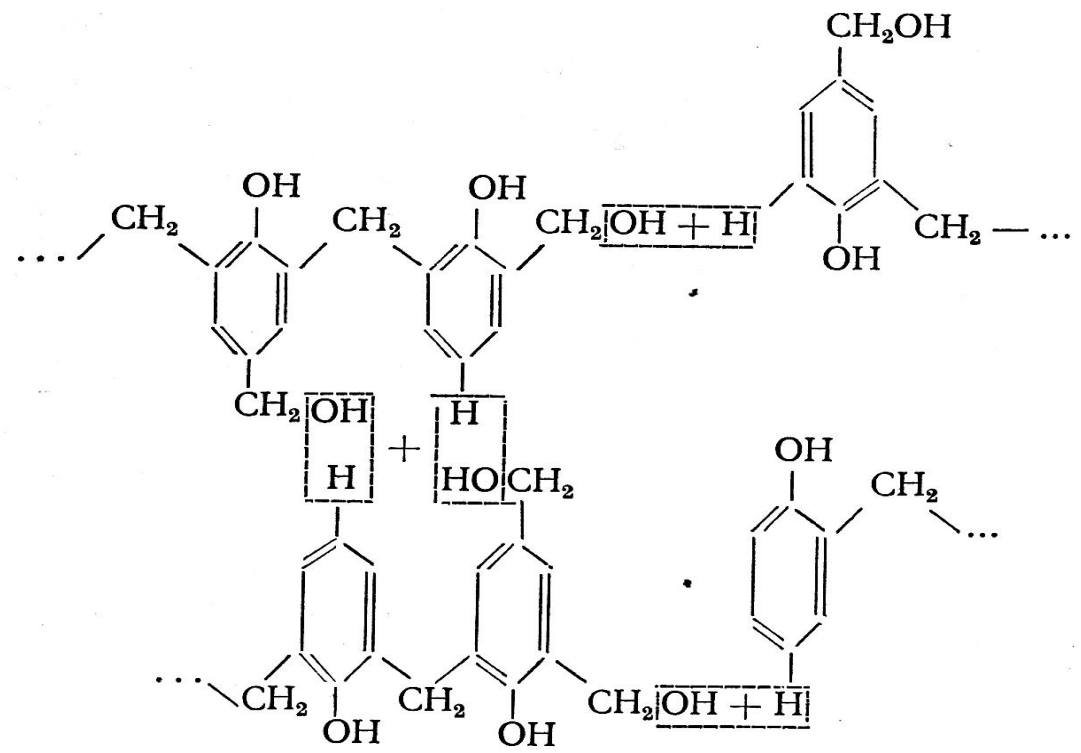
Новолачні смоли є термопластичними.

Резольні смоли одержують за невеликого надлишку формальдегіду (6 моль фенолу на 7 моль формальдегіду) з каталізатором – аміаком під час обережного нагрівання.

У цьому випадку схема процесу дещо інша:

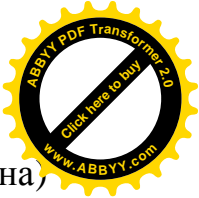


Резольні смоли складаються з 5–10 бензенових кілець, вони є термоактивними, оскільки містять у молекулах групи – CH<sub>2</sub>OH та рухливі атоми гідрогену (відмічені у формулах зірочкою). За 150–170°C відбувається подальша поліконденсація зі «зшиванням» ланцюгів CH<sub>2</sub>-мітками, і виникає тривимірна структура резиту – неплавкого, ні в чому нерозчинного:



Під час нагрівання резиту до 300°C він розкладається на вихідні речовини (див. с. 20, г).

Із резольних смол одержують шаруваті фенопласти. Для цього спиртовим розчином смоли (лаком) просочують наповнювачі – бавовникову тканину, скловолокно, папір або фанерний шпон. Після висушування матеріал ріжуть на листи, складають кілька разом і піддають гарячому пресуванню, нагріваючи плити парою або електричним струмом.



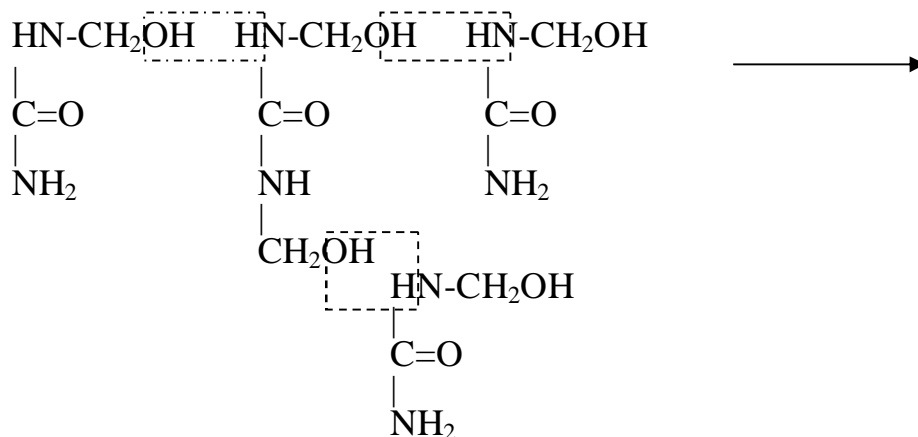
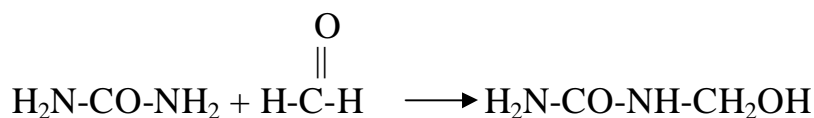
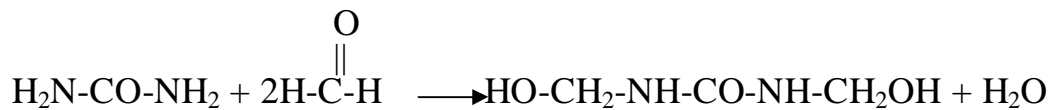
Таким шляхом одержують текстоліт (наповнювач – бавовникова тканина), для виготовлення різних деталей, труб, шестерень тощо; гетинакс (наповнювач – папір), з якого виготовляють деталі радіо- та електроапаратури; застосовують як ізолятор в електротехніці. Гетинаксом облицьовують також стіни, вітрини, меблі.

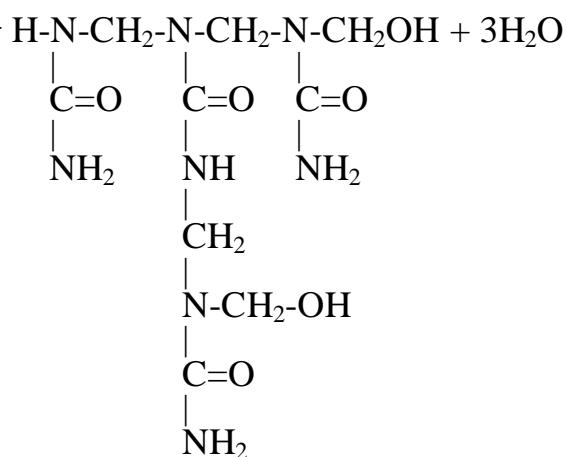
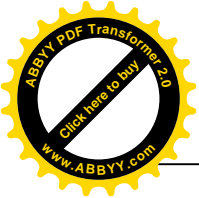
Склотекстоліт (наповнювач – скловолокно або тканина) механічно міцний матеріал, легкий, пружний діелектрик. Застосовується в електротехніці, приладо-, авто- і вагонобудуванні тощо.

Деревошаруваті пластики (наповнювач – тонкі шари деревного шпону) застосовуються для виготовлення конструкцій, підшипників, фрикційних механізмів та ін.

Значна частина фенолоформальдегідних смол використовується як порошкоподібні наповнювачі разом з деревним борошном, слюдою, графітом для виготовлення прес-порошків. З останніх виробляють панелі на деталі радіоапаратури, корпуси телефонних апаратів, електричні вимикачі, розетки тощо. Отже, фенолоформальдегідні смоли і пластики на їх основі – одні з найпоширеніших пластмас.

Сечовиноформальдегідні смоли і пластмаси на їх основі (амінопласти) одержують у більшій кількості, ніж фенопласти: вони дешевші, а процес виготовлення їх простіший. Завдяки безбарвності і прозорості цих смол їх можна забарвлювати в різні кольори. Амінопласти одержують нагріванням водного розчину сечовини з формаліном у нейтральному, кислому або лужному середовищах. При цьому утворюється смола лінійної або просторової будови:





Утворені смоли – тверді білі речовини, легко розчиняються у воді, нерозчинні в органічних розчинниках, але нестійкі до кислот і нагрівання. Для поліпшення їх властивостей проводять процес твердіння під час нагрівання з кислотними каталізаторами ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ). Тоді й утворюється просторова структура полімеру.

Значну частину сечовиноформальдегідних смол використовують для просочування деревини під час виробництва плит, шаруватих пластиків тощо. Ці матеріали використовують у будівництві для виготовлення дверей, перегородок, різних видів меблів, настилання підлоги та ін. Решта амінопластів йде на виготовлення прес-порошків, з яких виробляють різноманітні побутові і декоративні вироби та пінопласти.

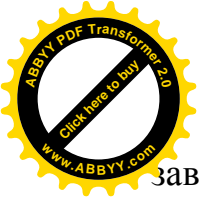
### 3.4. Способи формування пластмас

Основними способами переробки пластичних мас є пресування, лиття під тиском, екструзія і механічна обробка.

**Пряме пресування** – найпоширеніший спосіб переробки термореактивних пластмас. Прес-матеріал завантажують у прес-форму і нагрівають. Під тиском він переходить у пластичний стан, заповнюючи порожнину форми, твердіє. Тиск під час формування передається безпосередньо на матеріал у прес-формі за допомогою різних гідравлічних і механічних пресів.

Переваги цього способу формування – проста конструкція прес-форми, порівняно мала вартість обладнання. Основними недоліками є неможливість пресування складної арматури, більша тривалість процесу порівняно з іншими способами формування.

**Лиття під тиском** проводиться на спеціальних машинах. Полімер нагрівається до в'язкотекучого стану у нагрівальному циліндрі преса, куди його



завантажують через бункер. Далі розплав видавлюється в охолоджену форму. Так переробляють головним чином термопластичні пластмаси. Цей спосіб має короткий цикл формування деталей, його параметри строго регулюються автоматизацією виробництва.

**Екструзія** – процес одержання профільованих виробів великої довжини (труби, стрічки, нитки) безперервним або періодичним видавлюванням. Його проводять на екструдерах, основною робочою деталлю яких є гвинт (шнек, черв'як), або на гідравлічних пресах, що мають поршень (плунжер). Останній здатний виконувати зворотно-поступальні рухи. Методом екструзії можна переробляти майже всі термопластичні матеріали і найчастіше за допомогою екструдерів, які обігрівають парою або електрикою.

Деякі види профільованих матеріалів після виходу з екструдера обробляють (витягування, охолодження, намотка, обрізування). За допомогою екструдерів можна наносити покриття із пластмаси на проволочку.

### Контрольні запитання і вправи

1. Які речовини називаються синтетичними смолами та пластичними масами?

2. Як співвідносяться між собою поняття «синтетична смола» і «пластмаса»?

3. На чому заснований поділ пластмас на термопласти та реактопласти? За якими ще критеріями класифікують пластмаси?

4. Що таке наповнювачі та пластифікатори? Яка їх роль у виробництві пластмас?

5. Схарактеризуйте властивості та використання найважливіших термопластів – поліетилену, поліпропілену, полістиролу, полівінілхлориду, поліметилметакрилату.

6. Як одержують фенопласти та амінопласти? Схарактеризуйте найважливіші вироби з термореактивних пластмас.

7. Яка маса поліметилметакрилату утвориться із 43 г метакрилової кислоти, що взаємодіє з надлишком метанолу, якщо ступінь полімеризації продукту дорівнює 150?

8. Яку масу поліетилену можна одержати із 784 м<sup>3</sup> (н.у.) етилену, якщо вихід полімеру становить 92%? Який ступінь полімеризації продукту?

9. Напишіть рівняння реакцій таких перетворень:

а) кокс → ацетилен → етанол → хлоретан → етилен → поліетилен → карбон(IV) оксид.

б) природний газ → поліпропілен.



10. Яка маса 32%-ого розчину формаліну і 25%-ого розчину аміаку необхідна для одержання 1 кг фенолоформальдегідної смоли, якщо мольне співвідношення фенолу, формальдегіду та аміаку становить 1:1:0,13?

11. Якими способами формують пластмаси у промисловості?





## РОЗДІЛ IV. КАУЧУКИ (ЕЛАСТОМЕРИ)

### 4.1. Природа високоеластичного стану. Будова та властивості натурального каучуку

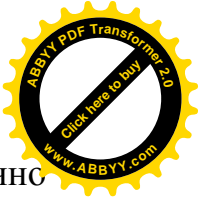
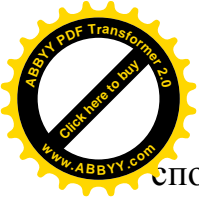
Основна відмінність каучуків та продуктів їх переробки – гум від інших полімерних матеріалів полягає у тому, що вони характеризуються високою еластичністю. Вона проявляється у широких інтервалах температур і досягає у кращих зразків 500% оборотних деформацій. Причиною високої еластичності каучуків є гнучкість ланцюгових макромолекул. Під час деформації ступінь зігнутої макромолекули каучуків змінюється, вони з більш імовірного стану переходять у менш імовірний. Після зняття навантаження на полімер його макромолекули під впливом теплового руху повертаються у вихідний стан, і зразок полімеру відновлює попередні розміри. Завдяки здатності макромолекул скручуватись і гнутись з'являється сила, яка протидіє деформації полімеру, виникає пружність, що зростає під час підвищення температури. Тому температурний інтервал високоеластичного стану каучуків набагато перевищує інтервали склоподібного та в'язкотекучого його фізичних станів (рис. 2, с. 11).

Крім великої еластичності, для еластомерів характерні велика витривалість за багаторазових деформацій, опір зносу, високі показники опору на розрив, стійкість до агресивних середовищ, газо- і водонепроникність, а також високі діелектричні властивості. Тому не дивно, що сучасна промисловість налічує більше 45 тисяч видів рівних виробів із каучуків і гуми. Приблизно 80% усього каучуку витрачається на транспортні потреби.

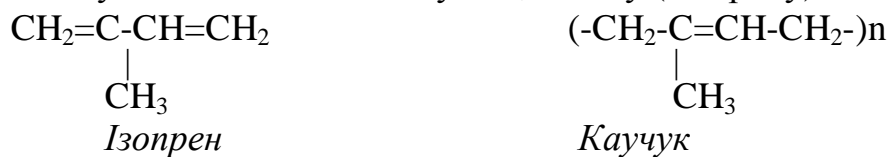
Натуральний каучук відомий в Європі з кінця XV століття завдяки експедиції Х. Колумба на о. Гаїті. У 1735 році в Перу французькі вчені виявили дивовижні дерева, з надрізів на яких витікав молочний сік (латекс). Він і виявився джерелом натурального каучуку. Латекс – водна дисперсна система, куди крім каучуку входять смоли, білки, мінеральні речовини. Зібраний на плантаціях каучуконосних рослин (в основному гевеї) латекс стабілізують додаванням слабкого розчину аміаку, що попереджає довільну його коагуляцію.

Для одержання товарних сортів каучуку латекс коагулюють додаванням метанової або етанової кислоти. Одержаний коагулянт промивають водою, сушать і формують у листи. Далі їх пластифікують, вводять стабілізуючі речовини і формують у кіпи.

Ще на початку XIX ст. почали вивчати хімічний склад каучуку. У 1826 році М. Фарадей виділив з олії, добутої сухою перегонкою каучуку,

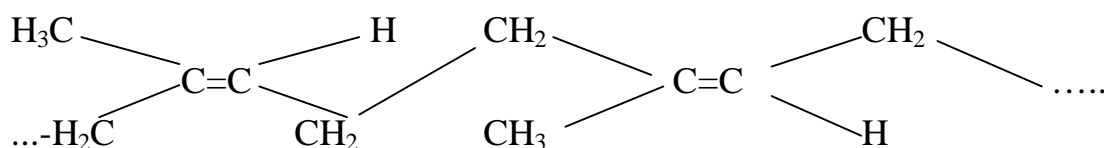


сполуку, яка мала склад  $C_{10}H_{16}$ . Через 34 роки склад каучуку був остаточно з'ясований. Виявилось, що макромолекули каучуку побудовані із залишків дієнового вуглеводню 2-метил-бута-1,3-дієну (ізопрену):



Відносна молекулярна маса натурального каучуку – 150–500 КДа, а густина – 0,90–0,93 г/см<sup>3</sup>. Він добре розчиняється в бензині, карбон(IV)сульфіді, дихлоретані; нерозчинний у воді. Розчини каучуку в органічних розчинниках використовують як клей.

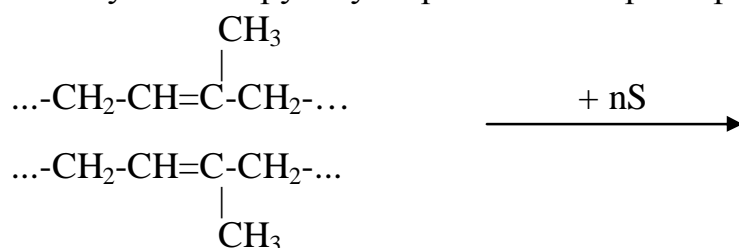
Макромолекули природного каучуку лінійні, а структурні ланки зв'язані в положенні 1,4. Натуральний каучук – цис-ізомер поліізопрену:

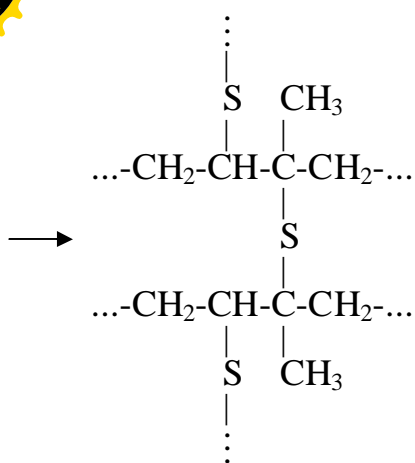


Основний недолік природного каучуку – висока термолабільність. Під час нагрівання слабо зв'язані між собою макромолекули набувають великої рухливості, і він розм'якшується, стає липким. Для запобігання цій небажаній властивості каучук переробляють у гуму. Для цього спочатку готують суміш із каучуку, пластифікаторів, наповнювачів, барвників, активаторів, прискорювачів та сірки. Під час нагрівання суміші до 130–160°C у каучуку відбуваються структурні зміни, за яких атоми сірки проникають між його макромолекули і скріплюють їх між собою. Цей процес називають вулканізацією, унаслідок чого каучук набуває міцності та еластичності, стає за звичайних температур нерозчинним в органічних розчинниках.

Кількість сірки визначає твердість гуми. Так, гума для автомобільних шин містить 5–6% сірки, а якщо в ній 30–40% сірки, то утворюється ебоніт – твердий продукт та електроізолятор.

Схема вулканізації свідчить про те, що вона приводить до «зшивання» макромолекул полімеру та утворення його просторової структури:





Дослідження механізму вулканізації засвідчили, що це окиснювально-відновний процес, унаслідок чого з'являються вільні радикали. Вони ініціюють реакції «зшивання», які відбуваються не тільки по ненасичених зв'язках.

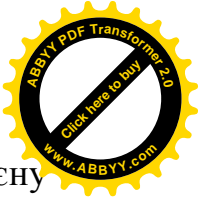
Гума – найеластичніший з відомих матеріалів, досить міцна, добре протистоїть стиранню. Так, шина автомобіля втрачає тільки 70–80 г гуми після 1000 км пробігу. Деякі види гуми стираються менше, ніж сталь. А взагалі важко назвати всі вироби, до яких входить гума.

## 4.2. Синтетичні каучуки

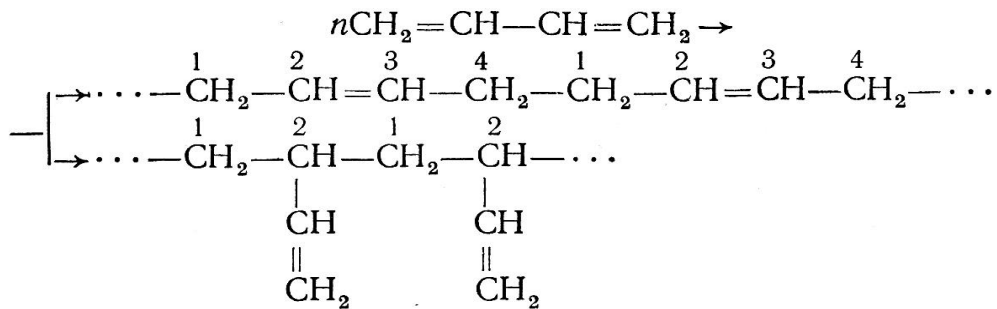
Питання про можливість та необхідність синтезу каучуку виникло у зв'язку із швидким розвитком автомобільної, електротехнічної та інших галузей промисловості. З'явилась потреба у значному збільшенні виробництва каучуку і надання йому різноманітних властивостей: морозо- і теплостійкості, механічної міцності.

Великий внесок у розв'язання цієї важливої проблеми зробив акад. С. В. Лебедев, який ще у 1909 році розробив спосіб добування синтетичного каучуку. Але лише у 1932 році почалось уперше у світі його промислове виробництво на Ярославському заводі.

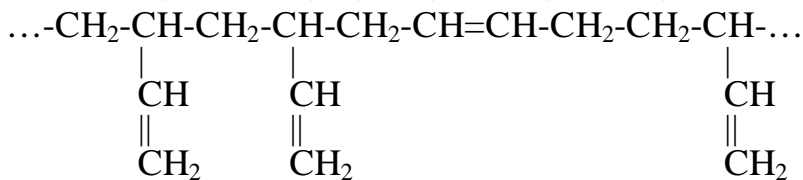
Світова хімічна промисловість випускає два типи каучуків: загального (універсального) і спеціального призначення. Перший тип каучуків використовують для масового виробництва таких виробів, де найважливішим показником є еластичність (шини, взуття, транспортні стрічки тощо). Каучуки спеціального призначення, крім еластичності, повинні мати специфічні властивості – стійкість проти різних агентів (кислот, нафтопродуктів, кисню тощо), бути тепло- і морозостійкими, мати інші цінні властивості, залежно від умов застосування.



**Бутадієновий каучук (СКБ)** одержують полімеризацією бута-1,3-дієну (дивінілу) за способом С. В. Лебедева у присутності натрію (каталізатор) за 40–60°C і тиску 0,6–0,8 МПа. Зараз його добувають радикальною полімеризацією бутадієну за допомогою пероксидних ініціаторів:



Як видно зі схеми, приєднання мономерів може відбуватися у положення 1,4 або 1,2. Тому загальну будову полібутадієну можна зобразити так:

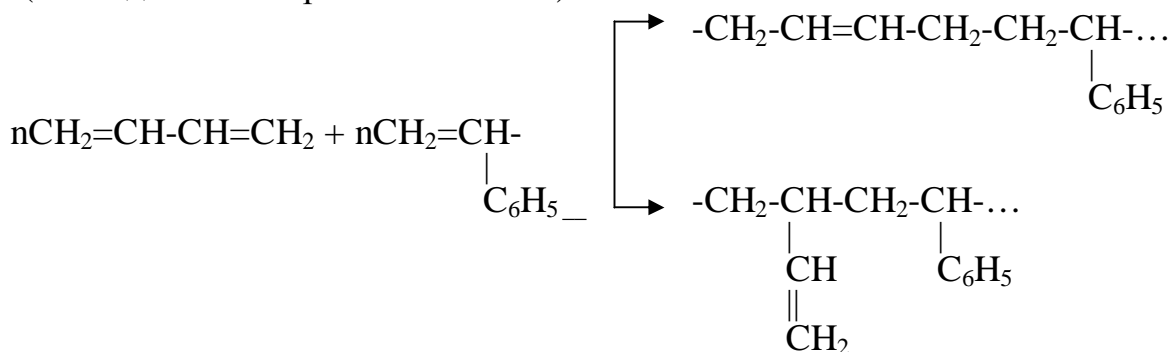


Відносна молекулярна маса цього каучуку становить 80–450 КДа, він майже весь аморфний (неоднорідність будови), менш морозостійкий, ніж натуральний каучук, але хороший діелектрик.

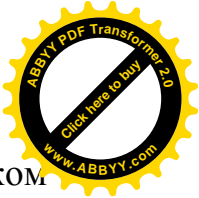
Більшість каучуків СКБ використовують для вулканізації й одержання гуми. У великій кількості він йде на виготовлення масивних шин, різних ебонітових і гумовотехнічних виробів.

Серед недоліків каучуків СКБ слід виділити низьку пластичність, малу міцність, морозостійкість та клейкість. Для їх усунення і створення матеріалів з новими властивостями одержують кополімери бутадієну.

**Бутадієнстирольний каучук (СКС)** добувають кополімеризацією в емульсії бутадієну і стиролу у різних співвідношеннях за температури 5°C або 50°C («холодний» і «гарячий» способи):



Полімеризація може йти в положення 1,4 і 1,2. Це залежить від умов процесу та співвідношення вихідних речовин.



Каучук СКС – еластична, світло-коричнева, з червонуватим відтінком речовина, відносна молекулярна маса його знаходиться в межах 10–100 КДа. Бутадієн-стирольний каучук характеризується високою пружністю і малою пластичністю. Він значно менше адсорбує водяної пари, стійкіший проти окиснення, ніж натуральний каучук і каучук СКБ, стійкий проти стирання, морозостійкий, механічно міцний.

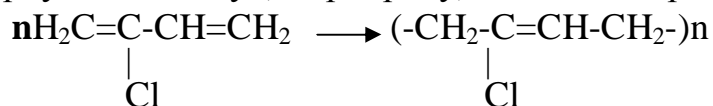
У багатьох галузях техніки каучуки СКС замінюють натуральний, на них припадає близько 80% світового виробництва синтетичних каучуків. З них виготовляють покришки і камери для автомашин, літаків, морозостійкі вироби, а також цінний діелектрик – ескапон. З ескапону виготовляють лак для покриття скляних волокон і тканин, які слугують ізоляцією в електрогенераторах і витримують температуру 200–250°C.

**Ізопреновий каучук (СКИ)** – продукт полімеризації ізопрену в розчинах. Синтез проводять із застосуванням комплексних каталізаторів або літію, в середовищі насичених вуглеводнів – пентану, гептану, гексану тощо. Одержаний полімер висаджують з розчину.

Ізопреновий каучук за структурою подібний до натурального. Відносна молекулярна маса цього каучуку становить 250–750 КДа. Добування синтетичного ізопренового каучуку є великим досягненням у синтезі полімерів, бо за еластичністю він майже не поступається перед натуральним, має високу клейкість, легко вмішується з різними наповнювачами. Ізопреновий каучук належить до каучуків загального призначення, використовується для виготовлення майже всіх гумових виробів.

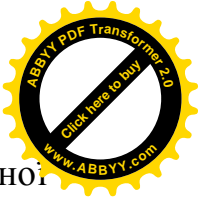
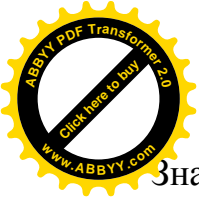
До каучуків спеціального призначення відносяться хлоропреновий каучук, флуоркаучук, полісилоксановий, ізобутиленовий, уретановий та ін.

**Хлоропреновий каучук** добувають полімеризацією в емульсії 2-хлорбута-1,3-дієну (хлоропрену) за 40°C з пероксидними ініціаторами:



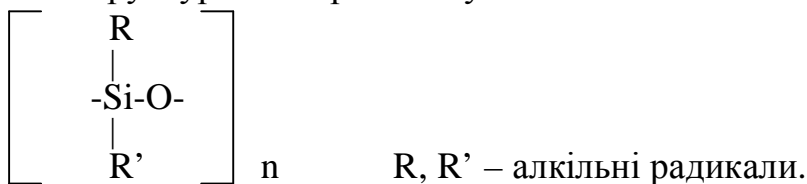
Це типовий лінійний полімер з відносною молекулярною масою 50–300 КДа. Порівняно з натуральним хлоропреновий каучук має кращу газонепроникність і меншу пластичність. Завдяки вмісту хлору (40%) він не горить, стійкий проти озону, сонячного світла. Його руйнують лише хроматна, нітратна та сульфатна концентровані кислоти і гідроген пероксид.

Недоліком хлоропренового каучуку є його низька морозостійкість, висока густина, підвищена здатність до кристалізації та водопоглинання. Його використовують для ізоляції кабелів, виробництва прокладок, шлангів, взуття.



Значну його кількість витрачають на антикорозійні покриття хімічної апаратури.

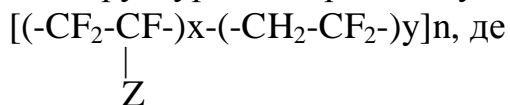
**Силіційорганічні каучуки (полісилоксани)** відносять до полімерів з лінійною структурою макромолекул:



За зовнішнім виглядом вони є безбарвною еластичною масою з відносною молекулярною масою від 500 до 1000 КДа. Промислово важливими є каучуки з метильними, вінільними, фенільними радикалами. Найважливішими властивостями цих полімерів є підвищена термостійкість та морозостійкість, тому їх застосовують для одержання термостійких і морозостійких гум, лаків, деталей та виробів, що знаходяться в умовах низьких і високих температур (від -60 до +300°C).

Недоліками полісилоксанів є їх невисока міцність.

**Флуоркаучуки** – полімери з каучукоподібними властивостями та лінійною структурою макромолекул:



Z=Cl, CF<sub>3</sub> та інші галогеновмісні групи.

Висока термостійкість і хімічна стійкість флуоркаучуків обумовлена великою енергією зв'язку F-C (503 Кдж/моль) та їх полярністю. Відносна молекулярна маса флуоркаучуків знаходиться в межах 250–1000 КДа. Використовують флуоркаучуки для виготовлення деталей, у яких повинні поєднуватись стійкість до агресивних середовищ і теплостійкість: мембран, шлангів, ізоляції кабелів, для антикорозійного покриття апаратури і деталей.

**Бутилкаучук** – кополімер ізобутилену та 1–5% ізопрену. Відносна молекулярна маса його становить 300–700 КДа, для нього характерна найнижча серед каучуків газопроникність, а за діелектричними властивостями бутилкаучук переважає усі каучуки. Він стійкий до води, мастил, кислот. Використовується бутилкаучук, в основному, для виробництва автомобільних камер, які у 8–10 разів переважають за газонепроникністю вироби з натурального каучуку. У зв'язку з тим, що бутилкаучук не набрякає у молоці і харчових жирах, з нього виготовляють деталі апаратів харчової промисловості та доїльних апаратів.



## Контрольні запитання і вправи

1. Поясніть природу високоеластичного стану.
2. Яку будову та властивості має природний каучук?
3. Чим відрізняються гуми від каучуків?
4. З якою метою проводять вулканізацію каучуків?
5. Дайте коротку характеристику синтетичних каучуків загального і спеціального призначення.
6. Складіть рівняння реакції дегідрування бутану з утворенням бутадієну й обчисліть об'єм бутану (н.у.), необхідний для виробництва 1000 кг бутадієнового каучуку? Який його ступінь полімеризації?
7. Який об'єм бутану (н.у.) та яка маса стиролу необхідні для одержання 1000 кг бутадієнстирольного каучуку, якщо кополімеризація бутадієну та стиролу відбувається у кількісному співвідношенні 1:1?
8. Обчисліть масову частку хлору у хлоропреновому каучуку?
9. Напишіть рівняння реакцій перетворень: кокс  $\rightarrow$  бутадієновий каучук.
10. Оцініть правильність суджень:
  - а) каучук і гума практично не відрізняються між собою за фізико-хімічними властивостями;
  - б) каучуки не можуть перебувати у склоподібному фізичному стані.



## РОЗДІЛ V. СИНТЕТИЧНІ ВОЛОКНА

### 5.1. Загальна характеристика

Промисловість хімічних волокон є однією з найперспективніших, вона швидко розвивається.

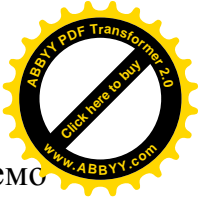
**Волокна** – тіла, довжина яких у багато разів перевищує розміри їх поперечного розміру (у 1000–10 000 разів). Усі волокна поділяють на природні (бавовникові, льонові, шерстяні, з натурального шовку) та хімічні, а останні – на штучні та синтетичні. Штучні волокна одержують із природної сировини, головним чином з целюлози або її похідних (віскозні, мідно-аміачні, ацетатні, білкові тощо). Синтетичні волокна добувають із полімерної сировини, яку, у свою чергу, синтезують. До цієї групи належать волокна, одержані з поліамідів, поліестерів, поліакрилонітрилу та ін.

Для одержання достатньо міцних волокон необхідно, щоб між сусідніми макромолекулами діяли значні міжмолекулярні сили притягання. А це можливо між лінійними макромолекулами (або макромолекулами з невеликими розгалуженнями) і за правильного їх розташування (найкраще паралельного). Вихідний полімер повинен розчинятись в органічних розчинниках, розчинах кислот, лугів, солей або плавиться без розкладання. Водночас полімер не повинен розчинятись у побутових розчинниках – воді, етанолі і розм'якшуватись за температури прасування майбутніх виробів із тканин.

Виробництво волокна починається з перетворення полімеру у в'язкотекучу масу для наступного орієнтування макромолекул і досягнення максимально можливої міжмолекулярної взаємодії. Це забезпечується плавленням або розчиненням полімеру у відповідному розчиннику. Далі розплав або розчин формують за допомогою фільтри – деталі, виготовленої з танталу, золота або їх сплавів. Дно фільтри має численні отвори діаметром 0,04–0,25 мм, їх близько 25 тисяч.

Під час проходження крізь фільтеру рідка маса полімеру перетворюється на безліч струминок, які твердіють у процесі випаровування леткого розчинника за рахунок теплого повітря чи за дії холодного повітря, що подається у прядильну машину (сухий спосіб). Твердіння струминок рідини може відбуватися і під дією коагулюючого розчину, що безпосередньо контактує з фільтрою (мокрый спосіб). Ця стадія виробництва волокна називається прядінням. Нитки, які утворились одним із двох способів прядіння, далі промивають, відбілюють. Фарбують, сушать, змащують та намотують на катушки.



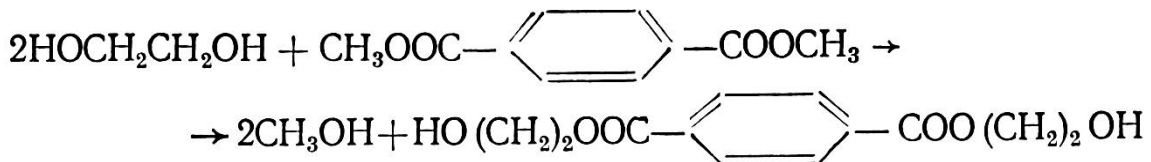


Така загальна схема одержання хімічних волокон. А тепер розглянемо конкретні приклади виробництва окремих видів хімічних волокон.

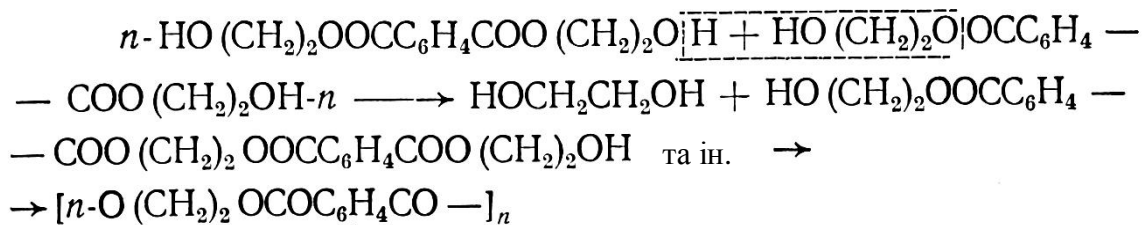
## 5.2. Поліестерні волокна

Поліестерні волокна – це синтетичні волокна, які виробляють із складних гетероланцюгових полімерів. Основна роль серед них належить волокну із поліетилентерефталату (ПЕТФ). Тому під терміном «поліестерні волокна» розуміють лише такі волокна. Але сюди відносяться також і такі волокна, які одержують із хімічно модифікованого ПЕТФ (кополіестерні волокна), полікарбонатів та ін.

Вихідними мономерами для синтезу ПЕТФ є двохатомний спирт етиленгліколь та диметилловий естер терефталевої кислоти. У присутності каталізатора спочатку відбувається реакція переестерифікації:

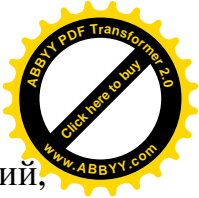
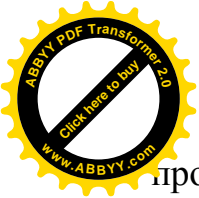


Далі проводять реакцію каталітичної вакуумної поліконденсації одержаного етеру в розплаві:



ПЕТФ – термопластичний полімер з лінійною структурою макромолекул і відносною молекулярною масою 15–30 КДа. Це досить водостійка речовина: протягом тижня вона розчиняється лише на 0,5%, знаходячись у воді за 27°C, і при цьому механічні властивості полімеру практично не змінюються. ПЕТФ є також і досить морозостійким. Плівка, виготовлена з цього полімеру, не втрачає еластичності навіть за -60°C. В основному поліетилентерефталат використовують для виготовлення синтетичного волокна – лавсану.

Формування волокна проводять із розплаву. Струминки розплаву, що виходять з фільтр (їх 2–16) у шахту прядильної машини, інтенсивно охолоджуються повітрям. Утворені волоконця збирають у компактні нитки й обробляють змащуванням для кращого їх «склеювання» та зняття електричного заряду. Лавсан використовується в інтервалі від -60 до +175°C. Він стійкий



проти стирання і нагрівання, дії вологи, механічно міцний, хімічно стійкий, особливо проти дії плавикової та фосфатної кислот. Лавсанове волокно стійке і проти дії деяких органічних розчинників: бензену, спиртів, ацетону, толуену, тетрахлорметану тощо.

Завдяки цінним властивостям лавсан широко використовують у виробництві фільтрувальних тканин, рибальських сіток і тралів, парусних і брезентових тканин, шлангів для перекачування нафтопродуктів. Лавсан та його суміші з іншими волокнами застосовують у виробництві значної кількості трикотажних виробів. Тканини з високим умістом лавсану не мнуться, на них не діють пліснява та бактерії.

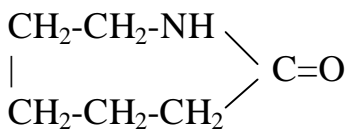
Крім волокна, з ПЕТФ виготовляють литі вироби: прокладки, трубки, електроізоляцію, різні види плівок. Лавсанове волокно в інших країнах називають по-різному: дакрон (США), терилен (Англія), діолен (Німеччина), тетерон (Японія), ямболен (Болгарія) та ін.

### 5.3. Поліамідні волокна

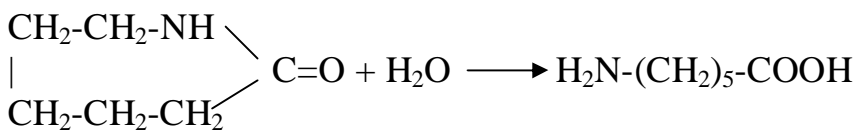
До поліамідів відносяться гетероланцюгові полімери, макромолекули яких містять в основному ланцюгові зв'язки (-CO-NH-).

З групи поліамідів найважливіше практичне значення мають поліамід-6 (капрон) і поліамід-6,6 (найлон, анід).

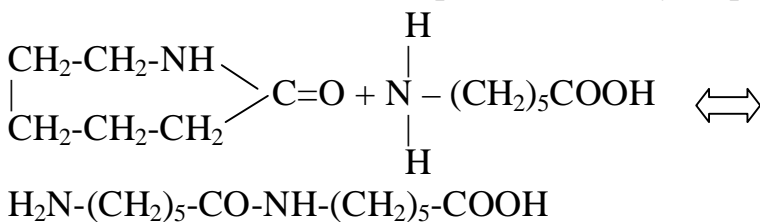
Поліамід-6 (капрон або полі-ε-капроамід) у промисловості виготовляють з капролактаму, тобто з лактаму ε-амінокапронової кислоти:

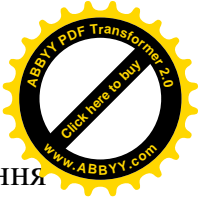


Під впливом води (активатор) капролактаму переходить в ε-амінокапронову кислоту:

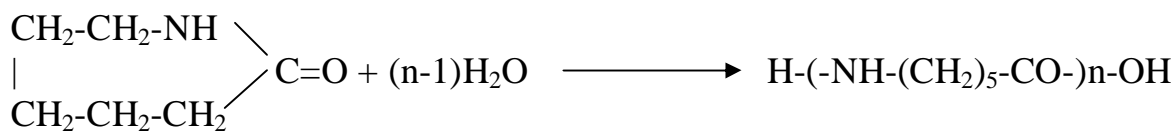


Вона потім взаємодіє з капролактамом з утворенням димеру:





Димер знову приєднує капролактама та ін. Загальна схема утворення полімеру з капролактама може бути зображена таким рівнянням:



Одержану смолу капрон (полікапроамід) відносять до термопластичних поліамідних смол. Це твердий безбарвний рогоподібний полімер з температурою плавлення 215°C. Він стійкий проти дії лугів, розведених кислот, бензену, спирту, бензину. Концентровані кислоти руйнують цей полімер.

Основна маса полікапроаміду витрачається на виготовлення синтетичного волокна – капрону. Його формують з розплаву, продавлюючи під тиском через фільтру. Струминки прядильної маси, проходячи через вертикальну шахту, під впливом сухого холодного повітря твердіють. Після цього окремі волокна скручують у нитку і витягують. Молекули полімеру піддаються орієнтації в основному паралельно до вісі волокна.

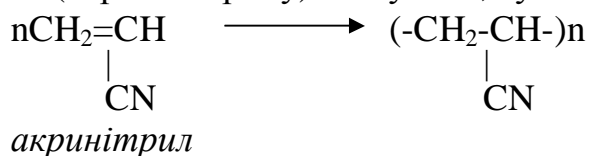
Капронове волокно своєю еластичністю, міцністю і стійкістю проти стирання перевершує багато природних і синтетичних волокон. Воно стійке проти дії лугів, мікроорганізмів, має хороші електроізоляційні властивості. Капронові вироби після прання швидко висихають і легко набувають попередньої форми.

Капронове волокно широко застосовується для виготовлення різних видів трикотажу. З нього виготовляють кордову тканину для автомобільних та авіаційних шин, рибальські сітки, парашутні тканини.

Капрон є важливим конструкційним матеріалом. З нього, крім волокна, виготовляють деталі машин, що мають високу ударну міцність, малий коефіцієнт тертя і відносно невисоку вартість (підшипники, втулки, гайки), медичний інструмент тощо.

#### 5.4. Синтетичне волокно нітрон

Основою для виробництва волокна нітрону є синтетичний полімер поліакрилонітрил (ПАН), який одержують полімеризацією нітрилу акрилової кислоти (акрилонітрилу) в емульсії, суспензії, розчині або блоці:





Одержаний полімер є білою порошкоподібною речовиною з відносною молекулярною масою 20–350 КДа та лінійною структурою. Під час нагрівання ПАН майже не розм'якшується і не переходить у високоеластичний стан, а вище 250°C він розкладається з утворенням газоподібних продуктів, головним чином аміаку. ПАН не набрякає і не розчиняється у звичайних органічних розчинниках, стійкий за звичайних умов проти дії багатьох хімічних реагентів.

Синтетичне волокно нітрон з поліакрилонітрилу добувають формуванням із розчину, який утворюється під час полімеризації. За іншим способом дрібний порошок ПАН розчиняють у розчинниках – водних розчинах цинк хлориду або цинк бромиду, диметилформаміді тощо. Волокно формують мокрим способом. Волокно нітрон характеризується малою гігроскопічністю, міцне, хімічно стійке, зовні подібне до шерсті, вироби з нього можна експлуатувати до температури 170–180°C.

З нього виготовляють трикотажні вироби, шкарпетки, штучний каракуль, килими, канати тощо. Вироби не вбирають масляних і жирних речовин, не зминаються.

За кордоном описане волокно випускають під іншими назвами: орлон, акрилон (США), дралон, пан (Німеччина), кашмілон (Японія).

### **Контрольні запитання**

1. Які умови необхідні для утворення волокна?
2. Як класифікують волокна?
3. Схарактеризуйте основні стадії виробництва синтетичних волокон лавсану, капрону та нітрону.
4. Напишіть рівняння реакцій перетворень: кокс  $\rightarrow$  ацетилен  $\rightarrow$  нітрон.
5. Яку масу  $\epsilon$ -амінокапронової кислоти було взято для одержання капрону, якщо внаслідок реакції виділилось 24 кг води?
6. Яка маса терефталевої кислоти вступить у реакцію з 150 г 35%-ого розчину етиленгліколю? Яка маса смоли утвориться, якщо кількісне співвідношення кислоти та спирту 1:2?



## РОЗДІЛ VI. ОСНОВНІ НАПРЯМИ РОЗВИТКУ ВИРОБНИЦТВА ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

### 6.1. Особливості полімерних матеріалів

Другу половину ХХ століття по праву вважають епохою полімерних матеріалів. Якщо у 1983 році на кожного жителя Землі було вироблено металів та пластмас по 25 дм<sup>3</sup>, то у 2000 році по 41 дм<sup>3</sup> металів і 233 дм<sup>3</sup> пластмас. Отже, темпи виробництва полімерних матеріалів різко зростають. У чому ж причини такого стрімкого збільшення виробництва полімерів? Основні з них такі:

1. Мала густина полімерних матеріалів. Для більшості вона не перевищує 1,64 г/см<sup>3</sup>, тоді як, наприклад, для алюмінію вона дорівнює 2,5 г/см<sup>3</sup>, скла – 2,62–2,3 г/см<sup>3</sup>. Тому одержані з пластмас вироби легкі, що в багатьох випадках досить важливо (зокрема в авіації, космонавтиці).

2. Велика еластичність. Як специфічна властивість, вона зумовлена гнучкістю полімерної молекули, що зберігається за різних температур. Тому полімерні матеріали краще за інші протистоять ударам, багатократним згинанням, знакозмінним навантаженням. Усе це і зумовлює довговічність і велику надійність конструкцій, апаратів тощо.

3. Різноманітність властивостей. Сучасна технологія здатна змінити ці властивості і надавати їм нових, спеціальних властивостей: магнітних, антифрикційних, адгезивних тощо.

4. Можливість одержання широкого асортименту матеріалів на основі одного полімеру. Наприклад, електроізоляційні матеріали одержують у вигляді плівки, пластин, рулонів тканин. Один і той самий полімер може, крім того, бути основою різноманітних пластмас.

5. Технологічність використання. Це означає, що в деяких випадках буває простішим і продуктивнішим використання полімеру, ніж іншого матеріалу з подібними властивостями. Так, теплозахисні покриття одержують у більшості випадків нанесенням емалі за високих температур. Цього ж можна досягти набагато швидше і дешевше за допомогою полімерного лаку за звичайних умов.

Безумовно, полімерні матеріали мають і недоліки, але їх значно менше, ніж переваг. Ось тому вони широко застосовуються у різних напрямках народного господарства.



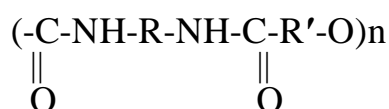
## 6.2. Досягнення та перспективи розвитку виробництва полімерних матеріалів

Універсальними матеріалами з величезними можливостями самостійного використання є зараз пластмаси. Вони дедалі більше замінюють традиційні матеріали, які використовувала людина (метали, деревину, картон, папір, скло, шкіру, тканини).

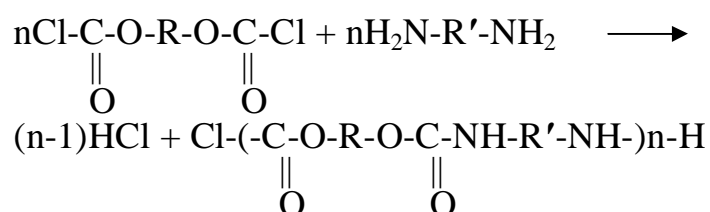
Асортимент виробів із пластмас перевищує зараз 300 тисяч видів. Пластмаси на основі термопластів дешеві, мають цілком задовільні фізико-механічні, хімічні і діелектричні властивості, можливість переробки у вироби всіма способами.

Найпоширенішими серед пластмас є зокрема поліаміди, які за обсягом виробництва утворюють переважну більшість конструкційних пластмас. Основні напрями використання конструкційних пластиків – електротехніка, електроніка, космонавтика, автомобілебудування, телекомунікації тощо.

Серед найперспективніших полімерних матеріалів відзначимо поліуретани. Це гетероланцюгові високомолекулярні речовини, що мають в основному ланцюгу макромолекули уретанові групи, зв'язані з алифатичними або ароматичними радикалами:

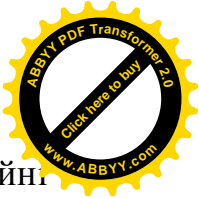


За структурою макромолекули поліуретани близькі до поліамідів, зокрема капрону, які, як відомо, мають амідну групу. Однак додатковий атом нітрогену у ланцюгу додає макромолекулам поліуретанів підвищеної гнучкості, і тому вони мають меншу температуру плавлення, ніж поліаміди. Поліуретани одержують з різних мономерів, переважно поліконденсацією естерів гліколей з діамінами:



Якщо вихідні мономерні більш ніж біфункціональні, то одержують поліуретани просторової будови.

Поліуретани не розчиняються в більшості органічних розчинників, стійкі до розведених кислот і лугів. Лінійні поліуретани мають високу міцність, стійкіші від поліамідів до дії світла, низьких температур, атмосферних впливів.



Поліуретани використовують залежно від їх будови. Так, лінійні матеріали застосовують у техніці у вигляді виробів радіо- та електротехнічної промисловості. З них виготовляють також волокна, які високоеластичні та достатньо хімічно стійкі.

Пінополіуретани (спінюючий агент  $\text{CO}_2$ ) у вигляді пінопластів (поролон) використовують у взуттєвій промисловості для виготовлення м'яких сидінь на транспорті, для тепло- і звукоізоляції. Із поліуретанів виробляють каучуки і гуми, з яких формують шини підвищеної зносостійкості. Нарешті, з поліуретанів добувають клеї, які твердіють за кімнатної температури і склеюють навіть сталь, а також лаки для атмосферостійких і декоративних покриттів тощо.

Останнім часом дедалі більшого значення набувають полімерні композити (compositio – складання, твердіння), або композиційні матеріали. Вони складаються з полімеру та домішок інших речовин (рідких, твердих чи газоподібних). Полімерні композиційні матеріали (ПКМ) відомі з давнини. Понад 5000 років тому назад у Давньому Вавилоні знали ПКМ з бітумної смоли й очерету, з якого будували річкові судна.

Уже багато десятків років людям відомі гума, пінопласти, текстоліт та інші полімери. У цих матеріалах закономірність розподілу наповнювача спостерігається не завжди. Тому зараз ПКМ називають, як правило, лише такі матеріали, у яких є полімер і закономірно розподілені в ньому наповнювачі, найчастіше волокнисті. Подібні матеріали називають армовані пластики. Отже, ПКМ складається з двох основних частин: полімеру (зв'язуючий компонент) та наповнювача (армуючий компонент).

Композити характеризуються насамперед підвищеними механічними властивостями і теплостійкістю, які помітно переважають ці самі властивості самого полімеру. Таких властивостей композитам надають наповнювачі, насамперед скляні, борні та графітові волокна, які мають високу міцність і велику термічну стійкість (борне волокно до  $2300^\circ\text{C}$ ), а також високу теплопровідність. Полімер при цьому надає матеріалу пружності. Для практики важлива мала густина ПКМ, що знаходиться в межах  $1,2\text{--}1,9 \text{ г/см}^3$ , що у  $1,5\text{--}3$  рази менше густини найлегших авіаційних сплавів. Ще одна специфічна властивість полімерних композитів – радіопрозорість (здатність не вбирати сигнали радарних установок). Крім того, ПКМ мають невелику швидкість поширення тріщин, з них можна виготовляти вироби будь-якої складної форми, формування виробів дешевше та якісніше, витрати праці менші.



Найважливішими напрямками використання ПКМ є такі:

1. Літако- і ракетобудування (теплоізоляція, полімерний клей, двері, панелі, обшивка тощо).
2. Авто- і вагонобудування (внутрішнє оздоблення салонів, різні деталі, віконні рами, деталі сидінь та ін.).
3. Будівництво (полімербетон різного складу для підлоги, лінолеум, плиткові матеріали, теплоізоляційні плити, покрівельні матеріали для даху тощо).
4. Машинобудування (підшипники, корозійностійкі деталі машин та ін.).
5. Електротехніка (електроізолятори, електропровідні матеріали).
6. Хімічна промисловість (труби, резервуари, вентилятори, гальванічні ванни, корпуси насосів тощо).
7. Сільське господарство (труби, плівки, шланги, деталі машин та ін.).
8. Виробництво товарів народного споживання (меблеві гарнітури, штучна шкіра, оббивка меблів, сумки, килимові вироби, взуття тощо).

У перспективному розвитку виробництва пластмас необхідно розв'язати дві основні проблеми.

Перша проблема – збільшення межі термічної стійкості пластмас. Уже зараз деякі з них, хоч і на короткий час, здатні витримувати температуру до 1000°C. Уважають, що підвищення термостійкості повинно бути пов'язане з полімерами, які мають гетероатоми, наприклад, бору. Завданням найближчого майбутнього є широке впровадження у виробництво пластмас, армованих кварцовими і вуглецевими волокнами.

Друга проблема – «поведінка» пластмас під час горіння. В її розв'язанні найважливішими питаннями є сильне димовиділення, утворення токсичних газоподібних продуктів горіння, швидке перенесення горіння на інші об'єкти тощо.

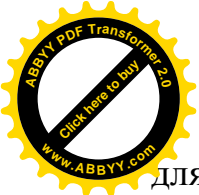
Важливим завданням найближчих років залишається боротьба із «старінням» пластмас, тобто процесом зміни їх структури під дією зовнішніх факторів (нагрівання, опромінення, дія кисню тощо).

Зараз у багатьох країнах світу випускаються різні за хімічною будовою синтетичні каучуки з широким діапазоном технічних властивостей.

Основну масу синтетичних каучуків, які випускаються у світі, становлять стереорегулярні ізопренові, бутадієнові та бутадієнстирольні каучуки. Важливого значення надають також спеціальним каучукам – хлоропреновим, бутадієннітрильним, етиленпропіленовим, бутилкаучуку, про специфічні властивості яких уже говорилось (див. 4.2).

Відомо, що вулканізацією каучуків одержують гуму, яка має комплекс цінних властивостей. Близько 65% усієї гуми у світі йде на виготовлення шин





для автомобілів, тракторів. Великий попит мають гнучкі гумові шланги високого та надвисокого тисків. Їх каркас виготовлений із спірального корозійностійкого дроту і посилений синтетичними волокнами. В інтервалі температур від  $-30^{\circ}\text{C}$  до  $+80^{\circ}\text{C}$  такі шланги витримують досить високі тиски. З відповідних видів гуми виготовляють малогорючі бензо- і мастилостійкі шланги для перекачування бензину, бензену та мінеральних мастил.

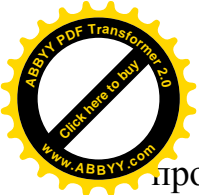
Завдання з подальшого вдосконалення якості шин тісно пов'язані, зокрема, з розвитком автотранспорту. Так, збільшення потужності двигунів, підвищення експлуатаційних швидкостей руху та вантажопідйомності машин ставлять перед шинною промисловістю нові проблеми. Тому дедалі більше уваги приділяється розробці гумових матеріалів з підвищеною зносостійкістю, новим технологіям їх виробництва, а також підвищенню однорідності шин і продовженню їх терміну служби.

На структуру виробництва гумотехнічних виборів та їх якісні показники суттєво впливає розвиток вугільної, горнорудної, металургійної та інших галузей промисловості. Наприклад, збільшення добування вугілля та залізної руди відкритим способом, особливо у північних районах, обґрунтувало потребу у виробництві міцніших конвеєрних стрічок з широким інтервалом робочих температур.

Особливе місце в асортименті гумових виробів посідають вироби медичного призначення, які використовуються в реанімації, анестезіології, урології, хірургії тощо. Значна частина медичної техніки комплектується виробами з гуми. Основні напрями досліджень у сфері медичних гумових виробів пов'язані з розробкою нових типів медичних еластомерних матеріалів, які сполучають біоінертність з високою міцністю, у створенні нових конструкцій протезів, а також матеріалів для довготривалого контакту з тканинами організму і лікарськими препаратами.

Масове житлове будівництво стало причиною бурхливого розвитку виробництва водоемульсійних фарб, полімерцементних композицій, килимових виробів та інших матеріалів на основі еластомерів, що застосовуються під час оздоблення споруд.

Нарешті, перспективним напрямом розвитку гумотехнічної промисловості слід назвати збільшення частки вторинної сировини, особливо в тих випадках, коли до якості виробів ставляться не досить високі вимоги (велосипедні шини, надувні матраци тощо). Мова йде про регенеровану гуму, яка у світовому масштабі становить близько 25% від кількості каучуку, що виробляється. Але використання вторинної сировини важливо і для шинної

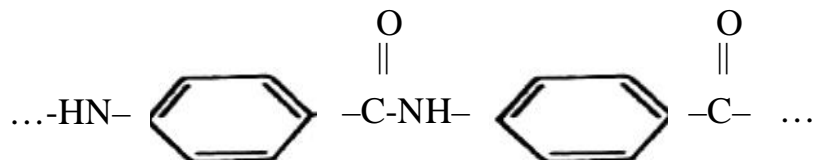


промисловості. Вартість відновлення автомобільної шини становить лише 25% від вартості нової. Крім того, якщо середній пробіг нових шин легкового автомобіля дорівнює 50 тис. км, то відновлених – 38 тис. км.

**Волокна.** Виробництво хімічних волокон у світі помітно прогресує. Приблизно дві третини всіх волокон, що випускаються у світі, є синтетичними, а близько 40% від синтетичних – поліамідні. Синтетичні волокна набули різноманітного використання: у виробництві шин (кордні нитки), для армування пластмас, будівництва теплиць й оранжерей, з них виготовляють штучні кровоносні судини, парусні тканини, фільтруючі та лакувальні матеріали тощо.

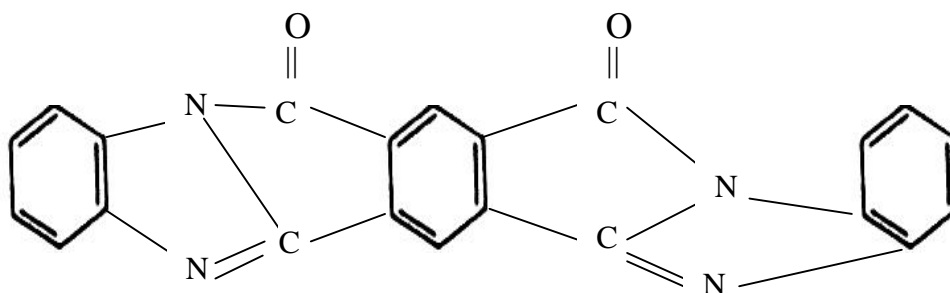
Останнім часом досягнуті значні успіхи у створенні нових типів хімічних волокон з унікальними властивостями, їх виробництво стає дедалі вагомішим. Найважливішими новими типами хімічних волокон є надміцні, термостійкі і жаростійкі волокна; волокна, стійкі до дії агресивних хімічних реагентів (зокрема концентрованих мінеральних кислот); біологічно активні, особливо бактерицидні, ценообмінні, напівпровідникові та ін.

Для одержання надміцних волокон використовують синтетичні полімери, макромолекули яких містять ароматичні структурні ланки, зокрема поліпарабензаміди:



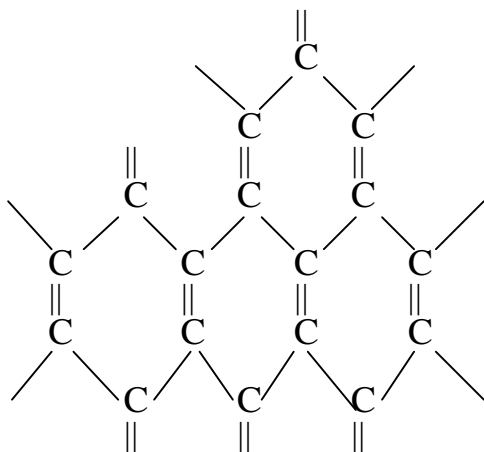
За рахунок сильної міжмолекулярної взаємодії і досягається висока міцність виробів. Як правило, подібні волокна одночасно є і термостійкими. Вони необхідні у спеціальних галузях техніки, дуже перспективні для виготовлення кордних тканин і заміни металокорду у виробництві шин. При цьому розмір шин зменшується, що важливо не лише для економії каучуку, а й для зниження витрат бензину автомобілем: бо чим менша шина, тим менший опір котінню під час експлуатації автомобіля.

**Термостійкі волокна** необхідні для нової техніки як конструкційні і теплоізоляційні матеріали, які можуть використовуватись тривалий час за високих температур (300–400°C) без зниження міцності. Такі волокна одержують, як і у випадку надміцних волокон, з полімерів, синтезованих поліконденсацією ароматичних мономерів:



У багатьох країнах виробляють жаростійкі вугільні або графітові волокна, які протягом тривалого часу здатні витримувати температуру 1500–2500°C. Правда, через високу крихкість вони поки що не придатні як конструкційні полімери і застосовуються під час виготовлення ізоляційних або армуючих матеріалів. Одержують їх з целюлозних тканин або поліакрильних ниток чи з більш дешевих видів сировини, нафтового пеку, лігніну, фенольних смол.

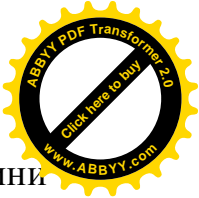
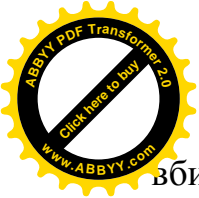
Графітізоване волокно має таку структуру:



Отже, основні переваги жаростійких волокон – винятково висока термостійкість, збільшення міцності за підвищення температури, висока хімічна стійкість. Недоліки – підвищена крихкість, неможливість використання за високих температур у присутності кисню.

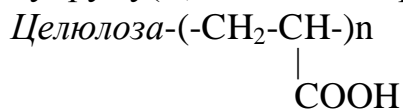
До нових типів волокон належать і волокна з флуорвмісних полімерів, які стійкі до дії концентрованих мінеральних кислот. У нашій країні випускають флуорлон, а у США – тефлон. Флуорлон у 3–4 рази міцніший за тефлон, але через менш регулярну структуру за підвищених (вище 100–120°C) температур дає сильну усадку. Тканини з тефлону більш термостійкі. Застосовують ці волокна для фільтрування відхідних газів, що містять SO<sub>2</sub> за 200–250°C (тефлон), для фільтрування 100%-ої нітратної кислоти. Такі фільтри працюють кілька років, тоді як полівінілхлоридні – лише кілька днів.

Матеріали, які одержують з целюлозних волокон, нестійкі до мікрофлори. Вироби із синтетичних волокон не руйнуються мікроорганізмами, але і не



збивають їх. Введення бактерицидних реагентів у волокна і тканини перетворює їх на біологічно активні. Такі реагенти вводять у прядильний розчин, просочують ними готові вироби або хімічно приєднують до реакційно здатних груп полімеру. Антимікробний ефект в останньому випадку не зникає і після багатократного прання.

Прикладом біологічно активного волокна може бути продукт введення йонів купруму(II) до кополімеру целюлози й акрилової кислоти:



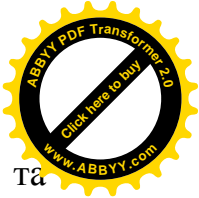
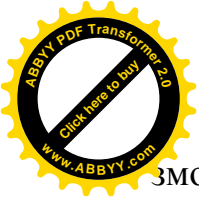
Бактерицидні тканини використовують для фільтрування повітря приміщень, у виробництві антибіотиків, вітамінів; для виготовлення білизни хворим, організм яких не здатний боротись з бактеріями (операції на серці, нирках та ін.). Біологічно активним матеріалом є хімічно модифікована марля, що зупиняє кров швидше, ніж звичайна.

Це кальцієва сіль кополімеру акрилової кислоти і целюлози.

У перспективі виробництво волокон, що попереджають передчасне зсідання крові (антитромбозні матеріали), а також волокна, що мають реагенти з протиопіковими, знеболювальними властивостями.

Які ж хімічні волокна будуть мати переваги під час їх виробництва в майбутньому: штучні чи синтетичні? Актуальність цього питання зумовлена тим, що, наприклад, виробництво віскозного волокна досить шкідливе, і це є певним стримуючим фактором даного виробництва. Найважливіші переваги синтетичних волокон полягають у тому, що для їх виробництва можна застосувати різні за хімічним складом і властивостями полімери, сировина для них порівняно дешева та доступна і можна одержати волокна з новими, заданими властивостями. Здавалосьь, майбутнє за цими волокнами. Але синтетичні волокна мають суттєві недоліки. Майже всі вони погано поглинають вологу (гідрофобні) і для виробів легкої промисловості ця властивість негативна. Крім того, вироби із синтетичних волокон електризуються (накопичують електростатичні заряди), особливо в сухому повітрі.

Указані недоліки синтетичних волокон можна, як доводить практика, успішно усувати. Наприклад, уведення в макромолекулу полімеру гідроксильних або карбоксильних груп у складі залишків мономерів підвищує його спорідненість з водою (гідрофільність). Отже, майбутнє за хімічною модифікацією синтетичних волокон, яка також допомагає вирішити і питання зниження електризації цих волокон. Таким чином, виробництво тільки синтетичних волокон і в майбутньому повністю замінити інші волокна не



зможе. Вчені вважають, що штучні і синтетичні волокна з їх перевагами та недоліками мають вироблятися і в подальшому в певному співвідношенні, яке диктується сучасними вимогами масового використання.

### 6.3. Полімерні матеріали в медицині

Медицина стала однією з нових сфер використання полімерних сполук, які повинні перебувати у довготривалому або короткочасному контакті з тканинами живого організму. Предметом хімії медико-біологічних полімерів є синтетичні речовини і матеріали, які забезпечують якісно новий терапевтичний ефект, відмінний від випадків використання низькомолекулярних речовин або інших традиційних речовин і матеріалів минулого.

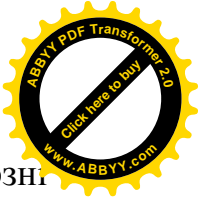
У відновлювальній хірургії використовуються полімерні матеріали для тимчасової або постійної заміни уражених або втрачених тканин й органів живого організму. Вони повинні бути фізіологічно нешкідливими і мати мінімальну подразливу дію на живі тканини. Серцево-судинна хірургія потребує матеріали для протезування клапанів серця і судин. Тут, крім загальних вимог до полімерних матеріалів, ставляться і специфічні: вони не повинні викликати гемолізу (руйнування) елементів крові й утворення тромбів.

Основний асортимент полімерних матеріалів, які використовуються для внутрішнього протезування, ілюструє таблиця 9.

З питань про полімерні протези живих тканин виділимо проблему «штучної шкіри». При травмах й опіках та різних пошкодженнях шкіри ідеальним способом лікування є реплантація шкіри того самого організму, однак вона не завжди можлива. Очевидно, що в таких випадках різко зростає значення штучної шкіри.

Таблиця 9

Назва матеріалу	Сфери застосування
Поліетилен низького тиску	Вибори, що контактують з тканинами організму
Капрон	Ортопедичні вироби, хірургічні нитки, вироби, що контактують з тканинами організму
Політетрафлуоретилен (флуоропласт-4) і поліпропілен	Протези штучних клапанів серця, протези судин
Лавсан	Протези кровоносних судин, хірургічні нитки
Поліметилметакрилат і кремній-органічний каучук	Деталі апаратів «штучна нирка», «серце», «легені» та ін.



Донедавна для покриття ран та опіків використовували целюлозні матеріали та похідні полісахаридів (альгінові кислоти з морських водоростей). Але вони мають серйозний недолік – прилипають до рани, а їх видалення вимагає хірургічного втручання. Досліди засвідчили, що перспективними синтетичними полімерами для цієї мети є поліоксиетилметакрилат, поліетиленгліколь. Вони наносяться на рани порошком, який частково розчиняється, утворює еластичну плівку, яка за необхідності легко змивається водою з поверхні рани. Крім того, на таку плівку можна наносити ліки, які проходять крізь неї в рану і водночас вона не пропускає мікроорганізмів.

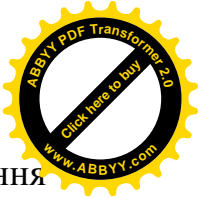
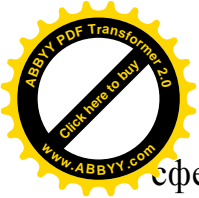
Широкого застосування з цією метою набула поліуретанова плівка, на поверхні якої нанесений шар клеючої речовини. Вона скорочує час загоювання ран майже на 40%.

Отже, наведені приклади доводять, що зараз існує широкий асортимент полімерних покриттів для ран.

Великі перспективи в хірургії внутрішніх органів і тканин відкриває використання різних клейових композицій для заміни традиційних шовних матеріалів. Київські хіміки розробили поліуретановий клей (КЛ-3), який утворює пористу високоеластичну плівку. Цей клей і продукти його розкладання нешкідливі для організму, тому його широко використовують для герметизації тканинних дефектів, патологічних порожнин як пломбуєчу масу під час різних операцій.

Найбільшого поширення набули в практичній травматології і ортопедії полімерні ендопротези зв'язок і сухожиль, виготовлені з поліетилену, полівінілхлориду, склопластиків, пінопластів тощо. Ці протези є поліестерними стрічками і сітками, які особливим способом прикріплюються до суглобів. Успішно використовується поліметилметакрилат для виготовлення протезів колінних та стегнових суглобів. Для заміни сухожиль і зв'язок використовують лавсанові стрічки. Закриття дефектів черепа здійснюють за допомогою пластоподібних композицій, що твердіють без нагрівання, на основі акрилових полімерів і кополімерів.

До полімерних матеріалів, що застосовуються в хірургії ока, ставляться додаткові вимоги: прозорість, змочуваність поверхні сльозовою рідиною, стійкість до дії рідкого середовища кон'юнктиви ока тощо. Завдяки використанню ціанакрилових клеїв стали можливими або значно легшими операції, де необхідні дрібні шви. Не меншу популярність здобули контактні лінзи, виготовлені на основі поліоксиетилметакрилату, які мають хороші оптичні та механічні властивості, добре сумісні з тканинами ока. Важливою

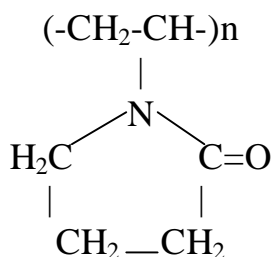


сферою використання полімерів в офтальмології стало виготовлення поліметилметакрилатних кришталіків, які імплантують пацієнтам замість затемненого і вилученого при катаракті. Штучне склоподібне тіло створюють з гелеподібних силіційорганічних композицій.

З усіх галузей медицини стоматологія найбільш «полімероемна». Тут синтетичні полімери використовують для пломбування зубів, захисних покриттів, для виготовлення зубних і щелепних протезів. Основу більшості з них становлять полімери і кополімери акрилового ряду. Але з'являються дані про використання для щелепного протезування поліпропілену, пластифікованого полівінілхлориду, силіційорганічних каучуків та ін. Поступово у стоматологічних клініках світу з'являється нова група полімерних матеріалів, що тверднуть без використання хімічних ініціаторів. У нових композиціях твердіння здійснюють фотохімічною дією ультрафіолетового випромінювання кварцової лампи. На жаль, у нас ці розробки ще не дістали достатнього розвитку і поширення.

Дуже важливою є проблема кровозамінників. До них відносяться рідини, здатні замінювати кров або плазму і забезпечувати різні їх функції. За функціями кровозамінники поділяють на протишокові, дезінтоксикаційні та препарати парентерального живлення. Перші повинні мати високу молекулярну масу (30–60 КДа) і забезпечувати тривале перебування їх в організмі для нормального кровообігу. Другим належить швидко виводитись з організму і вилучати таким чином токсичні речовини. Для препаратів третьої групи характерне розщеплення в організмі та їх засвоєння.

Найвідомішими препаратами для дезінтоксикації є гемодез (6%-ий розчин полі-N-вінілпіролідону):



Проводяться експерименти: на тваринах і в клініках з використанням кровозамінників, препаратів на основі похідних крохмалю, метилцелюлози, кополімерів оксиду етилену й оксиду пропілену та ін.

Ведуться широкі дослідження щодо синтезу полімерних кровозамінників, які, крім вищезгаданих основних властивостей, були б здатні переносити кисень, вуглекислий газ, лікарські препарати спрямованої дії тощо.



Створені і застосовуються спеціально сконструйовані полімери, які складаються з полімеру-носія та зв'язаного з ним лікарського препарату способом прищеплення його на макромолекулу. Це подовжує (продовжує) дію лікарського препарату на організм. Цей ефект спостерігається навіть під час розчинення ліків у водному розчині полімеру. Так, ін'єкція антибіотика тетрацикліну у розчині полі-N-вініл-піролідону подовжує дію антибіотика з 8 до 24 годин, а для пеніциліну – до кількох днів після одноразового введення.

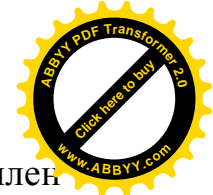
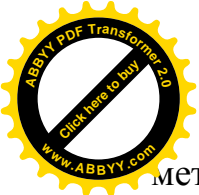
Дедалі більше значення синтетичних полімерів під час створення нових лікарських форм і для заміни жирів, олій, воску тощо. Так, низькомолекулярні форми поліетиленоксиду використовують для заміни жирових основ і вазеліну. Відоме використання полівінілового спирту і його кополімерів, поліуретанів, похідних целюлози для створення кровоспинних засобів у вигляді пористих матеріалів (губок), порошків, плівок.

Як допоміжні речовини полімери застосовуються насамперед для створення нових лікарських форм. Для покриття і як складова частина пігулок використовуються суміші полімерів і кополімерів, які забезпечують необхідні властивості відносно розчинності, всмоктування у різному середовищі та ін. Якщо, наприклад, ліки повинні розчинятись у кишечнику, то пігулки покривають полімерами, нерозчинними у шлунку (похідні целюлози, кополімери акрилової, метакрилової кислот тощо).

Розширюється використання полімерів для створення оболонок-капсул, в яких знаходиться лікарська речовина. Раніше їх виготовляли, наприклад, з желатину для внутрішнього вживання (через рот). Зараз виробляються мікрокапсули, які ін'єкційно вводять у вигляді суспензії. В організмі між речовиною капсули і речовинами середовища починаються обмінні процеси, що дають намічений ефект. Робляться спроби мікрокапсулярного введення гемоглобіну і створення штучних еритроцитів. Капсули виготовляють не тільки з біополімерів (желатин, казеїн, альбумін, похідні целюлози), а й із синтетичних полімерів – полівінілового спирту, полівінілацетату, поліамідів, полісилоксанів, полівінілхлориду тощо.

Ми розглянули деякі приклади використання полімерних матеріалів у медицині з точки зору їх безпосереднього контакту з тканинами живого організму. Однак необхідно пам'ятати, що понад 90% полімерів медичного призначення – це матеріали технічного застосування. Використання полімерів для виробництва медичної техніки дозволяє здійснювати серійний випуск інструментів, предметів догляду за хворими, спеціальний посуд, різні види упаковки для ліків, деталей приладів для діагностики тощо. В основному з цією





метою асортимент полімерних матеріалів включає такі полімери, як поліетилен (низького і високого тисків), поліаміди, полікарбонат, флуоропласт-4, пластикат, полістирол, поліпропілен, деякі похідні целюлози.

### Контрольні запитання

1. Чому другу половину ХХ століття інколи називають епохою полімерних матеріалів?
2. Чому пластмаси називають універсальними полімерними матеріалами?
3. Схарактеризуйте особливості поліуретанів та їх відмінність від поліамідів. Де застосовують поліуретани?
4. Що таке полімерні композити? Назвіть найважливіші сфери використання композиційних матеріалів.
5. Які найважливіші проблеми у виробництві пластмас необхідно розв'язати в майбутньому?
6. Розкажіть про досягнення промисловості синтетичних каучуків та перспективи її розвитку.
7. Які нові типи волокон випускає світова промисловість? Яке співвідношення між виробництвом штучних і синтетичних волокон може скластися в майбутньому та чим його можна пояснити?
8. Яким додатковим вимогам повинні відповідати полімери медичного призначення?
9. Розкажіть про основні напрями впровадження полімерних матеріалів у медичну практику.



## РОЗДІЛ VII. ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ВИКОРИСТАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Починаючи з 80-х років ХХ ст., світове виробництво полімерів подвоюється кожні п'ять років. Бурхливий розвиток промисловості полімерів одночасно збільшує і кількість полімерних відходів. Так, лише у США у 1980 році вони становили 6,4 млн т.

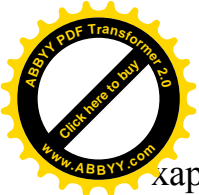
Основними джерелами забруднення довкілля є вироби з коротким терміном використання, головним чином тара та упаковка. Полімерні відходи не гниють, не розкладаються і забруднюють не лише землю, але й ріки та морські узбережжя.

У деяких високорозвинених країнах, особливо в Японії і Німеччині, інтенсифікувались роботи зі створення ефективних методів утилізації або знищення у природних умовах полімерних відходів.

### 7.1. Знищення полімерних відходів

Більшість багатотоннажних полімерних матеріалів досить стійкі до дії природних факторів – мікроорганізмів, сонячного світла та води. Саме ця стійкість більшості пластмас змусила вчених почати створювати спеціальні полімерні матеріали, що здатні до біо- і фоторозкладання, а також водорозчинних. Такі полімери, як поліетилен, поліпропілен, полістирол і полівінілхлорид, на відміну від целюлози і каучуку, які можуть асимілюватись бактеріями і грибами, характеризуються майже абсолютною стійкістю до мікроорганізмів. Перспективним шляхом надання цим полімерам здатності до біорозкладання може бути введення в них наповнювачів, які за певних умов можуть бути джерелом живлення для мікроорганізмів. Це повинно погіршити стійкість полімеру до зовнішніх факторів і, зрештою, до розкладання (деструкції) макромолекул й асиміляції утворених фрагментів бактеріями і грибами. Англійські дослідники запропонували наповнювачем до вищезгаданих полімерів крохмаль. Виявилось, що, наприклад, плівка поліетилену з 7% крохмалю у ґрунті повністю розкладеться протягом року. Важливим при цьому є те, що така плівка виявилась дешевшою майже у три рази за ненаповнену, і що наповнені крохмалем полімерні матеріали переробляються на звичайному обладнанні.

У 1976 р. у США почався випуск наповненого крохмалем полівінілового спирту. Дослідження засвідчили, що подібні полімерні матеріали нетоксичні. Тому наповнений крохмалем поліетилен цілком придатний для упаковки



харчових продуктів, а також перспективний для виготовлення посуду, мішків для мінеральних добрив.

Полімерні матеріали, здатні до фотодеструкції, не набули такого широкого визнання у практиці, як біодеструктивні. Напевно, це пов'язано з вищою вартістю перших, обумовленою введенням у полімер дорогих добавок, які каталізують руйнування полімеру під дією ультрафіолетових променів.

Екологічно чистими полімерними матеріалами є і водорозчинні матеріали, їх виробляють на основі полівінілового спирту, поліетиленоксиду, деяких похідних целюлози. У 1970 році одна з американських фірм налагодила випуск водорозчинних пляшок, які після використання можна, порушивши герметичність зовнішнього покриття, розчинити у воді за 5 хв.

У 80-х роках ХХ ст. інтерес до саморуйнівних полімерних матеріалів дещо знизився. Виявилось, що витрати на їх виробництво (за винятком композицій з крохмалем) більші, ніж на некомпозиційні аналоги. Крім того, поховання їх у землю також вимагає додаткових витрат. Тому багато спеціалістів вважають зараз, що більш перспективним напрямом боротьби із забрудненням довкілля є утилізація відходів полімерних матеріалів.

## 7.2. Утилізація полімерних відходів

Найбільші труднощі під час утилізації полімерних відходів виникають у процесі виділення полімерів із загальної маси виробничо-побутових відходів. Крім того, вміст полімерних відходів при цьому невеликий (2–12 %). Тому витрати на їх виділення не завжди виправдовують себе. Система регенерації пластмас із міського сміття працює лише в Японії. Найперспективнішим шляхом утилізації полімерних відходів є переробка їх разом із побутовим сміттям у композиційні матеріали:

- а) матеріали для дорожніх та інших покриттів;
- б) звукоізоляційні матеріали;
- в) водостійкі матеріали для герметизації швів між панелями споруд, а також для покриття частин споруд, які працюють під водою або в умовах підвищеної вологості.

Матеріали першого напрямку – бітумно-полімерні та їх композиції, які, на відміну від більшості асфальтових покриттів доріг, більш міцні і водостійкі. Помітно збільшується термін служби дорожніх покриттів під час уведення у композицію з бітумом полістирольних відходів або кополімерів акрилонітрилу, бутадієну та стиролу. Полістирол надає покриттю термостабільності і водостійкості.



Пресовані композиції полімерних відходів з піском у рівних кількостях дозволяють одержувати високоякісні будівельні плити. Японські будівельники застосовують їх для вистилання морського дна під час створення станцій для розведення риби. Можна використовувати й інші наповнювачі – крейду, цемент тощо. Після змішування та пресування за температури 180°C утворюються міцні, стійкі до стирання і горіння матеріали. Введення пігментів (оксиди хрому, феруму, титану) дозволяє досягати красивого зовнішнього вигляду цих матеріалів, тому їх використовують для настилання підлоги.

Високими звукоізоляційними властивостями відзначаються композиції на основі полістирольних пластиків (зв'язуючі) та паперово-шаруватих пластиків (наповнювачі). Після холодного змішування компонентів виробли одержують литтям компонентів під тиском або пресуванням, їх можна застосовувати для виготовлення конструкційних вузлів, до яких не ставляться високі вимоги.

Високоякісні герметизуючі стрічки можна виробляти наповненням атактичного поліпропілену 5–40% сажі. На основі таких композицій випускають покрівельний рубероїд.

Розрахунки доводять, що витрати на утилізацію відходів полімерних матеріалів менші за витрати на їх знищення. Крім того, утилізація відходів полімерів забезпечує раціональне використання сировини. З точки зору попередження забруднення природи такий шлях є найефективнішим. Світовий досвід доводить, що одержання на основі відходів полімерної тари й упаковки наповнених композицій є найбільш вдалим методом утилізації таких відходів. При цьому властивості матеріалів суттєво покращуються, розширюється сфера їх застосування, запобігається забруднення навколишнього середовища, розширюється сировинна база промисловості. Усе це сприяє економії грошових і трудових ресурсів, знижує потреби в первинній полімерній сировині.

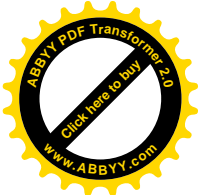
### **Контрольні запитання**

1. У чому особливості екологічних проблем використання полімерів?
2. Які відомі шляхи ліквідації відходів полімерних матеріалів?
3. Чому знищення полімерних відходів менш доцільне, ніж їх утилізація?
4. Наведіть конкретні приклади використання відходів полімерів у народному господарстві.

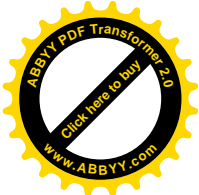


## Література

1. Боечко Ф. Ф. Основы химии полимерів / Ф. Ф. Боечко. – К. : Рад. шк., 1988. – 198 с.
2. Гуль В. Е. Структура и механические свойства полимеров / В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев. – М. : Высш. шк., 1979. – 280 с.
3. Тагер А.А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – М. : Химия, 1978. – 544 с.
4. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – М. : Высш. шк., 1981. – 655 с.
5. Энциклопедия полимеров : в 3 т. – М. : Сов. энциклопедия. – Т. 1. – 1972. – 1224 с.; Т. 2. – 1974. – 1032 с.; Т. 3. – 1977. – 1150 с.



Для нотаток



Для нотаток



Навчальне видання

**Скляр Анатолій Михайлович**

## **ВСТУП ДО ХІМІЇ ПОЛІМЕРІВ**

Навчальний посібник

Суми : Видавництво СумДПУ ім. А.С. Макаренка, 2010  
Свідоцтво ДК № 231 від 02.11.2000 р.

Відповідальна за випуск **А.А. Сбруєва**  
Комп'ютерний набір **А.М. Скляр**  
Комп'ютерна верстка **Т.І. Бабченко**

Здано в набір 05.04.10. Підписано до друку 28.05.10.  
Формат 60x84/16. Гарн. New Times. Друк. ризогр. Папір офсет.  
Умовн. друк. арк. 4,65. Обл.-вид. арк. 5,4.  
Тираж 100 прим. Вид. № 83.

Видавництво СумДПУ ім. А.С. Макаренка  
40002, м. Суми, вул. Роменська, 87

Виготовлено у видавничому центрі СумДПУ ім. А.С. Макаренка