

**КУРТА С.А. ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**  
**Лекція №10**

**Тема 10. Основні класи та представники ВМС. Багато компонентні полімерні системи.**

**Мета:** представити сучасні теорії будови основних класів ВМС та їх багато компонентних полімерних систем . Концентровані розчини, гелі, колоїдні дисперсії полімерів та пластифіковані композиції основних класів високомолекулярних сполук.

**План:**

- Властивості отримання та властивості основних класів ВМС: поліетилен, поліпропілен, полістирол, полівінілхлорид, полівінілацетат та інші види ВМС.
- Концентровані розчини, гелі, колоїдні дисперсії полімерів поліакрилонітрилу та синтетичних каучуків. Механічні властивості гелів і їх структурна інтерпретація. Колоїдні дисперсії полімерів. Структура і основні фізичні властивості полімерних тіл.
- Пластифікація полівінілхлориду та полівініліденхлориду.
- Поліелектроліти водо дисперсних ВМС-амінопласти та поліефіри. Йонообмінні смоли.Епоксиди.

**Зміст лекції**

Хімія і технологія полімерів на сучасному етапі розвитку науки і техніки є однією з найбільших їх галузей. Це пов'язано з тим, що сьогодні полімери широко ввійшли в життя людини, а хіміки навчились синтезувати високомолекулярні сполуки (ВМС) з наперед заданими властивостями (полімерні композиційні матеріали, лаки і фарби, синтетичні волокна тощо).

**РОЗДІЛ 10. Основні класи та представники ВМС .Властивості та синтез найважливіших синтетичних полімерів**

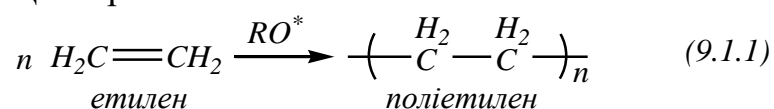
**10.1. Поліетилен (ПЕ )**

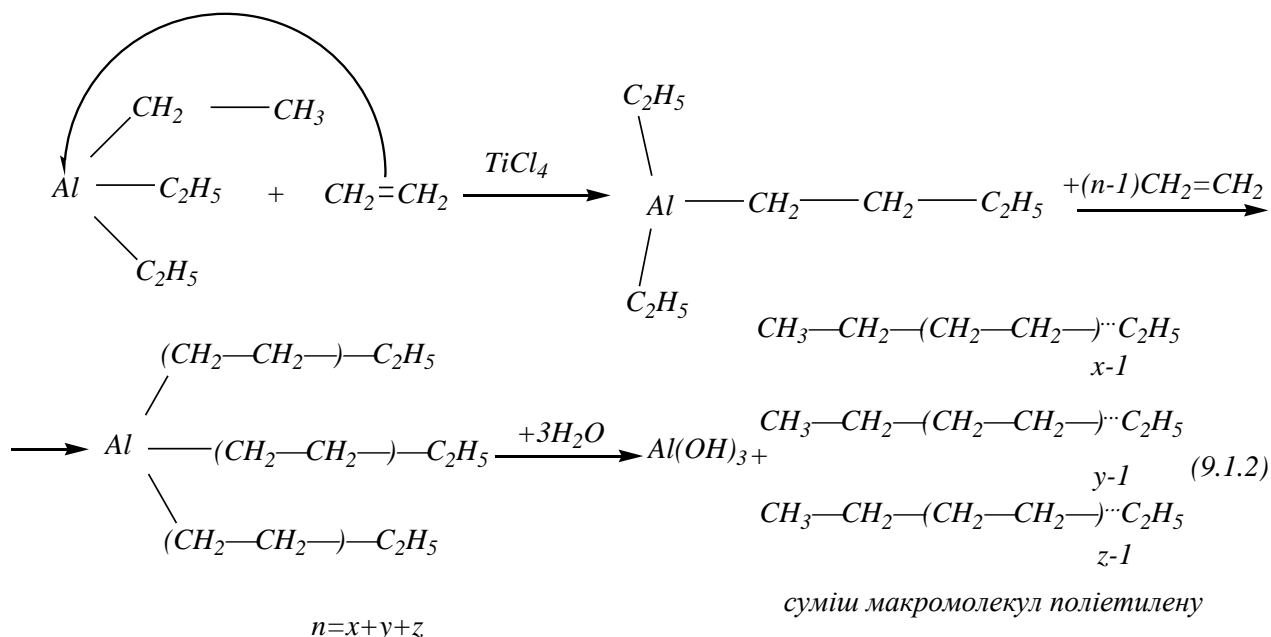
Залежно від умов полімеризації розрізняють три види ПЕ:

ПЕ високого тиску.  $p=1500$  атм,  $t=180$  °С. Ініціатором полімеризації, як правило, служить  $O_2$ . Заміна його на пероксиди зменшує температуру на  $40...50$  °С.

ПЕ середнього тиску. Полімеризація проходить у гетерогенному середовищі (каталізатори – комплекси Циглера–Нагта) або в розчиннику за тиску  $35-40$  атм і  $125-150$ °С, каталізатор – оксид хрому (або алюмінію чи кремнію).

ПЕ низького тиску. Полімеризація в середовищі органічного розчинника за тиску не більше  $5$  атм і температурі не більше  $80$ °С. Каталізатори – комплекси Циглера–Нагта.





Незважаючи на те, що різні види ПЕ отримують з одного й того ж мономера етилену, вони являють собою різні молекули.

Таблиця 9.1.

## Характеристики поліетилену

Властивості	ПЕ		
	Високого тиску	Низького тиску	Середнього тиску
Кількість $\text{CH}_3$ -груп на 1000 атомів С	21,6	5,0	1,5
Кристалічність, %	55	85	90
Густина, $\text{г/см}^3$	0,91–0,92	0,94–0,95	0,95–0,97
Температура плавлення, $^{\circ}\text{C}$	105–108	120–125	127–130
Твердість за Брінелем, $\text{кг/см}^2$	1,4–2,5	4,5–5,8	5,6–6,5
Напруженість у разі розриву, $\text{кг/см}^2$	120–160	220–320	250–400

Найбільш розгалужений – ПЕВТ. ПЕСТ – практично лінійний полімер, а ПЕНТ (табл. 9.1) займає проміжне положення. Ця різниця в будові відображається на фізико-механічних властивостях. ПЕВТ – м'який еластичний матеріал, а ПЕНТ і ПЕСТ – жорсткі продукти.

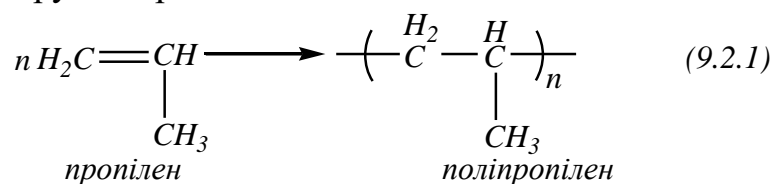
Усі ПЕ мають високу морозостійкість (низька температура крихкості) і можуть експлуатуватись за температури до  $-70^{\circ}\text{C}$ . ПЕ стійкі до багатьох агресивних середовищ. Без нагрівання вони не розчиняються в органічних розчинниках, за  $70$ – $80^{\circ}\text{C}$  розчиняються в бензолі, толуолі, ксилолі, ЧХВ, хлорбензолі і т.д. ПЕ являють собою воскоподібні матеріали, що випускають у вигляді гранул. Переробляються методами лиття під тиском, екструзії, видуванням.

Застосування: ізоляційні оболонки електродротів, найбільше – плівки для упаковки й тара, каністри, пляшки, бочки – лиття під тиском із видуванням, газові, водопровідні труби. ПЕ добре зварюється. Пропускаючи струмінь стисненого повітря зі зваженими частинками ПЕ через ацетиленове полум'я й направляючи цей струмінь на металічні вироби, можна покрити їх тонким шаром ПЕ (метод

газополум'яного напilenня). До недоліків належить швидке старіння під дією ультрафіолетового випромінювання. Проти цього застосовують стабілізуючі добавки, стабілізатори: феноли, аміни і т.д.[3].

## 10.2. Поліпропілен (ПП)

Полімеризацію пропілену проводять як і для ПЕ низького тиску. Одержують ізотактичний полімер. Коли ізотактичний ПП легко кристалізується й має температуру плавлення 175°C, атактичний – аморфний і нагадує невулканізований каучук. Підбираючи каталізатор, можна змінювати стереорегулярність і властивості полімеру в широких межах.

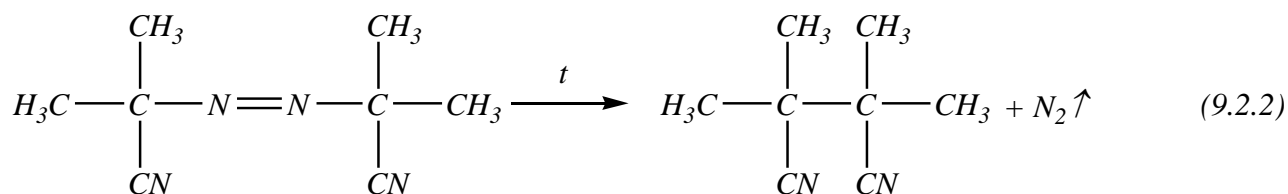


Кристалічний ПП є найбільш легким з усіх відомих жорстких полімерів ( $d \sim 0,9 \text{ г/см}^3$ ) і вирізняється високою міцністю в разі розриву, жорсткістю, твердістю. За міцністю на розрив ПП перевищує ПЕ, але поступається йому за морозостійкістю ( $t^\circ$  крихкості від  $-5^\circ\text{C}$  до  $-15^\circ\text{C}$ ). У ПП хороші діелектричні властивості й краща хімічна стійкість за високої температури. Методи переробки такі ж, як і в ПЕ. Застосування: труби для гарячих рідин і газів, прозорі плівки з низькою паро- й газопроникністю, пляшки, флакони і ємності для хімічної промисловості. Поліпропіленові волокна – килимові покриття. Співполімери ПЕ і ПП – новий тип еластомеру (СКЕП), що відрізняється від звичайного каучуку підвищеною хімічною стійкістю, опором до старіння.

## 10.3. Полістирол (ПСт)

Полімеризацію стиролу в промисловості проводять у присутності ініціатора радикального типу блочним, емульсійним або суспензійним методом. ММ технічного ПС коливається від 50 до 300 тисяч. Будова – приєднання “голова–хвіст”. ПСт – безбарвна склоподібна речовина, що пропускає до 90% випромінювання видимої частини спектра ( $d=1,05$ ). За  $250\text{--}300^\circ\text{C}$  розкладається з утворенням стиролу й деяких інших продуктів.

ПСт має високу стійкість до води, кислот, лугів. Розчинний в ароматичних вуглеводнях (бензол, толуол), складних ефірах (етилацетат, бутилацетат), ДХЕ, але нерозчинний у бензині й спирті. Хороші ізоляційні властивості застосовуються в радіоелектротехніці. Внаслідок високої текучості за високих температур його зручно переробляти методом лиття під тиском. Плівки – не міцні, тому видуванням не переробляються. Якщо попередньо змішати тонко дисперсний порошок ПС із пороутворювачем – динітрилом ізомасляної кислоти – і нагріти відпресовану заготовку до температури розм'якшення, можна отримати пінопласт. Можна спінювати за рахунок легколетких рідин (ізопентан), якими попередньо насичують суспензійний полімер. Пінопласт ПСт – виключно легкий ( $\sim$  у 50 разів легше води) водостійкий матеріал, достатньо міцний, з прекрасними тепло- й звукоізоляційними властивостями. Пінопласт ПСт застосовується в будівництві, холодильній техніці, машино- й суднобудівництві.



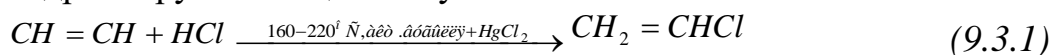
Співполімери стиролу з бутадієном – каучук СКС – має кращі механічні властивості, ніж полібутадієн. Широке застосування має ударостійкий полістирол – привитий співполімер, який виробляють шляхом полімеризації Ст у присутності 5-20 % каучуку (у блоці або суспензії). АБС-акрилонітрильні бутадієн-стирольні пластики одержують емульсійною полімеризацією стиролу й акрилонітрилу в присутності полібутадієну. Міцність на удар таких речовин набагато вища, ніж у чистого полістиролу.

#### 10.4. Полівінілхлорид (ПВХ) і полівініліденхлорид (ПВДХ)

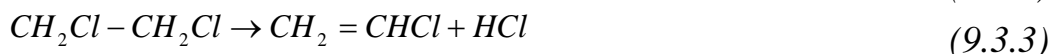
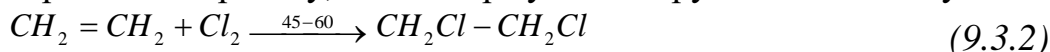
У техніці ПВХ, як правило, одержують полімеризацією в суспензії, емульсії й масі – класичними методами радикальної полімеризації. Ініціаторами виступають пероксиди. Одержаний у результаті полімеризації синтетичний латекс (емульсія) може бути безпосередньо використаний для просочування й обробки поверхні тканин, шкіри, паперу. Вихідною сировиною для одержання полівінілхлориду є вінілхлорид  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ . За кімнатної температури й амфотерному тиску являє собою безбарвний і з приємним ефірним запахом газ. Температура кипіння дорівнює  $-13,9^\circ\text{C}$ , температура замерзання  $-159,7^\circ\text{C}$ . Густина рідкого вінілхлориду  $d=0,9730$ , показник заломлення для рідкої речовини  $n=1,38$ , молекулярна маса – 62,5 [26].

Вінілхлорид розчинний у звичайних органічних розчинниках: етиловому й метиловому спиртах, дихлоретані, трихлоретані, хлороформі, керосині, соляровому маслі, диетиловому (сірчаному) ефірі, діоксані, бензені, толуолі, ацетоні. Розчинний у воді й соляній кислоті. Мономер може бути стабілізований гідрохіноном і п-третбутилпірокатехіном: 0,005% концентрація останнього достатня для стабілізації вінілхлориду, призначеного для зберігання чи перевезення. Основною сировиною для виробництва ПВХ є вінілхлорид (ВХ).[16]

Сьогодні ВХ одержують: гідрохлоруванням ацетилену; піролізом дихлоретану; високотемпературним хлоруванням; оксихлоруванням етилену. Найчастіше застосовують другий і третій методи, через наявність дешевого етилену. Гідрохлорування ацетилену:



Піроліздихлоретану, який одержують хлоруванням етилену:



Високотемпературне хлорування етилену:



Оксихлорування етилену:

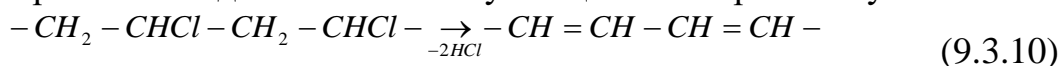


### 10.4.1 Властивості та застосування жорсткого ПВХ

Полівінілхлорид є аморфним термопластичним полімером зі слабкою регулярністю. Він має значну полідисперсність: ступінь полімеризації його фракцій коливається в межах 100–2500. Молекулярна маса промислових марок складає 40000 – 150000.

ПВХ розчиняється у хлорованих вуглеводнях, суміші ацетону з бензолом, діоксані, циклогексаноні, метилетилкетоні та ін. Розчинність полімеру зменшується з підвищенням молекулярної маси.

Під час нагрівання вище 140°C починається розклад ПВХ, який супроводжується виділенням хлористого водню, що затрудняє його переробку, так як температура текучості полімеру рівна 150-160°C. Переробка ПВХ відбувається за температури 140-180°C. Розклад полімеру супроводжується зміною кольору (від жовтого до коричневого) та погіршенням розчинності. ПВХ змінюється також під дією світла (“старіє”). Причиною зміни кольору ПВХ варто вважати появу спряжених подвійних зв’язків у ланцюгах макромолекул:



Фізико-механічні властивості ПВХ у результаті деструкції погіршується: збільшується крихкість, зменшується відносне видовження під час розриву. Термостабільність ПВХ вдається підвищити, якщо ввести в нього спеціальні речовини – стабілізатори, які можуть на окремий час сповільнити чи попередити розклад полімеру.

Всі стабілізатори за їх дією можна розділити на чотири групи. До першої відносять речовини, які адсорбують хлористий водень, що виділяється, і таким чином попереджують його каталітичну дію. Друга група включає нейтралізуючі речовини, які вступають у хімічну взаємодію з хлористим воднем, що виділився, а третя та четверта групи складаються з речовин, які попереджують дію кисню та ультрафіолетового світла на ПВХ. Найбільш важливі неорганічні та металоорганічні речовини, що є термостабілізаторами та попереджують розпад ПВХ в умовах переробки за підвищених температур. Вони також сприяють більш тривалому зберіганню властивостей матеріалу під час експлуатації виробів. З неорганічних стабілізаторів найбільш відомі фосфіт свинцю, карбонат свинцю, основний карбонат свинцю, свинцевий глет, свинцевий сурик, карбонат натрію, силікат натрію та силікат свинцю, фосфати натрію. До металоорганічних сполук, які використовують в якості стабілізаторів-акцепторів хлористого водню, належать металічні мила (солі жирних кислот): кальцієві, стронцієві, магнієві, цинкові, свинцеві, кадмієві та барієві.

Органічні стабілізатори включають меламін, виробничі карбаміду та тіокарбаміду, епоксіполуки та ін. Ефективність стабілізаторів залежить від їх дисперсності (чим більша активна поверхня, тим сильніша стабілізуюча дія), від ретельності розподілу в масі полімеру та від присутності в композиції інших елементів. Досвід застосування різних стабілізаторів показав, що один якийсь стабілізатор не може бути економічно- та технічно вигідний для всіх випадків переробки полімеру та експлуатації виробів. Тому застосовується суміш різних стабілізаторів. Так, термостабілізатори, як правило, суміщають зі світлостабілізаторами (метил-, феніл-, чи β-бутоксіетилсаліцилатом), які

поглинають ультрафіолетові промені. Підвищенню світлостійкості ПВХ сприяють також оловоорганічні сполуки (дибутилдилаурат олова, дибутилмалеїнат олова та ін.).

Вініпласт має високу хімічну стійкість до дії кислот, лугів, бензину, масел, спиртів. Він виступає антикорозійним матеріалом у інтервалі температур від 0 до 60 °С, має добрі діелектричні властивості, легко піддається різній механічній обробці (формуванню, зварюванню). Недоліки вініпласту – низькі термостабільність та морозостійкість. Під час довшої експлуатації (особливо за зміни температури) відбувається погіршення механічних властивостей вініпласту. Для їх покращення ПВХ суміщають з каучуком, хлорованими поліолефінами, АВС-співполімерами та ін. Ударна в'язкість таких матеріалів підвищується в 10 разів.

Вініпласт використовують для виготовлення різних апаратів, з'єднуючих муфт, клапанів, труб та фасованих частин до них, вентилів, корпусів оглядових ліхтарів, вентиляційних повітропроводів, вентиляторів, теплообмінної апаратури, деталей хімічної апаратури, лабораторних приладів та інших виробів. Плівковий вініпласт застосовують для упакування ліків і харчових продуктів, для виготовлення обкладинок книг та папок, в якості діелектричних покриттів і ізоляції [16].

#### **10.4.2. Властивості та застосування пластифікованого ПВХ**

Властивості ПВХ можна змінювати в широких межах шляхом введення пластифікатора, різних добавок, а також у результаті хімічної модифікації. ПВХ суміщається з рядом полімерних пластифікаторів: насиченими поліефірними смолами, акрилонітрильними каучуками, епоксидними та фенолоформальдегідними смолами. Продукти суміщення ПВХ з фенолоформальдегідними смолами мають назву фенолітів.

Особливо важливе значення для переробки та застосування ПВХ має його сумісність з низькомолекулярними пластифікаторами, які надають матеріалу гнучкість, понижують крихкість за низьких температур, полегшують умови переробки та збільшують строк служби виробів.

За сумісництвом з ПВХ пластифікатори поділяють на три групи. Пластифікатори першої групи (“істинні пластифікатори”) включають речовини, які практично повністю суміщаються з полімером: диоктилфталат, ди(2-етилгексил)фталат, дибутилфталат, диізооктилфталат, дикаприлфталат, динонілфталат, тритолілфосфат, трисілілфосфат. Пластифікатори другої групи гірше суміщаються з ПВХ, але вони надають йому деяких специфічних властивостей (стійкість до дії низьких температур), та зазвичай використовуються спільно з пластифікаторами першої групи. До них належать такі пластифікатори: поліпропіленадипінат, поліпропілен-себацінат, дибутиладипінат, дибутилсебацінат, діізобутилсебацінат, діізооктилсебацінат, триоктилфосфат. Пластифікатори третьої групи – “модифікатори” (хлоровані воски та висококиплячі ароматичні фракції нафти) не суміщаються з ПВХ. Вони вводяться в полімер лише в присутності “істинних” пластифікаторів.

Надійність пластифікатора визначається його здатністю протягом довгого часу утримуватися в полімері. Він може виділятися в результаті випаровування,

міграції, екстрагування розчинниками, коли кількість введеного пластифікатора перевищує границю сумісності. Вищі фталати та фосфати в сумісності з більшістю пластифікаторів другої групи достатньо стійкі.

Пластифікований ПВХ має високі електроізоляційні властивості, володіє атмосферостійкістю, вологонепроникністю, бензо- та маслостійкістю, негорючістю та доброю еластичністю. Фізико-механічні та діелектричні властивості пластикату можна змінювати в широких межах залежно від складу пластифікаторів та наповнювачів, а також від молекулярної маси вихідного полімеру. Великий вплив на властивості плівок має температура: за пониження температури вони стають жорсткими та крихкими.

Пластикат використовують у багатьох галузях промисловості в якості пакувального матеріалу, для виготовлення взуття, плащів, клейонок, манжетів-прокладок, для захисту від корозії металічних та бетонних ємностей, різного інструменту, для ізоляції проводів. Плівковий пластикат застосовують також для виготовлення засобів індивідуального захисту під час роботи з радіоактивними речовинами. Водостійкий листовий пластикат застосовують для гідроізоляції будівельних споруд. Кабельний пластикат служить для безпосередньої ізоляції проводів і кабелів та у вигляді захисних оболонок уже ізольованого кабелю. Трубки приймаються для транспортування води, масел, повітря, газів за температур від – 10 до 60 °С, а також для ізоляції проводів.

Пластифікований ПВХ використовують для виготовлення штучної шкіри (оббивної, взуттєвої, одяжної), яку одержують шляхом нанесення паст на бавовняні тканини за допомогою спеціальних машин (шпредінг-машин). Пасту готують змішуванням 100 частин (мас) емульсійного ПВХ, 50 частин (мас) пластифікатора та пігментів. В якості пластифікаторів застосовують дибутилфталат, суміші дибутилфталату з дибутиладипінатом та ін.

У суміш з Z-подібною мішалкою загрузають ПВХ, пластифікатор і пігмент, який просіюють на ситі та добре розтирають у терці для фарб. Масу перемішують 40-60хв за температури 40-50°C і двічі пропускають через вертикальну тривалкову фарботерку для одержання однорідної в'язкої пасту. Тканину подають на шпредінг-машину, де вона розгладжується, і на неї наноситься шар пасту товщиною 0,35-0,60 мм.

Після виходу з термокамери на гарячий шар ПВХ наносять малюнок шляхом тиснення гладким притискним і гравірованим валками. Готовий матеріал на намотувальній машині змотується в рулони по 50 – 55 мм. Такий матеріал стійкий до температурних дій у межах від –35 до 70 °С, до дії води, гасу, бензину та масла. Поверхнева густина штучної шкіри складає 400-1000 г/м<sup>2</sup>, а міцність (під час розтягу смужки 20×100 мм) 1-3,6 МПа. Використовується штучна шкіра в якості оббивного матеріалу (сидіння в автобусах, легкових автомобілях, тролейбусах, електропоїздах тощо), для виготовлення галантерейних товарів (чемоданів, портфелів, сумок), взуття та інших виробів.

Полівінілхлоридні пасту використовуються у виробництві порожнистих виробів (іграшок, м'ячів) та деяких типів пінопластів.

Пластифікований ПВХ, який містить наповнювачі та пігменти, широко використовується для виготовлення лінолеуму, плитки, профільних виробів. Лінолеум – листовий матеріал шириною 1000 – 2000 мм та товщиною 1,2 – 5 мм.

Він може бути розрізаний на плитки різних розмірів чи зварений у килими. Його роблять одно- чи багатоколірним, з гладкою, рифленою або тисненою лицевою поверхнею. За структурою лінолеум виготовляють як без підоснови, так і на підоснові (тканинній або повстяній).

Полівінілхлоридний лінолеум, плитки і килими для покриття підлог виготовляють трьома способами: промазуванням, вальцево-каландрованим і екструзійним. Залежно від способу, що застосовують, змінюють і рецептуру композицій. Звичайно на 30 – 65 частин (мас) ПВХ беруть 13-18 частин (мас) пластифікатора (диоктилфталату чи дибутилфталату) та 15-50 частин (мас) наповнювачів (тальку, крейди, вапняку, азбесту) та інших добавок (барвників, пігментів, стаб.)

Найпростіший, найдешевший і найстаріший спосіб – промазування. Зараз операції змішування компонентів, нанесення пасти, термічної обробки та каландрування механізовані та автоматизовані. Виробництво сучасної потокової лінії складає 10 – 12 м/хв., тобто 1 млн.м<sup>2</sup> лінолеуму в рік. Вальцево-каландрований спосіб дозволив підняти виробництво до 18 м/хв стрічки лінолеуму з одного каландра, але він енергоємний внаслідок використання складного та дорогого обладнання (роторні змішувачі, чотирьохвалкові каландри та ін.). Для виготовлення багатошарового та тепло-звукоізоляційного лінолеуму необхідно встановлювати додаткові пристрої для дублювання плівок і приклеювання полівінілхлоридної плівки до повстяної основи.

Екструзійний метод виробництва рулонного лінолеуму базується на безперервному видавлюванні (екструзії) композиції у вигляді плівки зі швидкістю 1-2 м/хв. Цей метод застосовується для одержання двошарового лінолеуму шляхом подачі композицій для верхнього та нижнього шару двома екструдерами через загальну головку. [17]

## **9.5. Політетрафторетилен (тефлон, фторопласт-4)**

Полімери та співполімери фторованих ненасичених вуглеводнів (фторопласти, фторлони) належать до малотонажних продуктів, але завдяки своїм унікальним властивостям вони є виключно цінним матеріалом для багатьох галузей техніки. Фторопласти застосовують там, де потрібен комплекс позитивних властивостей: високі термостійкість, морозостійкість, хімічна стійкість та атмосферостійкість, прекрасні діелектричні властивості в широкому інтервалі температур та ін.

Світове виробництво фторопластів складає приблизно 18 тис.т, причому 90 % загального споживання припадає на політетрафторетилен (ПТФЕ). З інших фторопластів найбільше значення мають співполімери тетрафторетилену з гексафторпропіленом (ГФП), вініліденфторидом (ВДФ) та етиленом, полівініліденфторид (ПВДФ), полівінілфторид (ПВФ) та політрифторхлоретилен.

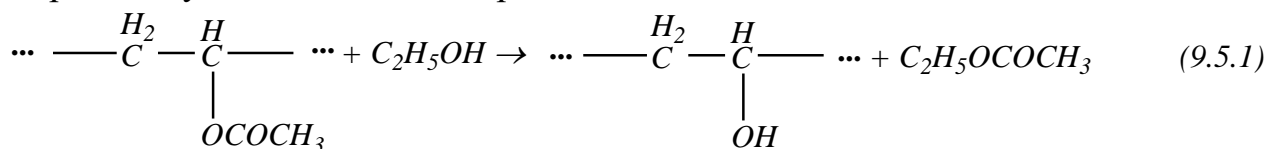
ПТФЕ володіє найширшим діапазоном робочих температур: від –273 до 250°C. Галузі застосування: машинобудування (підшипники ковзання, поршневі кільця, транспортні стрічки та ін.), радіо- та електротехніка (теплостійка та морозостійка електроізоляція), хімічна промисловість (ущільнення, трубопровідна арматура, насоси, мембрани), ядерна техніка, авіабудування, космічна техніка та ін.



Серед співполімерів фторованих ненасичених вуглеводнів містяться каучуки, які витримують температуру до 200°C та володіють атмосферостійкістю, хімічною стійкістю, стійкістю до дії мікроорганізмів, негорючістю та здатністю до переробки прийнятими для каучуків методами. Співполімери застосовуються для виготовлення труб та шлангів, мембран, ущільнень, вогнезахисного одягу, електроізоляції. Фторопласти через підвищену ціну мономерів і необхідність старанної їх очистки від кисню, який призводить до вибухонебезпечного процесу розкладу, а також через складність проведення технологічного процесу (підвищений тиск, значне виділення тепла під час полімеризації мономерів) менш доступні, ніж інші полімери.

### 10.6. Полівінілацетат (ПВА) і акрилати

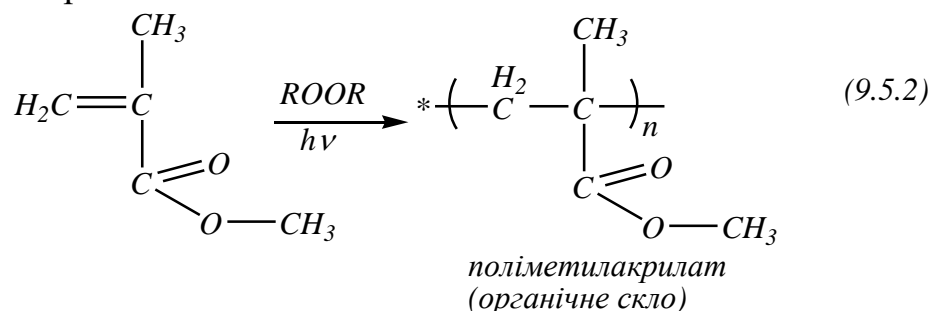
Полівінілацетат і акрилати одержують радикальною полімеризацією в розчині або в емульсії. У розчині одержують лаки, клеї; в емульсії – вододисперсні клеї ПВА й основу водоемульсійних фарб. Багато ПВА переробляється лужним гідролізом у полівініловий спирт:



ПВА – прозорий безбарвний матеріал, що трохи набухає у воді, руйнується сильними кислотами й лугами.

Акрилати – полімери й співполімери акрилової й метакрилової кислоти та їх ефірів. Полімеризацію проводять у присутності пероксиду бензоїлу блочним, емульсійним або суспензійним методом. Для виробництва органічного скла з метилметакрилату розчин пероксиду бензоїлу в мономері, що містить 5–15% пластифікатора для зменшення крихкості, перемішують за температури 70°C до утворення в'язкого форполімеру. Форполімер потім заливають у форми й нагрівають до затвердіння.

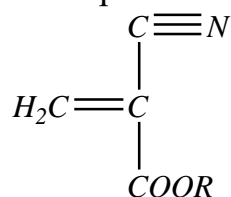
Емульсійна полімеризація акрилатів і метакрилатів проводиться в присутності водорозчинних пероксидів і, як правило, не потребує емульгаторів. Залежно від природи спиртового залишку ефіру й замісника при  $\alpha$ -вуглецевому атомі, полімери можуть бути м'якими й еластичними (полібутилметакрилат, поліетилакрилат), температура склування поліакрилатів зменшується зі збільшенням спиртового залишку. У поліакрилатів вона нижча, ніж у поліметилметакрилатів.



М'які полімери з низькою температурою склування використовують у виробництві морозостійких виробів, жорсткі – як прозорий конструкційний матеріал. Типові розчинники поліакрилатів – ароматичні вуглеводні, складні ефіри

й хлорпохідні. Прозорість поліакрилатів значно більша, ніж у силікатного скла, особливо в УФ ділянці, а поверхнева твердість менша – легше дряпаються. Поліметилметакрилат завдяки низькій густині ( $d = 1,18 \text{ г/см}^3$ ) легкості формування й малій крихкості (міцність до удару практично постійна в межах від  $-180$  до  $+60^\circ\text{C}$ ) широко застосовується в літакобудуванні, а також для виготовлення оптичних систем, запобіжного скла приладів, продуктів побуту.

М'які матеріали на основі емульсійних полімерів бутилметакрилату, етил-, пропіл-, бутилакрилатів не потребують пластифікаторів і придатні для виробництва гнучких шлангів, трубок тощо. Синтетичні поліакрилові латекси служать для просочування тканин, дерева, обробки шкіри й виробництва її замінників. На основі полімерів ціаноакрилових ефірів



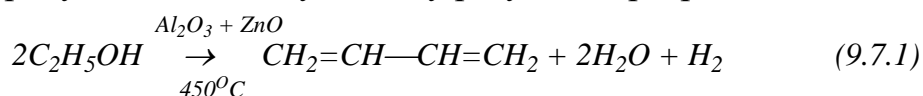
одержують клеї, які моментально на холоді склеюють кістки, живі тканини і т.д. ("Ціакрин"). Великою перевагою є їх здатність поступово розсмоктуватись в організмі внаслідок гідролізу полімеру. У промисловості випускається близько 30 марок нітрільних каучуків СКН, що являють собою співполімери бутадієну й МАК, бутадієну й стиролу з МАК. Характерною особливістю каучуків СКН є їх висока масло- й бензостійкість, опірність до стирання й теплостійкість, що поступається тільки кремнійорганічним каучукам.

### 10.7. Поліакрилонітрил і його похідні

Поліакрилонітрил – синтетичне волокно нітрон, що відрізняється високою світлостійкістю, еластичністю, малою теплопровідністю й зовнішньою подібністю до вовни. Використовується в чистому вигляді або в суміші з вовною для виробництва тканин, трикотажу, штучного хутра. Виробляють також синтетичні волокна на основі співполімерів НАК із ВХ, ВА та ін. Водні розчини поліакриламідую використовують як коагулянти в добуванні цінних речовин та очищення промислових вод, як структуризатор ґрунтів.

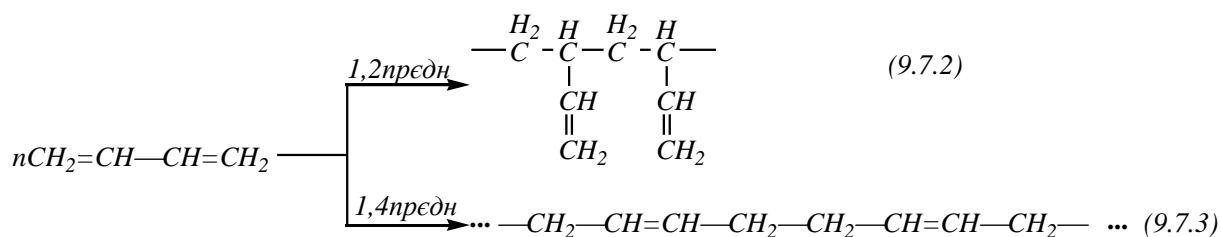
### 10.8. Полімери бутадієну і його похідних

Уперше в промисловому масштабі полімери бутадієну були одержані 1930 року в колишньому СРСР у результаті розробок С.В.Лебедева.



У промисловості полімери бутадієну одержують методом емульсійної полімеризації. Для ініціювання застосовують окисно-відновні системи, що дозволяють вести полімеризацію за  $-20^\circ\text{C}$ . Низька температура сприяє утворенню полімерів більш регулярної будови з хорошою розривною міцністю, високою еластичністю.

Для одержання високорегулярного поліізопрену проводять полімеризацію в розчині (петролейний ефір) у присутності металічного літію або каталізатора Циглера–Нагта.



Співполімери бутадієну й стиролу (СКС) є каучуками. У сполученні з наповнювачами й пластифікаторами вони застосовуються здебільшого для гумових виробів.

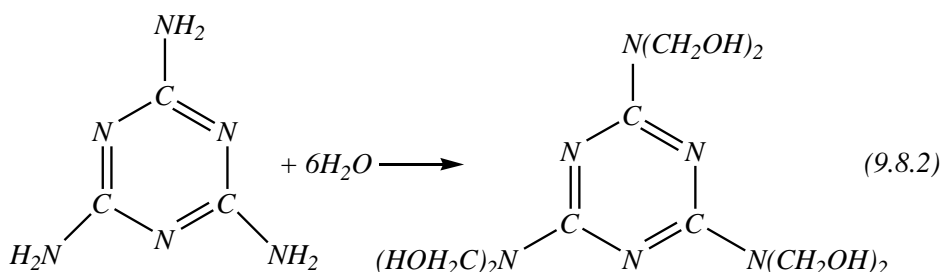
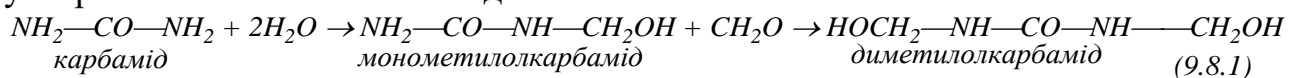
Нітрильні каучуки (НАК) – (18–40%) використовують для виробництва бензо- і малостійких рукавів, прокладок, транспортних стрічок.

Хлоропренові каучуки – співполімери хлоропрену або його сумішей зі стиролом, ізопреном, акрилонітрилом або іншими мономерами. ХП каучуки стійкі до масел, температури, стирання, негорючі й газонепроникні, стійкі до кисню й озону, світла, кислот і лугів. Клеї на основі ХП каучуків широко застосовуються для виробництва взуття.

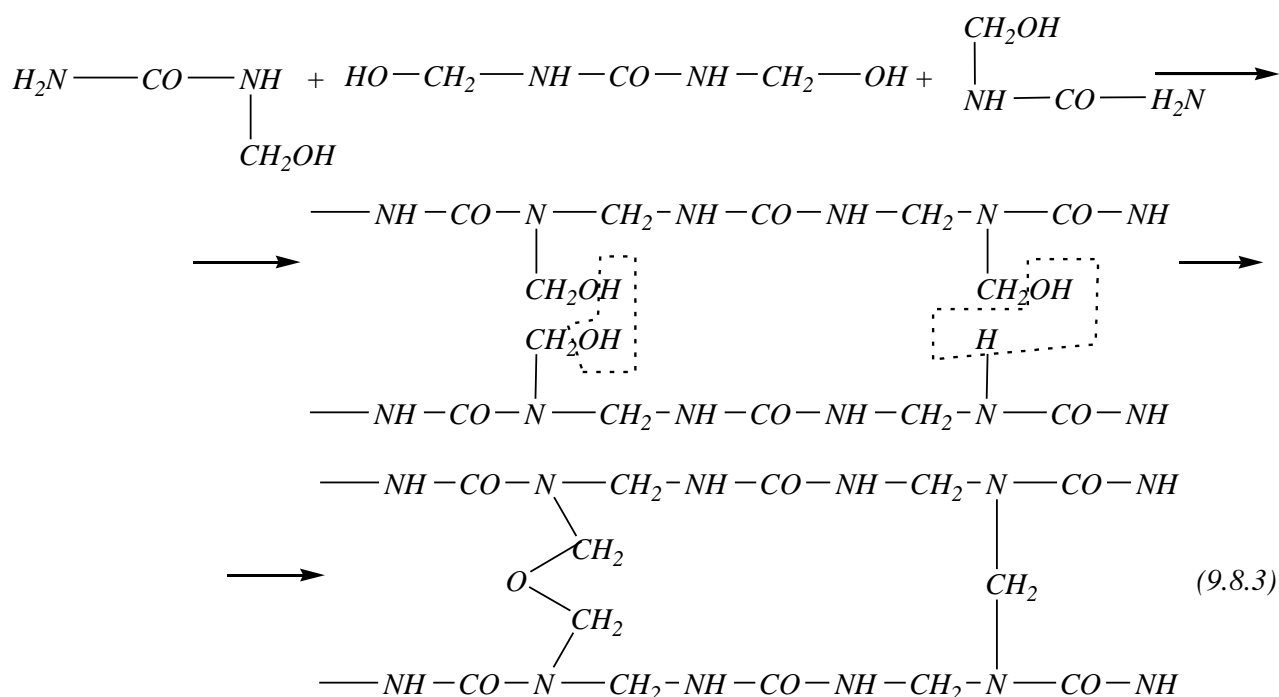
Широке застосування мають співполімери дієнів. Співполімери дієнів з метакриловою кислотою вулканізуються за допомогою оксидів і гідроксидів металів. Вони мають хорошу адгезію до тканин та інших матеріалів. Латекси використовують для просочування шинного корду і у виробництві шкірзамінників. Синтетичні латекси дієнів і співполімерів застосовують безпосередньо без виділення полімеру для виробництва рукавиць методом занурення, для просочування різних матеріалів: прогумованих тканин (брзентів, тентів), водостійкого паперу, виготовлення мікропористих матеріалів (підошви, губки, м'які піноматеріали).

## 10.9. Амінопласти

Технічне значення мають сечовино-формальдегідні (карбамідні) і меламіно-формальдегідні полімери. Реакція поліконденсації ведеться, як правило, у кислому середовищі. [25]. Спочатку в результаті взаємодії альдегіду з  $\text{NH}_2$ -групами утворюються метилольні похідні:



У подальшому процес поліконденсації протікає за рахунок реакції метилольних груп між собою або з атомом водню біля азоту й призводить до утворення полімерів, які потім переходять у тривимірні:



На перших етапах реакції формаліну з карбамідом або меламіном утворюються в'язкі сиропи, що являють собою водні розчини початкових продуктів поліконденсації. Просочуючи папір, тканину або інші матеріали цими сиропами й пресуючи їх у пакети за температури, одержують листи (текстоліти). Основна маса амінопластів використовується для просочування дерев'яної стружки й виробництва ДСП, ДВП і фанери.

Оскільки пінопласти на основі карбамідо-формальдегідних смол негорючі, їх використовують як тепло- й звукоізоляційні матеріали. Меламіно-формальдегідні смоли на відміну від КФС мають стійкість до води. Для покращення властивостей КФС, які можна використовувати для одержання ДСП з низькою емісією формальдегіду, уперше досліджено постадійне внесення карбаміду в нестабілізовану реакційноздатну смолу паралельно з добавкою в різних кількостях аеросилу А-175 – діоксиду кремнію на стадії поліконденсації технологічного процесу синтезу КФС. Це дає можливість отримати КФС із залишковим вмістом формальдегіду 0,027%, що у 2 рази менше ніж у смолі КФ-МТ-15.

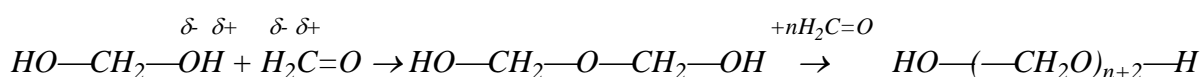
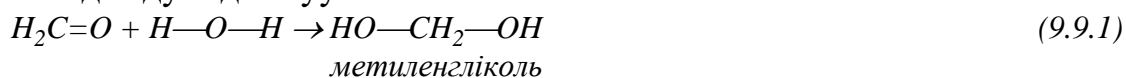
Знайдено оптимальні технологічні параметри для розробки малотоннажної технології одержання періодичним методом у дві стадії зі зміною мольного співвідношення компонентів низькотоксичної карбамідоформальдегідної смоли на основі карбаміду й висококонцентрованого форконденсату із вмістом за масою вільного формальдегіду не більше 0,1–0,15% [22].

Набуло подальшого розвитку дослідження модифікації КФС одноатомними насиченими спиртами й діоктилфталатом у невеликій кількості (4 %) для одержання недорогих, стабільних під час зберігання КФС, сумісних як із водними системами, так і з органічними компонентами, і найбільш вдалим модифікаторами КФС на стадії поліконденсації технологічного процесу одержання КФС вибрано ізопропіловий спирт, бутанол і діоктилфталат. Їх рекомендовано для синтезу модифікованих КФС, які використовують у лакофарбній і паперовій промисловості [23].

### 10.11. Поліефірні полімери

До простих поліефірів належать сполуки, що містять у основному ланцюгу простий ефірний зв'язок. Найбільш важливими представниками цього класу полімерів є поліформальдегіди, що володіють цінним комплексом властивостей. Особливо важливими властивостями поліформальдегіду є його висока стійкість до дії циклічних навантажень і висока молекулярна міцність, незмінність властивостей у випадку значних коливань вологості й температури, а також стабільність розмірів готових виробів. Усі ці якості забезпечили застосування поліформальдегіду для виготовлення литтєвих виробів, перш за все для автомобільної промисловості, приладобудування, електроніки й засобів зв'язку. Прості поліефіри та їх співполімери характеризуються доброю розчинністю, адгезією, еластичністю. Їх використовують як початкові продукти для отримання поліуретанів, а також як цінні поверхнево-активні речовини.

Продукти полімеризації формальдегіду відомі давно. Ще в ХІХ ст. вони були отримані А.М.Бутлеровим методом поступового концентрування водних розчинів формальдегіду під вакуумом.



Технічне значення полімери формальдегіду одержали лише в середині 50-х років ХХ ст., коли були створені високопродуктивні процеси виробництва високомолекулярного поліформальдегіду (молекулярна маса більше 150000). Пізніше були розроблені методи співполімеризації формальдегіду з діоксаном, а також синтез полімеру з його тримеру – триоксану. До цього ж часу належить розробка технології отримання пентапласту й полімерних оксидів олефінів.

Формальдегід – безбарвний газ, з різким дратівливим запахом, темп. пл. -118°C, темп. кип. -19,2°C, добре розчиняється у воді, спиртах, помірно розчиняється в бензолі, ефірі, хлороформі. Формальдегід мимоволі полімеризується під час зберігання; сліди вологи, кислот, спиртів та інших полярних сполук прискорюють цей процес. Ретельно очищений від цих домішок рідкий формальдегід або його розчин вдається зберігати за температури -80°C протягом декількох днів. Тому формальдегід зазвичай використовують у вигляді водного розчину – формаліну.

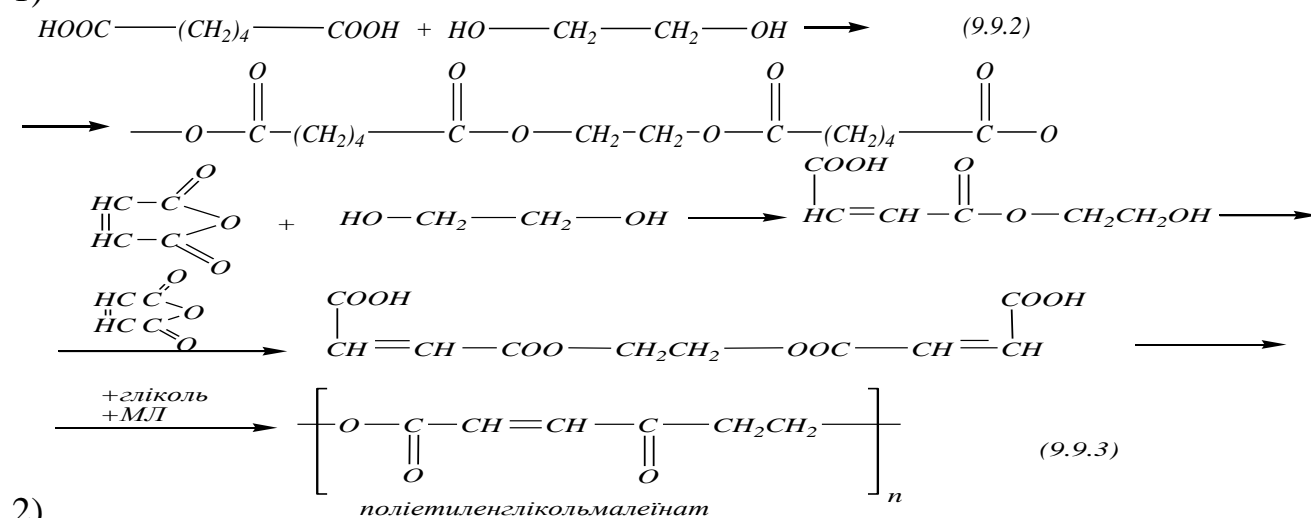
У даний час у світовій промисловості випускають поліформальдегід трьох типів: гомополімер з блокованими ацетатними кінцевими групами, співполімери тріоксану або формальдегіду зі сполуками, що містять С – С-зв'язки. Гомополімер характеризується вищим ступенем кристалічності, великою жорсткістю, твердістю й теплостійкістю; його широко застосовують у машино- й приладобудуванні. Співполімери мають меншу (на 10–15%) жорсткість і твердість з більшою хімічною стійкістю. Загальна назва цього типу продуктів – “ацетальні смоли”. Ацетальні смоли виробляють у Англії, США, Японії, Італії, Франції та інших країнах. Їх виробництво 1972 року склало близько 120 000 т. З усіх термопластів ацетальні смоли характеризуються найбільшою жорсткістю й опором до ослаблювальних навантажень; вони стійкі до стирання й дії низьких температур (-40°C). Для ацетальних смол характерна також стабільність розмірів у разі навантаження й

добрі антифрикційні властивості. Ацетальні смоли володіють дуже високою стійкістю до дії розчинників і практично всіх нейтральних органічних речовин. Сильні мінеральні кислоти руйнують ацетальні смоли. Вологопоглинання ацетальних смол за кімнатної температури не перевищує 0,2%. Конструкції й деталі з них можна застосовувати за температур до 90–110 °С. Ацетальні смоли горючі й згоряють без залишку. Більше 90% поліформальдегіду використовують для заміни кольорових металів і сплавів в автомобілебудуванні (близько 21%), приладобудуванні (близько 20%), електроніці й засобах зв'язку (до 35%) та інших галузях промисловості.

Литтям з поліформальдегіду виготовляють втулки, зубчасті колеса, шестерні, пружини, рукоятки, корпуси приладів, деталі перемикачів, крани, масло- й бензопроводи, ролики, вентиля. В автомобільній промисловості з поліформальдегіду виготовляють деталі муфт зчеплення, карбюраторів, гальмівні системи, приладові щитки; у текстильній промисловості – шпулі, катушки, вали й інші вироби оснащення текстильних машин. У США у великому масштабі організовано виробництво волокна з поліформальдегіду з технічною метою.

Ненасичені полієфіри застосовують, головним чином, як зв'язуючі для виготовлення різного виду армованих пластиків. Як наповнювачі при цьому використовують скляне волокно, слядяну муку, α-целюлозу, каолін, мів, діоксид кремнію, бавовняну тканину, синтетичні матеріали та ін. Листові склопластики на основі ненасичених полієфірів застосовують для пристрою світлових ліхтарів, покриттів громадських і промислових будівель. Деякі ненасичені полієфіри застосовують як лаки, що наносять розпилюванням і поливом. Полієфірні лаки холодного й гарячого сушіння використовують, головним, чином для обробки меблів і корпусів радіоприймачів і телевізорів, а також у клейових композиціях як пластифікатори. Синтезуються поліконденсацією багатоосновних кислот або їх ангідридів з багатоатомними спиртами. Серед кислотних компонентів найбільше значення мають фталева кислота та її ангідрид, малеїновий ангідрид, терафталева, адипінова кислоти, серед спиртів – гліцерин, етиленгліколь та ін.

1)



2)

3) за функціональності більше 2 утворюються терморективні полімери-гліфталеві смоли, що твердіють на повітрі:



1. Залежно від умов полімеризації розрізняють три види поліетилену: ПЕ високого тиску.  $p=1500$  атм,  $t=180$  °С. ПЕ середнього тиску. Полімеризація проходить у гетерогенному середовищі (каталізатори – комплекси Циглера–Натта) ПЕ низького тиску
2. Полімеризацію пропілену проводять як і для ПЕ низького тиску. Одержують ізотактичний полімер. Коли ізотактичний ПП легко кристалізується й має температуру плавлення  $175^{\circ}\text{C}$ , атактичний – аморфний і нагадує невулканізований каучук.
3. Полістирол має високу стійкість до води, кислот, лугів. Розчинний в ароматичних вуглеводнях (бензол, толуол), складних ефірах (етилацетат, бутилацетат), ДХЕ, але нерозчинний у бензині й спирті. Хороші ізоляційні властивості застосовуються в радіоелектротехніці.
4. У техніці ПВХ, як правило, одержують полімеризацією в суспензії, емульсії й масі – класичними методами радикальної полімеризації. Ініціаторами виступають пероксиди. Полівінілхлорид є аморфним термопластичним полімером зі слабкою регулярністю. Він має значну полідисперсність: ступінь полімеризації його фракцій коливається в межах 100–2500. Молекулярна маса промислових марок складає 40000 – 150000.
5. Полімери та співполімери фторованих ненасичених вуглеводнів (фторопласти, фторлони) належать до малотонажних продуктів, але завдяки своїм унікальним властивостям вони є виключно цінним матеріалом для багатьох галузей техніки. Фторопласти застосовують там, де потрібен комплекс позитивних властивостей: високі термостійкість, морозостійкість, хімічна стійкість та атмосферостійкість, прекрасні діелектричні властивості в широкому інтервалі температур .
6. У промисловості полімери бутадієну одержують методом емульсійної полімеризації. Для ініціювання застосовують окисно-відновні системи, що дозволяють вести полімеризацію за  $-20^{\circ}\text{C}$ . Низька температура сприяє утворенню полімерів більш регулярної будови з хорошою розривною міцністю, високою еластичністю.
7. До простих поліефірів належать сполуки, що містять у основному ланцюгу простий ефірний зв'язок. Найбільш важливими представниками цього класу полімерів є поліформальдегіди, що володіють цінним комплексом властивостей.

#### Рекомендована література

##### Базова

1. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія і технологія ВМС, навчальний посібник, рекомендовано МОН України, Івано-Франківськ: Видав. «Плай» ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2010. –291 с., ISBN 966-640-164-9. II доповнене видання. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні, № 25394 від 20.08.2008р.
2. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів.– Л: Центр Європи, 2001.– 864 с.
3. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ:, 2013.– 599 с. вид-во. Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника.400 екз.
4. Стельмах Г.І., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних та практичних робіт з курсу «Хімія ВМС». МОН ДВНЗ



«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ 2019, 92 с.

5. Ю.П.Гетьманчук, М.М.Братичак. Хімія та технологія полімерів, підручник. — Львів.: Бескид Біт, 2006 – 496 с.
6. Ю.П. Гетьманчук, М.М.Братичак. Хімія високомолекулярних сполук, підручник. — Львів, Видав. у-ту «Львівівська політехніка», 2008 – 460 с.
7. Курта С.А. Наповнювачі-синтез властивості та використання. // Навчальний посібник. ISBN 947-966-640-337-0, вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. ім. В.Стефаника, м.Івано-Франківськ, 2012р.-296с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 52698 від 19.02.2013 р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
8. Хома М.І., Федорченко С.В. Карбамідо-і меламіноформальдегідні олігомери.//навчальний посібник. 2008 р. -156с. кафедра ОАХ, Вид. ВДВ .ПНУ,Івано-Франківськ.
9. Курта С.А. Хімія і технологія хлороорганічних сполук. Монографія. Видавництво “Плай” ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Підп. до друку 30.12.2008., опуб. 12.03.2009 р.,-262 с. тираж 300 шт., 76000, м. Івано-Франківськ, вул. С. Бандери 1, свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.

#### Допоміжна

10. Курта С.А. Будова речовини, навчально-методичний посібник, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника м.Івано-Франківськ-Калуш, 2007 р.,162 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.. № 25395,від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
11. Курта С.А. Взаимодействие хлористого винила с поверхностью дисперсных окислов. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. тех. наук. Львов, 1988. -22 с.
12. Курганський В.С. Кинетика синтеза и физико-химическое изучение пероксидных полимерных ПАВ на основе малеинового ангидрида. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. — Львов, 1984. -16с.
13. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.
14. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
15. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.( друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.
16. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського

### Завдання для самоконтролю

**Питання 1.** Поняття ВМС. Класифікація і номенклатура ВМС. Пластифікація полімерів. В'язкотекучий стан. Залежність температури текучості від молекулярної маси.

- Питання 2.** Класифікація полімерів залежно від походження, хімічного складу й будови ланок і основного ланцюга.
- Питання 3.** Синтетичні полімери. Полівінілхлорид і полівініліденхлорид.
- Питання 4.** Синтетичні полімери Поліакрилати. Поліорганосилоксани і силікони.
- Питання 5.** Карбамідо-формальдегідні і меламіно-формальдегідні смоли.
- Питання 6.** Поліолефіни. Повінілацетат і полівінілоаий спирт.
- Питання 7.** Полієфіри і поліаміди. Синтетичні каучуки.
- Питання 8.** Схема синтезу фталевий ангідрид  $\rightarrow$  гліфталеві смоли.
- Питання 9.** Синтезувати полівінілацетат з ацетилену.
- Питання 10.** Навести механізм ствердіння-зшивання карбамідо-формальдегідного олігомера.
- Питання 11.** Синтезувати фенолоформальдегідні смоли.